

65

2.5.11.11



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO SOBRE LA FABRICACION DE
POLIESTIRENO EXPANSIBLE Y SU APLICACION EN
LA INDUSTRIA ALIMENTICIA Y DE LA
CONSTRUCCION**

**TRABAJO ESCRITO 4a. OPCION DE
TITULACION VIA EDUCACION CONTINUA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MARTIN JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ**



MEXICO, D.F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1994



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

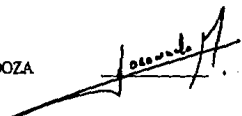
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

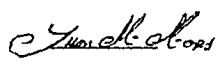
PRESIDENTE	PROF. JORGE TRINIDAD MARTINEZ MONTES
VOCAL	PROF. CLAUDIO ARMANDO AGUILAR MARTINEZ
SECRETARIO	PROF. LEON CARLOS CORONADO MENDOZA
1er. SUPLENTE	PROF. ERNESTO PEREZ SANTANA
2do. SUPLENTE	PROF. CELESTINO MONTIEL MALDONADO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: POLIMEROS DE MEXICO, DIVISION DE PRODUCTOS ESTIRENICOS

ASESOR DEL TEMA: PROF. LEON CARLOS CORONADO MENDOZA



SUSTENTANTE: MARTIN JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

DEDICATORIA

A MI PADRES:

AURORA Y JUAN MANUEL

**POR EL INMENSO APOYO Y CONFIANZA QUE EN MI DEPOSITARON, POR
QUE SUS ESFUERZOS Y SACRIFICIOS NO FUERON EN VANO.**

CON TODO MI AMOR, ADMIRACION, RESPETO Y CARIÑO.

GRACIAS

A MIS HERMANAS:

SONY Y BETY

POR SU AMOR Y CARIÑO

A DIOS MI SEÑOR

A LA VIRGEN DE GUADALUPE

MIL GRACIAS

AGRADECIMIENTOS

AL INGENIERO LEON CORONADO MENDOZA POR SU AMISTAD Y APOYO
PARA EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO.

AL Q. HECTOR BOLIVAR TERRAZAS

SRA. ROSA MA. CARRANZA

POR TODO EL APOYO QUE ME BRINDARON EN MIS AÑOS DE ESTUDIANTE.

A MIS COMPANEROS Y AMIGOS:

JUAN ADRIAN VILLALBA HERNANDEZ (+)

ITZIA MIRIAM MONICA

CARLOS RAQUEL MARTHA

BLANCA ESTELA NIEVES

ICH MACHT DICH GERN AUF INNER MEIN LIEBE

POR TODOS LOS MOMENTOS QUE VIVIMOS JUNTOS GRACIAS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

A LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNAM CD. UNIVERSITARIA

QUE FUERON MI SEGUNDO HOGAR POR MUCHOS AÑOS.

POR MI FOMACION Y POR DARMEN UNA OPORTUNIDAD EN LA VIDA
GRACIAS.

INDICE

INDICE

CAPITULOS

I	INTRODUCCION Y OBJETIVO	4
II	GENERALIDADES	
	CLASES DE POLIESTIRENO, PROPIEDADES Y APLICACIONES	6
A)	POLIESTIRENO CRISTAL	12
B)	POLIESTIRENO IMPACTO	18
C)	POLIESTIRENO EXPANSIBLE	24
III	PROCESOS DE POLIMERIZACION	
A)	POLIMERIZACION EN MASA	29
B)	POLIMERIZACION EN SUSPENSION	38
C)	POLIMERIZACION EN EMULSION	41
IV	NATURALEZA DE LA REACCION DE POLIMERIZACION Y MECANISMO	
A)	MECANISMO	44
B)	CINETICA DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES	51
C)	EFFECTO DE TRANSFERENCIA DE CADENA	54
V	POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN SUSPENSION	
A)	CARACTERISTICAS DE LA REACCION DE POLIMERIZACION	58
B)	AGENTES DE SUSPENSION	61
C)	RELACION MONOMERO - AGUA	65
D)	ESTABILIZANTES	66
E)	EFFECTO DE LA PRESION	75
F)	EFFECTO DE LA AGITACION	76
G)	INICIADORES Y EFFECTO DE LA TEMPERATURA	81
H)	QUIMICA DE LAS IMPUREZAS	89
I)	DESCRIPCION DEL PROCESO	99
J)	DISPOSICION DEL POLIESTIRENO NO UTIL PARA EL PROCESO DE IMPREGNACION	108
K)	ACCIONES ANTICONTAMINANTES	111
VI	PROCESO DE IMPREGNACION, PREEXPANSION Y MOLDEO	
A)	PROCESO DE IMPREGNACION	113
B)	PROCESO DE PREEXPANSION	121
C)	MOLDEO DE BLOCK PARA CONSTRUCCION	131
D)	MOLDEO DE ENVASE TERMICO	133
E)	SELECCION DEL AGENTE NEUMATOGENO	136
F)	RETARDANTE A LA FLAMA	138
G)	RECUBRIMIENTOS	141

VII APLICACIONES

A)	UTILIZACION DE PSE EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA	142
B)	UTILIZACION DE PSE EN LA CONSTRUCCION	142
C)	ASPECTOS LEGALES Y REGULACION NOM Y FDA	149
D)	LEGISLACION SOBRE PSE EN LA CONSTRUCCION	153
E)	PRUEBAS DE LABORATORIO E INTERPRETACION	155

VIII CONCLUSIONES

A)	ETAPA DE POLIMERIZACION	165
B)	ETAPA DE IMPREGNACION	165
C)	ETAPA DE PREEXPANSION Y MOLDEO	166
D)	EPILOGO	166

BIBLIOGRAFIA

ANEXO A

A)	FORMULACION REACTOR LABORATORIO
B)	PROPIEDADES DE MATERIAS PRIMAS

ANEXO B

EVALUACION DINAMICA DEL SISTEMA DE AGITACION

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y OBJETIVO

CAPITULO I INTRODUCCION Y OBJETIVO

El alcance que pretende este trabajo es presentar un estudio de las principales variables y materias primas utilizadas en el proceso de producción de Poliestireno Expansible que se fabrica en las compañías Nacional de Resinas S.A. DE C.V. y Poliespuma de México pertenecientes actualmente al grupo industrial Polímeros de México.

El proceso empleado tiene la particularidad que no fue establecido y construido en base a conocimientos de ningún licenciador conocido. El desarrollo de este proceso fue establecido en el año 1963 por los señores Vertiz y Alvarado dueños en aquellos años de empresas dedicadas a la producción de conservadores alimenticios. Como buenos empresarios, durante su visita a plantas en Estados Unidos y Alemania, visualizaron que la fabricación del Poliestireno Expansible podría tener futuro económico en México.

En el año 1963 fundaron estas empresas y establecieron el proceso actual en base a los conocimientos adquiridos en sus visitas y a pruebas realizadas en un pequeño reactor piloto de 100 litros de capacidad.

Es interesante el estudio que se pretende desarrollar si se considera que a pesar que no se cuenta aún con suficiente información técnica que sirva de soporte para mantener un proceso estable y confiable, ni con la instrumentación básica requerida para garantizar reproducción de resultados cuenta en la actualidad con el sistema de estabilización de polimerización en suspensión para producción de estireno más eficiente de Latinoamérica (más eficiente que procesos similares licenciados por tecnologías importantes), con lo cual el proceso fue capaz durante 25 años (1965 - 1990) de acaparar la mayor parte del mercado nacional de poliestireno expansible y competir exitosamente en el mercado latinoamericano con tecnologías avanzadas como Arco Chemical, Textirene Inc, y Basf, y adueñarse del nicho de mercado de

perla para producción de envases alimenticios en Latinoamérica de 1975 - 1981.

En 1983 debido a los efectos de la crisis económica que sacudió al país, los dueños vendieron las dos compañías al grupo industrial Polimeros de México (filial del grupo ATOCHEM), quiénes desde 1990 a la fecha han intentado modificar los procesos productivos pasando de una economía familiar a una planta química productiva establecida, sin afectar la productividad alcanzada.

Por lo tanto el objetivo del presente trabajo es pretender documentar la información tecnológica del proceso de producción de este polímero como fuente de información técnica que sirva como base o punto de partida para la comprensión y actualización que pretende realizar el grupo ATOCHEM en sus procesos productivos.

CAPÍTULO 2
GENERALIDADES

CAPITULO II

GENERALIDADES

El monómero de estireno fue mencionado por primera vez en 1839 por E. Simón, quien lo describe como un líquido color claro y amarillento, con características similares al Naftaleno puro, que por calentamiento da lugar a un sólido translúcido de características similares a el ámbar, conocido como Poliestireno.

El monómero de estireno es obtenido industrialmente partiendo del Benceno y Etileno obtenidos de la destilación fraccionada del petróleo, estos materiales reaccionan siguiendo una reacción del tipo Friedel - Crafts para originar el Etilbenceno, este material por medio de calentamiento y en presencia de un catalizador, sufre una deshidrogenación dando como resultado de la reacción Monómero de Estireno e Hidrógeno. (ver figura número 1).

Este proceso de obtención del monómero de Estireno fue aplicado por primera vez en 1930 por la Dow Chemical Company

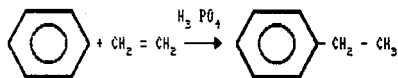
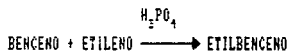
El poliestireno es una de las resinas sintéticas más antiguas, su polimerización se realiza por una reacción en cadena la cual se efectúa mediante iniciación térmica, el empleo de iniciadores como peróxidos orgánicos que forman fácilmente radicales libres o iniciación utilizando la luz Ultravioleta.

CLASES DE POLIESTIRENO PROPIEDADES Y APLICACIONES.

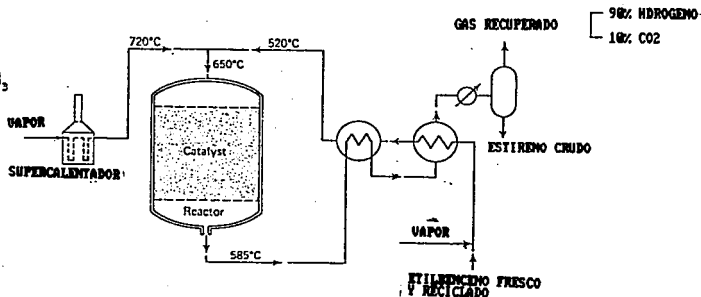
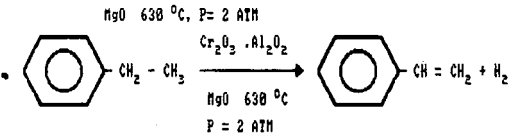
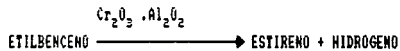
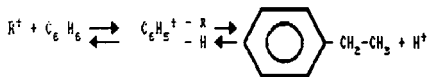
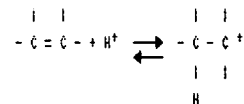
El poliestireno es una resina termoplástica con muchas aplicaciones debido a su relativo bajo costo y fácil procesabilidad.

Esta disponible como homopolímero (cristal) o injertado o mezclado con elastómeros (poliestireno impactado o HIPS).

REACCIONES:



MECANISMO



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 1 OBTENCIÓN DEL MONÓMERO DE ESTIRENO

JUAN MANUEL MARES V.

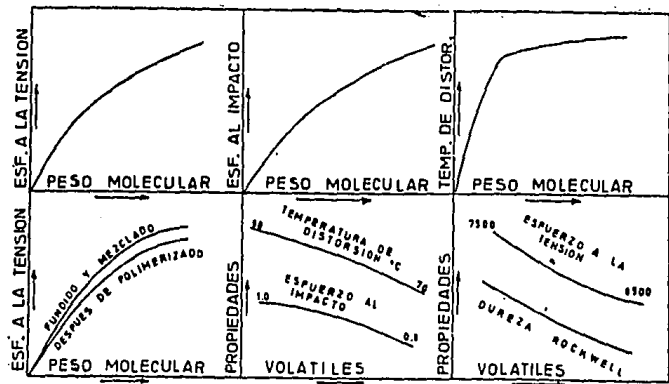
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

Estos copolímeros realizan las propiedades físicas y térmicas que el homopolímero de estireno no posee.

El poliestireno no es un material definido químicamente con rigida exactitud, ya que es una mezcla de cadenas de diferente longitud, de manera que solo se puede obtener su peso molecular promedio. Las impurezas en el monómero de estireno modifican considerablemente las propiedades físicas del poliestireno obtenido, por ejemplo el etilbenceno, azufre y aldehidos reducen el peso molecular, el monómero residual en el polímero, así como otros materiales volátiles que tienden a evaporarse, causan opacidad, agrietamiento, reducen la resistencia mecánica y la temperatura de distorsión. Puesto que muchas de sus propiedades físicas dependen del peso molecular y el porcentaje de monómero residual, es muy importante el control de estos parámetros durante su producción. En la figura 2.2, se puede apreciar la variación de las propiedades físicas del poliestireno con respecto al peso molecular promedio y el contenido de volátiles.

El oxígeno del aire que esta sobre la masa que se esta polimerizando puede reaccionar con el monómero, para formar aldehidos y peróxidos que reaccionan con las cadenas en crecimiento, actuando como inhibidores o catalizadores dependiendo de su concentración y su temperatura. El oxígeno en cantidad suficiente hace que el monómero se torne amarillo, razón por las que en ocasiones se emplea una atmosfera de nitrógeno, sobre la reacción de polimerización.

La temperatura de polimerización produce un efecto señalado en la mayor parte de las propiedades físicas. A medida que la temperatura aumenta la resistencia a la tensión disminuye, aumenta la elongación, disminuye el modulo de elasticidad, decrece la resistencia a la flexión, pero la resistencia al impacto varia poco.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 2.2 INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR Y VOLATILES EN LAS PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

El efecto de la Presión es directamente proporcional al efecto de la temperatura y ambas variables afectan el peso molecular del polimero obtenido de manera inversamente proporcional, con lo que las propiedades mecánicas del producto obtenido se incrementan o decrecen en función de estas variables.

La exposición del poliestireno a la luz, causa amarillamiento, que puede ser minimizado con la ayuda de aditivos.

La resistencia a los agentes químicos esta limitada, ya que pueden ocurrir las reacciones características del grupo fenilo, tales como cloración, nitración, Friedel - Crafts y Sulfonación, que dan por resultado la ruptura de la cadena. Además es soluble en solventes comunes como el tolueno, benceno y acetona.

En general las propiedades de los polimeros dependen de su estructura como se observa en la fig. 2.3.

En el poliestireno existen tres categorías de materiales que son:

- 1) Poliestireno Cristal
- 2) Poliestireno Impacto
- 3) Poliestireno Expansible

Dentro de estas tres categorías existen varios grados como el resistente a los esfuerzos de tensión y ruptura por exposición ambiental, resistente a la luz Ultravioleta, con retardante a la flama, resistente a la alta flexión, super resistente al impacto, con bajo contenido de volátiles, etc. Estas resinas son utilizadas todos los días en automóviles, empaques, juguetes, construcciones, electrónica y utensilios para el hogar.

POLIMEROS

CRISTALINOS

TEREFTALATO DE POLIBUTILENO (PBT)
 TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)
 NYLON
 ACETAL

RESISTENCIA QUIMICA
 PUNTO DE FUSION UNICO
 ALTO FLUJO
 BAJAS PROPIEDADES DIMENSIONALES
 ALTO ENCOGIMIENTO
 CASI TODOS SON PARA MOLDEO
 SUS PROPIEDADES MEJORAN CON CARGAS

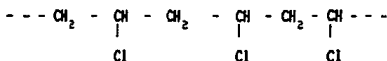
AMORFOS

OXIDO DE POLIFENILENO
 POLICARBONATO
 POLISULFONAS
 POLIESTIRENO

TRANSPARENCIA
 BAJA RESISTENCIA QUIMICA
 ESTABILIDAD DIMENSIONAL
 POCA CONTRACCION O ENCOGIMIENTO
 BAJO FLUJO
 EXISTEN GRADOS PARA EXTRUSION

CLASIFICACION DE ACUERDO A SU COMPOSICION

I. HOMOPOLIMEROS : COMPUESTOS DE UNIDADES SIMPLES REPETITIVAS DE MONOMERO. EJEMPLO:



II . COPOLIMEROS : DOS O MAS DIFERENTES UNIDADES DE MONOMEROS UNIDOS ENTRE SI
 HAY VARIOS TIPOS DE COPOLIMEROS:

1. COPOLIMEROS AL AZAR

A A B B A A A B - A A

2. COPOLIMEROS ALTERNADOS

A B A B A B

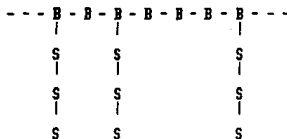
3. COPOLIMEROS BLOCK

A A A A A - B B B B B

4. COPOLIMEROS GRAFT

B : BUTADIENO

S : ESTIRENO



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 2.3 CLASIFICACION DE
 LOS POLIMEROS

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

A) POLIESTIRENO CRISTAL

El poliestireno cristal es un polímero amorfo, fabricado de la polimerización del monómero de estireno. Es claro e incoloro, con excelentes propiedades ópticas, alta rigidez y estabilidad dimensional. Es quebradizo inclusive orientado biaxialmente, sin embargo por este medio puede obtenerse cierta flexibilidad, presenta resistencia a la pérdida de propiedades por esterilización vía radiación gamma y es un polímero durable y resistente.

Esta disponible en un amplio rango de viscosidades que facilita la fabricación de piezas y procesabilidad, dependiendo de sus numerosas aplicaciones.

El mercado en Estados Unidos cuenta con aproximadamente 2 billones de libras anualmente.

QUIMICA Y PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO CRISTAL

El poliestireno cristal es producido por polimerización del monómero de estireno por iniciación térmica y por el uso de iniciadores, principalmente.

La variedad de viscosidades en el producto es precisamente controlada por las temperaturas de proceso, iniciadores y lubricantes internos.

La reacción es extremadamente exotérmica y el calor debe ser removido eficientemente para mantener el balance de propiedades.

El poliestireno cristal es producido por los procesos de masa, suspensión y emulsión.

El material en masa es producido por polimerización en masa continua donde las principales variables a controlar son la remoción de calor originado por las altas viscosidades de la masa polimerizada de estireno, el monómero de estireno que no reacciona es removido por devolatilización.

El producto final es comercializado en pequeñas partículas llamadas pellets.

Las propiedades típicas del poliestireno cristal son las siguientes:

Resistencia a la tensión	5,000 a 8,000	PSI
al cede de	34.45 a 55.12	MPa
Resistencia a la flexión	8,000 a 14,000	PSI
al cede de	55.12 a 96.46	MPa
Temperatura de ablandamiento Vicat	183 a 230	° F
	83.88 a 110	° C
Elongación o estiramiento	2 - 3	%
Contracción	0.0045	%
Impacto izod con muesca barra	0.3 - 0.4	Lbf-Ft/in
de 1/2 * 1/2 in (1.27 * 1.27 cm.)	16.12 - 22.11	J/M
Transmisión de luz	> del 90%	
Densidad a 25 °C	1.03 - 1.05	gr/cm ³

(La interpretación de estas propiedades se explicaran con más detalle en capítulos posteriores).

La resina resiste pobremente la degradación por agua, químicos alcalinos, ácidos y detergentes. El material es atacado por hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

PROCESAMIENTO DEL POLIESTIRENO CRISTAL

Es posible procesarlo por técnicas de extrusión, laminado, termoformado, inyección, inyección - sople, etc.

La aplicación de moldeo por inyección utiliza el mayor volumen porque la resina es fácil de procesar y su bajo costo reduce los costos de proceso, cumpliendo satisfactoriamente las especificaciones de los clientes.

Las temperaturas típicas de moldeo por inyección están en el rango de 350 - 550 °F (176.6 - 287.7 °C), el material no es higroscópico y no necesita un secado exhaustivo.

La selección de resina para aplicaciones de moldeo por inyección esta basada en el diseño de las piezas finales, Consideraciones de desempeño de uso y requerimientos de proceso son los factores mas importantes en su selección.

APLICACIONES DEL POLIESTIRENO CRISTAL

Aplicaciones de moldeo por inyección varia desde la producción de envases desechables hasta bobinas de discos para computadora, aplicaciones medicas incluyen cajas Petri, botellas de medicamentos, pipetas y articulos de laboratorio donde se requiere resistencia a la esterilización por radiación.

Otros mercados de moldeo por inyección incluyen utensilios para el hogar, recipientes para cosméticos, audio cassettes, estuches para discos compactos, cubiertas contra el polvo para estereos y partes de cámaras fotográficas.

Las aplicaciones del proceso por extrusión no son tan amplias como el mercado para piezas moldeadas por inyección.

La producción de laminados de estireno para distintas aplicaciones y para los procesos de termoformado, incluyendo el laminado y termoformado de productos espumados producidos con poliestireno cristal de alta viscosidad constituyen el campo mas amplio de este segmento de mercado.

El termoformado de productos espumados abarca la producción de envase para huevo, alimentos como carnes y pescados y envases para transportar alimentos preparados utilizados en las cadenas de alimentos rápidos.

El poliestireno orientado biaxialmente (OPS), es otro mercado donde la claridad y resistencia del producto es la clave del éxito. El poliestireno orientado biaxialmente puede ser fácilmente termoformado en gran variedad de formas, y es comercialmente ideal para película para empaque (blister packs) y empaque de alimentos.

Es por lo anterior que el estireno residual en el polímero es limitado a 5000 ppm (FDA), para la manufactura destinada a productos en contacto con alimentos y medicamentos.

En general el poliestireno cristal ofrece claridad, resistencia y bajos costos de producción.

Nuevos mercados que buscan alta claridad como partes para faros automotrices y decorados continuamente exploran la aplicación de este material.

En las tablas 2.4 y 2.5 se observa un resumen de las características y aplicaciones típicas del poliestireno cristal

CARACTERISTICA	BENEFICIO	VENTAJA
BAJO PRECIO	BAJOS COSTOS DE PRODUCCION	ARTICULOS COMPETITIVOS
BUEN BRILLO	CUALIDADES ESTETICAS	MAYOR RANGO DE APLICACION
ALTO MODULO DE TENSION	MATERIALES RIGIDOS	NO DISTORCION DE LAS PIEZAS
TRANSPARENCIA	TRANSMISION DE LA LUZ	APLICACIONES DE PIEZAS OPTICAS
ALTO FLUJO	CICLOS DE MOLDEO CORTOS LLENADO DE CAVIDADES INTRINCADAS	LIBERTAD EN EL DISEÑO
BAJO CONTENIDO DE RESIDUALES	NO ESCALA MONOMERO DE ESTIRENO NI ESTILBENCENO	APLICACIONES MEDICAS Y ALIMENTICIAS

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 2.4 POLIESTIRENO CRISTAL

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

LAS APLICACIONES TÍPICAS DEL POLIESTIRENO CRISTAL SON LAS SIGUIENTES:

MERCADO	PRODUCTOS TÍPICOS
ENVASE	VASOS
ARTÍCULO DE TOCADOR	ESFERA PARA APLICACION DE DESODORANTE
TAPAS Y TAPONES	TAPON IRRELEMBABLE
ARTÍCULOS ESCOLARES	REELAS, PLUMAS, CAJAS DE LAPICES DE COLORES
CASSETTES, DISCOS COMPACTOS	ESTUCHES, VENTANILLAS
GANCHOS	ALGUNOS GANCHOS QUE NO REQUIEREN MUCHA RESISTENCIA
PARTES INDUSTRIALES	MIRILLAS PARA NIVELES PARA CONSTRUCCION
ILUMINACION	LAMINADO PARA LAMPARAS
EMPAQUE	INTERIOR DE CAJAS PARA GALLETAS
ARTÍCULOS PARA EL HOGAR	VAJILLAS, CHAROLAS, JARRAS, AZUCARERAS, SERVILLETOS

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 2.5 POLIESTIRENO CRISTAL

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

B) POLIESTIRENO IMPACTO (HIPS)

El poliestireno es uno de los polímeros termoplásticos producido comercialmente más viejos, producido desde los años 1930s.

Versiones modificadas con hule (HIPS) fueron descubiertas en los años 1950s.

El Poliestireno Impacto (HIPS), es un polímero amorfo fabricado por la polimerización por graft (injerto), de monómero de estireno con un elastómero, o por mezclado físico de poliestireno con un elastómero (típicamente polibutadieno).

El polímero resultante presenta buena estabilidad dimensional, resistencia al impacto, a la tensión y a la flexión, usualmente es blanco (existen grados cristalinos), y es fácilmente extruido y moldeable.

El porcentaje de utilización de elastómero en el Poliestireno Impacto (HIPS), determina principalmente las propiedades mecánicas de la resina resultante, por lo tanto diferentes grados de Poliestireno impacto pueden ser producidos con un amplio rango de propiedades.

En años recientes grados especiales pueden competir con resinas de ingeniería de más alto costo.

Factores limitantes normales del Poliestireno Impacto son resistencia al calor, permeabilidad al oxígeno, estabilidad a la luz Ultravioleta y resistencia a agentes químicos.

QUÍMICA Y PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO IMPACTO

El poliestireno impacto es generalmente producido por disolución de hule polibutadieno en monómero de estireno antes de polimerizar.

El Poliestireno impacto (HIPS), puede ser producido por los procesos de polimerización en masa, suspensión y emulsión; el proceso comercial más utilizado hoy en día es el proceso de polimerización por masa.

En este proceso el monómero de estireno, hule y mezcla de aditivos es alimentado a una serie de reactores y llevados a conversiones del 70 al 90%.

La reacción puede realizarse por temperatura o utilizando iniciadores. La resina es devolatilizada bajo alto vacío para remover el monómero residual, y es pelletizado para su venta a clientes.

Los grados de Poliestireno Impacto (HIPS) son generalmente clasificados de acuerdo a su resistencia a los esfuerzos de impacto.

Como medio impactos típicos son clasificados los materiales con valores de impacto izod de 0.6 a 1.5 Lbf-Ft/in .

Alto impacto de 1.5 a 2.5 y muy alto impacto mayores de 2.5 Lbf -Ft/in .

Algunos grados con valores superiores a 6.0 Lbf-Ft/in son generalmente usados para incrementar el impacto de grados con resistencia mas baja (se conocen como modificadores de impacto).

Otras importantes propiedades del Poliestireno Impacto (HIPS) grado estandar son:

Resistencia a la tensión	2,000 - 8,000	PSI
a la ruptura	13.78 - 55.12	MPa
Resistencia a la flexión	2,000 - 6,000	PSI
a la ruptura	13.78 - 41.34	MPa
Elongación a la ruptura	15 al 75%	
Densidad a 25 °C	1.035 a 1.04	gr/cm ³
Temperatura de	183 - 220	°F
ablandamiento Vicat	89.8 - 104.4	°C

Se encuentra en índices de fluidez de 1.0 a 10.0 gr/10 min.

Es resistente a la pérdida de propiedades por esterilización via radiación gamma y tiene la misma resistencia a químicos que el poliestireno cristal.

La única aleación significativa comercialmente utilizando Poliestireno Impacto, es una mezcla con óxido de

polifenileno, este material ofrece resistencia alcalina y alta tenacidad, pero el costo se incrementa significativamente.

Continuos desarrollos en la tecnología en poliestireno han descubierto grados con mejores propiedades comparado con el poliestireno estandar, muchas propiedades (cristalinidad y resistencia al impacto) son inversamente proporcionales una de la otra en la fabricación del Poliestireno Impacto (HIPS) y los fabricantes sacrifican transparencia por resistencia al impacto.

Nuevas resinas producidas presentan ahora el nivel de transparencia del Acrilonitrilo - Butadieno - Estireno (ABS) y mantienen altos niveles de resistencia al impacto, así como resistencia a grasas y aceites para empaques alimenticios, y resistentes a agentes fluorocarbonados, para aplicaciones en interiores de refrigeración, también se cuenta con grados resistentes a la radiación Ultravioleta, retardantes a la flama, resistentes a la abrasión, etc.

PROCESAMIENTO DEL POLIESTIRENO IMPACTO (HIPS)

El poliestireno impacto puede ser producido por procesos convencionales como inyección, y extrusión de película.

La resina de HIPS no absorbe rápidamente humedad y bajo condiciones normales no requiere exhaustivo secado para ser procesada. Ocasionalmente puede absorber pequeñas cantidades de agua, que pueden afectar la apariencia final del producto, un secado por 2 o 3 horas a 160 °F (85.3 °C) remueve el exceso de humedad.

El equipo de extrusión convencional es normalmente utilizado con temperaturas de proceso de 400 - 500 °F (204.4 a 260 °C), utilizando resinas con índices de fluidez de 1.5 - 4.0 gr/10 min .

La producción de laminados y termoformados es el volumen más grande de utilización del Poliestireno Impacto. Equipos de

vacio y formadores a presión para termoformado son comúnmente utilizadas.

El moldeo por inyección es el segundo mas grande volumen de utilización del Poliestireno impacto. El rango de temperaturas de proceso es de 350 - 500 °F (176.6 a 260 °C), pero deberá ser menor a 470 °F (243.3 °C), al procesar materiales que contengan retardantes a la flama, para prevenir la degradación de los aditivos.

Las resinas diseñadas para moldeo por inyección tienen valores de indice de fluidez de 5.0 - 15.0 gr/10 min.

El Poliestireno impacto (HIPS), no es compatible con el Acrilonitrilo - Butadieno - Estireno (ABS), Cloruro de Polivinilo (PVC), Polietileno, Polipropileno, Acrílicos y otros polímeros.

Mezcla de resinas incompatibles producen separación de los materiales y significativa pérdida de las propiedades físicas.

APLICACIONES DEL POLIESTIRENO ALTO IMPACTO

El mayor uso del Poliestireno impacto (HIPS), es en laminados y termoformado de envases desechables, especialmente para envases alimenticios.

En años recientes nuevos grados de HIPS compiten con resinas de ingeniería en algunas aplicaciones, unas de estas áreas es gabinetes para aparatos electrónicos, interiores de refrigeradores, etc.

El volumen de Poliestireno Impacto en 1988 en el mercado norteamericano fue de 2.4 billones de libras.

En las tablas 2.6 y 2. 7 se muestra un resumen de las características y aplicaciones del Poliestireno Impacto.

CARACTERISTICA**BENEFICIO****VENTAJA****BAJO PRECIO****BAJOS COSTOS DE PRODUCCION****ARTICULOS COMPETITIVOS****RESISTENCIA AL IMPACTO****RESISTENCIA AL USO****MEJOR COMPORTAMIENTO****BUEN MÓDULO DE TENSIÓN****MATERIALES RÍGIDOS****NO DISTORSIÓN DE LAS PIEZAS****ALTO FLUJO****CICLOS DE MOLDEO CORTOS
LLENADO DE CAVIDADES INTRINCADAS****LIBERTAD EN EL DISEÑO****ALTO FLUJO****CICLOS DE MOLDEO CORTOS
LLENADO DE CAVIDADES INTRINCADAS****LIBERTAD EN EL DISEÑO****BAJO CONTENIDO DE
RESIDUALES****NO NECESITA MONEDERO DE ESTIRENO
NI ESTABILIZANTES****APLICACIONES MÉDICAS Y
ALIMENTICIAS****TESIS PROFESIONAL 1993****FIG 2.6 POLIESTIRENO ALTO IMPACTO****JUAN MANUEL MARES V.****FACULTAD DE QUÍMICA UNAM**

LAS APLICACIONES TÍPICAS DEL POLIESTIRENO ALTO IMPACTO SON LAS SIGUIENTES:

MERCADO	PRODUCTOS TÍPICOS
ENVASE	DISTINTOS TIPOS DE TARROS
ARTICULOS DE TOCADOR	TAPAS CON ROSCA
TACONES	TACONES ALTOS
ARTICULOS ESCOLARES	PLUMONES, LAPICEROS, CARRETES PARA MAQUINAS DE ESCRIBIR, SACAPUNTAS, ETC
CASSETES, DISCOS COMPACTOS	COXAS DE CASSETES, CAJAS
GANCHOS	PARA ESTOS A VECES SE USAN POLIESTIRENOS IMPACTOS MEZCLADOS CON CRISTAL
HEERRAMIENTAS	CACHAS PARA MACHETES Y SERRUCHOS
ILUMINACION	LAMINADO PARA LAMPARAS
ENPAQUE	COMPONENTES PARA SUSTITUTOS DEL CARTON
ARTICULOS PARA EL HOGAR	FAROS
REFRIGERACION	RECUBRIMIENTOS INTERNOS (LINERS) PARA REFRIGERADORES
JUQUETES	MODELOS ARMABLES, PIEZAS PARA JUQUETES EN GRAL.
IND. FOTOGRAFICA	PIEZAS PARA CAMARAS, CARTUCHOS PARA ROLLOS

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 2.7 POLIESTIRENO ALTO IMPACTO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

C) POLIESTIRENO EXPANSIBLE (EPS)

El poliestireno expansible es un termino genérico para el poliestireno cristal y copolímeros de estireno que contienen un agente expansible y otros aditivos, los cuales producen un material con bajas densidades para producción de artículos espumados.

Las propiedades como densidad y resistencia a la ruptura del material dependen del tamaño de celda obtenida, distribución de tamaño de partícula, contenido y volatilidad del agente neumatógeno incorporado.

El proceso de EPS en artículos consiste de varios pasos individuales de características similares unificados.

Los tipos de materiales que pueden ser producidos con EPS van desde vasos térmicos desechables, hasta aislamientos especializados en la industria de la construcción.

QUÍMICA Y PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO EXPANSIBLE (EPS)

El Poliestireno Expansible (EPS), es suministrado como pequeñas perlas de 0.1 - 0.5 cm. de diámetro, el tamaño de partícula usado es determinado por el mínimo espesor de pared del artículo final que se desea fabricar.

Partículas grandes son fácilmente expandidas hasta bajas densidades 7 - 8 Kg / M³, las partículas pequeñas son más utilizadas para lograr piezas de pared uniformes.

Las propiedades de las piezas moldeadas con poliestireno expansibles, son determinadas por el polímero usado para producirlo, pero es fuertemente afectado por la densidad alcanzada durante la expansión.

Un producto de EPS que posee una densidad de 1.0 Kg/M³, posee el 97% de su volumen ocupado por aire.

La expansión que sufre el polímero reduce el valor de propiedades de resistencia.

El aire contenido en millones de celdas, es la fuente de muchas propiedades importantes de este polímero, estas

propiedades incluyen resistencia al flujo de calor, adsorción de energía, flotación y bajo costo por volumen.

Como se observa en la tabla 2.8, algunas propiedades del poliestireno expansible se mejoran en función de la densidad alcanzada durante el proceso.

La elección de otro polímero es hecha por ejemplo para mejorar la resistencia a la temperatura o a solventes, o para obtener incremento de flexibilidad o elongación.

PROCESAMIENTO DEL POLIETIRENO EXPANSIBLE (EPS)

El proceso de Poliestireno expansible (EPS), consiste de 2 pasos, el primero llamado preexpansión, en el cual las partículas conteniendo el agente expansible son calentadas ablandando al polímero y volatilizándolo el agente expansible. El resultado es la creación y expansión de millones de celdas en cada partícula.

La cantidad de expansión (medida por la densidad final) es controlada por la temperatura y tiempo de exposición al calor.

Comercialmente, la expansión se realiza por exposición directa del Poliestireno expansible con vapor, esto es comúnmente realizado mezclando continuamente partículas de EPS y vapor en un recipiente agitado, conocido como preexpansor Rudman, el cual se mantiene a presión atmosférica (existen preexpansores cerrados y sujetos a presión), y permite que las partículas preexpandidas salgan por la pared superior. En algunos casos, recipientes colocados en serie son utilizados para reducir al máximo la densidad del Poliestireno expansible.

Después del paso de expansión, las partículas son almacenadas para permitir la difusión de aire en las celdas creadas.

El segundo paso de procesamiento del Poliestireno expansible es el proceso de moldeo, donde las partículas expandidas son colocadas dentro de un molde que posee la figura exacta a moldear.

PROPIEDAD		VALORES		
DENSIDAD (LB/Ft ³)	1.0	2.0	3.0	
A 25 °C				
RESISTENCIA A LA COMPRESION (PSI)	12 - 17	31 - 37	52 - 56	
MPa	0.8826 - 0.1171	0.2135 - 0.2549	0.3582 - 0.3858	
RESISTENCIA A LA TENSION A LA RUPTURA (PSI)	25 - 27	58 - 61	92 - 95	
MPa	0.1722 - 0.1868	0.3996 - 0.4282	0.6338 - 0.6545	
CONDUCTIVIDAD TERMICA k	0.046	0.058	0.09	
(BTU/ (h)(Ft ²)(oF/Ft))				
<p>CON EL DECREMENTO EN DENSIDAD DEL POLIESTIRENO EXPANSIBLE LAS PROPIEDADES MECANICAS DISMINUYEN, SIN EMBARGO SU CAPACIDAD COMO MATERIAL AISLANTE ES MAS EFICIENTE.</p>				
TESIS PROFESIONAL 1993				
FIG. 2.8 PROPIEDADES DEL EPS				
JUAN MANUEL MARES U.				

Para formas pequeñas e intrincadas, el moldeo es realizado soplando las paredes en el interior del molde con una corriente de aire utilizando un Venturi, estos dispositivos permiten llegar al material hasta las partes más difíciles, la cavidad del molde saturada con perla, es sellada y las partículas son calentadas y expandidas de nueva cuenta.

Las partículas expandidas llenan los espacios entre ellas y se adhieren y fusionan juntas en una masa uniforme.

Este cuerpo es aún suave y se encuentra bajo presión del vapor en sus células, antes de ser retirado del molde, la pieza se estabiliza por la difusión de gas fuera de sus células y por reducción de temperatura. Esto es realizado rociando agua en la pared interior del molde.

La pared interna es la figura a formar y es perforada con venteos para permitir al vapor penetrar al material y para que los gases calientes abandonen la cavidad.

El espacio entre paredes forma la zona de vapor la cual contiene el vapor utilizado para calentar las partículas en el proceso de moldeo.

Las bajas presiones en el interior de los moldes y el costo económico de los equipos, hacen de este proceso un método de producción económico.

APLICACIONES DEL POLIESTIRENO EXPANSIBLE (EPS)

Las mayores áreas de mercado para Poliestireno Expansible son aislamiento térmico para la industria de la construcción, envases térmicos especialmente para café y paquetes protectores.

Aplicaciones de aislamiento se basa en los bajos valores de conductividad térmica del Poliestireno expansible, en las bajas densidades y en el proceso económico.

El mercado de envase depende de la habilidad del material para formarse fácilmente en la pared de la cavidad.

Para empaques protectores, la adsorción de energía, bajo costo por volumen y fácil proceso de formado, hacen del Poliestireno expansible (EPS) el material a seleccionar.

Las nuevas espumas de poliolefinas pueden absorber mayor energía de impacto por unidad de espesor, y es usado para empacar materiales frágiles, sin embargo su tecnología todavía no es utilizada en América.

Esta nueva aplicación es la que ha producido una alta demanda en el mercado de los materiales espumados.

CAPITULO 3

PROCESOS DE POLIMERIZACION

CAPITULO III

PROCESOS DE POLIMERIZACION

El poliestireno puede ser producido comercialmente por tres distintos tipos de proceso, dependiendo del estado físico del sistema de polimerización. En orden decreciente de importancia industrial son: Polimerización en masa, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión.

Un resumen de los distintos tipos de procesos, así como sus características se encuentra en la tabla 3.1.

Cuando un tipo de poliestireno puede ser fabricado por varios métodos, la elección se basa principalmente en un análisis de costo de equipo, así como el volumen y costo de producción.

POLIMERIZACION EN MASA

El poliestireno puede ser obtenido por procesos de polimerización en masa, en forma continua o por lotes, siendo los principales problemas el alto calor exotérmico a remover de la reacción, y la elevada viscosidad creciente conforme avanza la reacción de las soluciones concentradas de poliestireno en estireno.

La reacción de polimerización es por radicales libres y la iniciación puede ser puramente térmica o iniciada, utilizando peróxidos generadores de radicales libres.

Un proceso de polimerización en masa modificado incluye la adición de una pequeña cantidad de solvente, como el Etilbenceno para aumentar la transferencia de calor y disminuir la viscosidad, tal proceso es conocido también como POLIMERIZACION EN SOLUCION; la polimerización se efectúa por la adición del iniciador o por la aplicación de calor.

Son de dos tipos la polimerización en solución:

TECNICAS DE POLIMERIZACION PARA PRODUCCION DE POLIESTIRENO

METODO	SISTEMA DE POLIMERIZACION	VENTAJAS	DESVENTAJAS	FACTOR DE COSTO
POLIMERIZACION EN MASA	MONOMERO DE ESTIRENO PURO	SIMPLICIDAD ALTA CLARIDAD EXCELENTE PROPIEDAD ELECTRICAS.	POBRE CONTROL DE TEMPERATURA. DISTRIBUCION MUY AMPLIA DE PESO MOLECULAR. REQUIERE DE UN EXCELENTE SISTEMA DE AGITACION, DEBIDO AL MANEJO DE ALTAS VISCOSIDADES DEL POLIMERO.	EQUIPO DE POLIMERIZACION COSTOSO. EQUIPO PARA MANEJO Y GRANULADO.
POLIMERIZACION EN SOLUCION	ESTIRENO DILUIDO CON SOLVENTE	MUCHO MEJOR CONTROL DE TEMPERATURA.	EL SOLVENTE REDUCE EL PESO MOLECULAR Y LA VELOCIDAD DE REACCION.	SECADO DEL POLIMERO RECUPERACION DEL SOLVENTE EQUIPO DE POLIMERIZACION COSTOSO.
POLIMERIZACION EN SUSPENSION	EL AGUA ES USADA COMO MEDIO CON AGENTES ESTABILIZADORES PARA MANTENER EL MATERIAL EN SUSPENSION Y UNO O MAS CATALIZADORES PARA ACELERAR LA POLIMERIZACION.	NINGUNA DIFICULTAD PARA CONTROLAR LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACION. CADENAS CORTAS POLIMERIZADAS. EQUIPO DE POLIMERIZACION SIMPLE. MATERIAL VOLATIL REDUCIBLE POR UTILIZACION DE ADECUADOS CATALIZADORES.	POSIBLE CONTAMINACION CON AGUA Y AGENTES ESTABILIZADORES. OPERACION POR LOTES. REQUIERE DE PLANTA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES PARA EVITAR CONTAMINAR POR ALTO CONTENIDO DE SOLIDOS EN SUSPENSION.	ESTABILIZADORES Y CATALIZADORES LAVADO Y SECADO DEL POLIMERO.

TECNICAS DE POLIMERIZACION PARA PRODUCCION DEL POLIESTIRENO

METODO	SISTEMA DE POLIMERIZACION	VENTAJAS	DESVENTAJAS	FACTOR DE COSTO
<p>POLIMERIZACION POR EMULSION.</p>	<p>EL AGUA ES USADA COMO MEDIO CON AGENTES EMULSIFICANTES PARA DAR TAMAÑO EXTREMADAMENTE PEQUEÑOS DE PARTICULA.</p>	<p>REACCION RAPIDA SIN NINGUNA DIFICULTAD CON LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACION. MUCHAS COPOLIMERIZACIONES NO SON POSIBLE REALIZARSE POR OTRAS TECNICAS QUE NO SEAN POR EMULSION.</p> <p>ADAPTABLE A PROCESO CONTINUO DE POLIMERIZACION.</p> <p>CADENAS CORTAS POLIMERIZADAS.</p> <p>PODER FABRICAR LATEX.</p> <p>POLIMERO CON MAYOR TEMPERATURA DE DEFORMACION (10 C MAYOR QUE EL POLIMERO OBTENIDO EN POLIMERIZACION EN MASA).</p>	<p>COLOR Y CLARIDAD DEL POLIMERO DEFICIENTE. DISTRIBUCION MUY AMPLIA DE PESO MOLECULAR.</p> <p>TRATAMIENTO DE AGUA DE EFLUENTES PARA EVITAR LA CONTAMINACION POR ALTO CONTENIDO DE SOLIDOS EN SUSPENSION Y TENER POSIBILIDAD DE RECICLAJE DE AGUA.</p>	<p>CATALIZADORES EMULSIFICANTES Y ESTABILIZADORES.</p> <p>LAVADO Y SECADO DEL POLIMERO.</p> <p>PELETIZADO DEL POLIMERO SECO.</p>

TECNICAS DE POLIMERIZACION PARA PRODUCCION DE POLIESTIRENO

METODO	SISTEMA DE POLIMERIZACION	VENTAJA	DESVENTAJA	FACTOR DE COSTO
POLIMERIZACION MASA/SOLUCION	MONOMERO DE ESTIRENO ALIMENTADO CONTINUAMENTE AL REACTOR.	PRODUCTO MAS UNIFORME ALTA CALIDAD EXCELENTE COLOR	PROBLEMAS MECANICOS PARA MANTENER EN AGITACION EL POLIMERO DEBIDO A SU ALTA VISCOSIDAD.	EQUIPO COSTOSO BAJA VELOCIDAD DE PRODUCCION POR UNIDAD DE VOLUMEN DEL EQUIPO.
POLIMERIZACION EN SOLUCION IONICA.	ESTIRENO Y OTROS MONOMEROS DILUIDOS CON SOLVENTES.	PUEDE PRODUCIRSE — COPOLIMEROS QUE NO — PUEDEN REALIZARSE POR OTROS METODOS DE POLIMERIZACION, EJEMPLO: POLIMERIZACION EN — BLOCK DEL COPOLIMERO BUTADIENO - ESTIRENO (RESINA K). VELOCIDAD DE REACCION ALTA.	DIFICULTAD PARA MANTENER BUEN COLOR. REMOCCION DE SOLVENTES Y CATALIZADORES. ALTA SENSIBILIDAD — PARA LAS IMPUREZAS.	EQUIPO COSTOSO RECUPERACION DE SOLVENTE — Y RECICLADO. CATALIZADORES PURIFICACION

1) homogénea, en la cual el monómero y el polímero formados son solubles en el solvente y

2) heterogénea, en la cual el monómero es soluble pero su polímero es insoluble en el solvente.

El peso molecular promedio es afectado significativamente por la temperatura de polimerización, concentración del iniciador y tipo y cantidad de solvente (si es utilizado), la polimerización en masa del estireno en forma continua, puede ser llevada a cabo en dos o más pasos, iniciando con una prepolimerización que consiste en la polimerización parcial de estireno en reactores con agitación, continuando después en distintos reactores cada una de las etapas intermedias de la polimerización hasta la polimerización completa.

Los reactores autoclave son fabricados generalmente de acero inoxidable y cuando van a ser operados con altas concentraciones de polímero, emplean algunas modificaciones para mejorar la transferencia de calor, por ejemplo:

- 1.- Se usan pequeños reactores con altas proporciones de superficie/ volumen.
- 2.- Superficies internas para la transferencia de calor, tales como serpentines o tubos.
- 3.- Parte del estireno es vaporizado, condensado y recirculado (disminuyendo la presión interior), con el objeto de enfriar la masa reaccionante.
- 4.- Se utilizan altos niveles de agitación para incrementar la transferencia de calor y minimizar los gradientes de temperatura y concentración.
- 5.- Se utilizan pequeñas cantidades de solvente para reducir la viscosidad de la mezcla.

En los procesos comerciales se utilizan reactores tipo autoclave conectados en serie, para la producción de homopolímeros y copolímeros de estireno. Se pueden diseñar para todos los niveles de polimerización, incluyendo mezclas reaccionantes de altas viscosidades. Este proceso en serie ha venido a sustituir al antiguo sistema de reactores de torre en los cuales el reactor principal es dividido en tres zonas

donde en cada una de ellas se efectúa una etapa de polimerización hasta llegar a la polimerización final.

Con este proceso en cascada se facilita más ampliamente la disipación de calor y permite reducir presión en cada etapa.

Se puede utilizar un solvente, para reducir la viscosidad de la mezcla. Este sistema fue desplazado por la utilización de reactores en serie debido a la versatilidad que ofrece este sistema de continuar la polimerización aún en el caso de presentarse problemas en cualquiera de las etapas de proceso. En estos procesos la polimerización no es completa, por lo que es necesario la utilización de devolatilizadores, para separar el monómero sin reaccionar del polímero, así como el solvente si es usado.

la figura 3.2 muestra un ejemplo de este tipo de procesos, donde el monómero de estireno es transportado por medio de una bomba dosificadora, pasando por un filtro de cartuchos y un medidor de flujo a la parte superior de una torre de alumina, de donde el monómero sale libre del inhibidor que se le adiciona para evitar su polimerización durante su almacenamiento y transporte, después es transferido al primer reactor el cual se mantiene a 100 °C de temperatura, y tiene un tiempo de residencia de trece horas, en este reactor se recibe los condensados del reactor No. 3, después la mezcla pasa al segundo reactor que se mantiene a 135 °C en un tiempo de residencia de 5 horas, alcanzando una conversión del 90%. La polimerización se completa en el tercer reactor, donde por temperatura se agota la cantidad de monómero sin reaccionar, de la mezcla reaccionante es retirado el monómero residual por medio de un devolatilizador y una bomba de vacío el cual es condensado y recirculado al proceso.

Finalmente al poliestireno se le adicionan aditivos (colorantes, ayuda de proceso, etc) y es extruido en pellets y enviado a silos de almacenamiento de donde se empaca el material para su venta a clientes.

POLIMERIZACION EN MASA POR LOTES

Uno de los métodos para polimerizar estireno que ha sido usado por mucho tiempo, es el proceso que utiliza como reactor un equipo similar a un filtro prensa.

En la cámara de polimerización el calor de la reacción es controlado por enfriamiento en las superficies exteriores de los platos, colocados a ambos lados del marco que normalmente es de un espesor de cinco pulgadas.

En la figura 3.3 muestra un diagrama de flujo del proceso, en el cual el estireno es alimentado del tanque de almacenamiento (1), por medio de una bomba centrífuga (2) a un reactor prepolimerizador, pasando por un filtro (3), y un medidor de flujo (4).

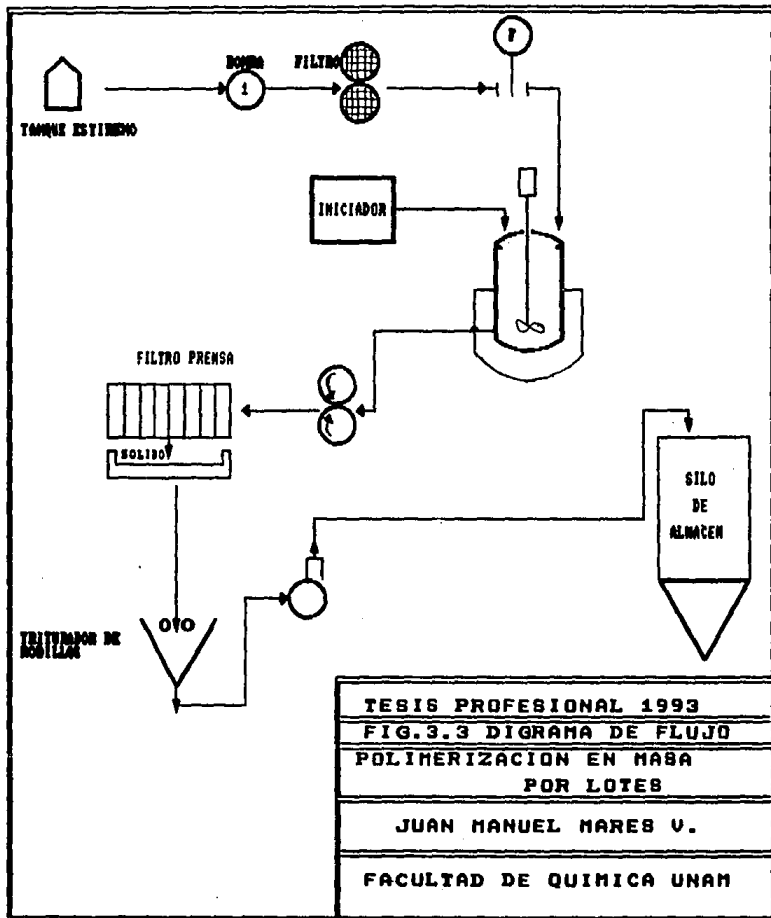
este reactor tipo autoclave con agitación, esta construido en acero inoxidable y provisto de un sistema de control de temperatura de la masa reaccionante que incluye la chaqueta a través de la cual circula vapor o agua fría.

Después de adicionar el estireno se agrega el iniciador de la polimerización así como plastificantes y otros aditivos (5). se calienta a 90 °C, aproximadamente y después de alcanzar una viscosidad fijada de antemano, la melaza es transportada al reactor prensa (8), por medio de una bomba de engranes (7), llenando todas las cavidades del equipo. estos equipos son capaces de manejar 9.0 ton de polímero por carga. el enfriamiento de la reacción en el equipo prensa, es llevado a cabo manualmente.

A continuación la placa de poliestireno ya fría es removida utilizando un malacate y transportada al molino (9).

el poliestireno granulado es enviado a los silos de almacenamiento (II) ,por medio de un soplador (10).

Posteriormente es extruido para colorearlo o mezclarlo con otros materiales.



POLIMERIZACION EN SUSPENSION

Los procesos de polimerización por suspensión son preferidos por muchas compañías para la producción de homopolímeros y copolímeros de estireno.

La polimerización de pequeñas gotas (0.1 - 1.0 mm), de estireno dispersadas en agua tiene la ventaja de permitir un excelente control de la temperatura de las gotitas que contienen iniciador disuelto. La polimerización en suspensión es considerada básicamente una polimerización en masa a escala reducida.

Este proceso es generalmente por lotes y se utilizan reactores tipo autoclave enchaquetados con agitación, fabricados en acero inoxidable.

El uso casi universal del agua como medio de suspensión limita la temperatura de reacción. Se utilizan iniciadores solubles únicamente en el monómero.

Coloides protectores o agentes de suspensión son necesarios para impedir la aglomeración de las gotitas durante la polimerización, estos estabilizadores pueden ser de dos clases:

1) Polímeros orgánicos solubles en agua como el alcohol polivinílico, metil celulosa y pectina

2) Compuestos inorgánicos, insolubles en el agua y estireno, tales como el óxido de zinc, silicatos de magnesio y fosfato tricálcico, finamente molidos, casi siempre son utilizados con un surfactante.

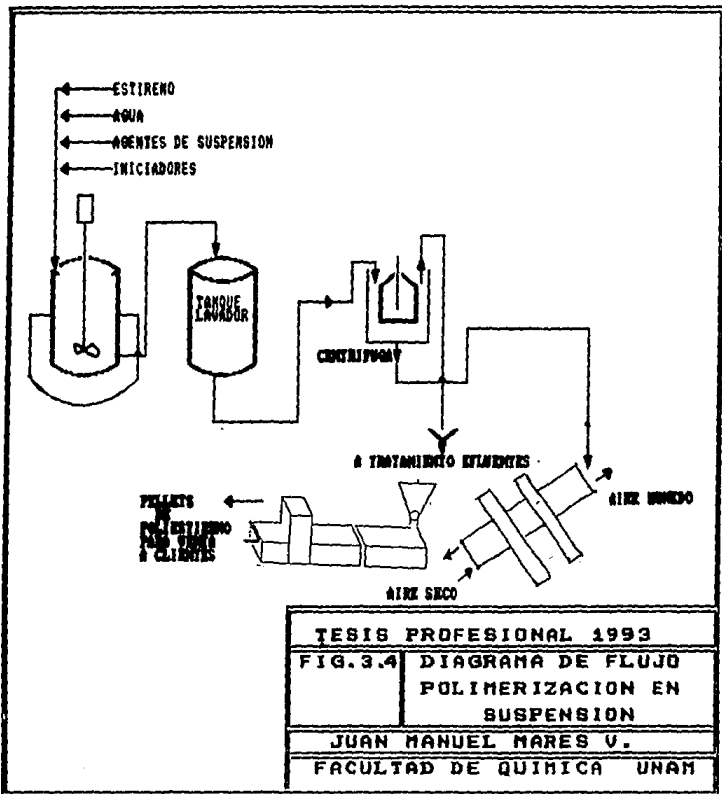
La figura 3.4, muestra un proceso de polimerización por suspensión típico. Las cantidades de cada materia prima y las condiciones de operación varían dependiendo de la aplicación del producto. Normalmente las relaciones agua/estireno se

encuentran entre 1:1 y 2:1 y se utiliza de 1.0 al 5.0% de estabilizador.

La cantidad de iniciador (peróxidos orgánicos), así como la temperatura de polimerización determinan el peso molecular.

Después de adicionar las materias primas al reactor la suspensión se calienta a la temperatura de polimerización y después de 10 horas aproximadamente se alcanza una conversión cercana al 95%. En este punto las gotitas de poliestireno están completamente duras. A continuación la temperatura se eleva y mantiene a 135 °C, durante dos horas para reducir la concentración de monómero residual a menos de 0.15% y posteriormente se enfría el reactor.

La suspensión es transferida al tanque lavador, donde el polímero es separado del agua y agentes de suspensión, es secado y posteriormente es extruido obteniéndose finalmente en forma de pellets. este proceso será tratado más ampliamente en el capítulo cinco.



POLIMERIZACION EN EMULSION

La polimerización en emulsión es similar a la polimerización en suspensión, ya que también en este proceso se forma una dispersión de gotitas muy finas en agua por medio de una agitación muy intensa, utilizando un agente tensoactivo para vencer las fuerzas interfaciales y formar una emulsión.

Los agentes tensoactivos o de emulsión pueden ser:

Jabones, Acetato de amonio, ácidos sulfónicos y Lauril sulfato de sodio.

El agente emulsificante forma micelas las cuales se encuentran en equilibrio dinámico con las moléculas de monómero individuales dispersas en el agua. En las micelas se solubiliza el monómero, el cual es transferido a través de la solución acuosa desde las gotas de monómero.

El iniciador normalmente usado es el persulfato de potasio o el peróxido de hidrógeno, los cuales son solubles en agua. Por lo tanto la iniciación de la reacción se realiza en la interfase agua -estireno. En muchas ocasiones es ventajoso controlar el pH de la emulsión.

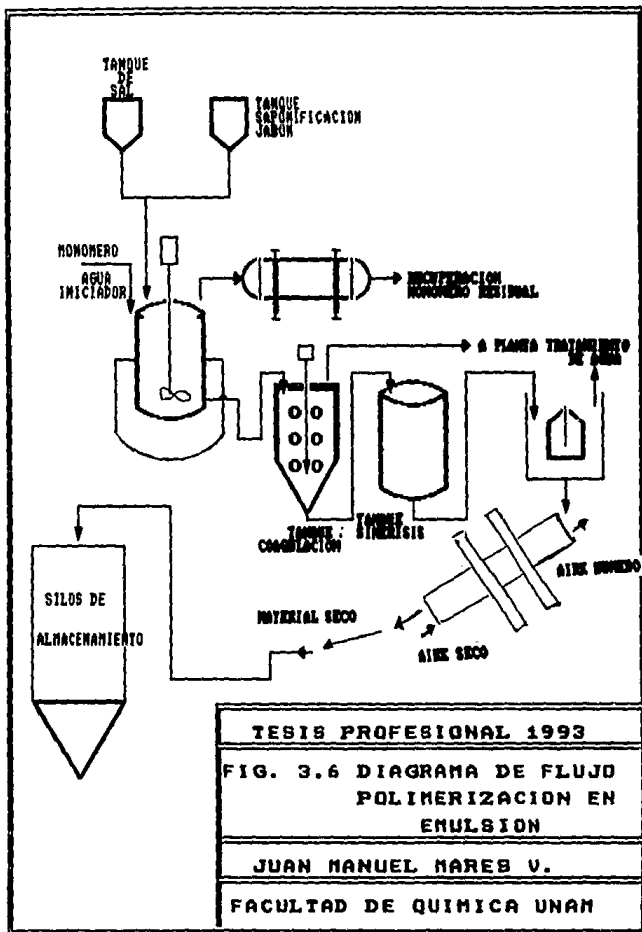
Por disociación del iniciador se forman radicales libres en la fase acuosa que pueden reaccionar con las moléculas de monómero que están solvatadas debido a su área interfacial mucho mayor, un radical en el agua tiene más probabilidad de chocar con un monómero contenido en las micelas que con una gota de monómero. Por esta razón la polimerización tiene lugar dentro de las micelas. Ahí se consume el monómero, el cual es constantemente alimentado mediante difusión a través de la fase acuosa.

Las micelas aumentan de tamaño por el polímero formado y se transforman lentamente en partículas de polímero (partículas látex) de forma esférica, en las cuales continúa existiendo monómero en forma disuelta.

Al final de la reacción el látex obtenido es coagulado, el polímero coagulado es lavado vigorosamente para eliminar materiales extraños y después secado. También puede

utilizarse en forma de látex para la fabricación de pinturas, adhesivos, etc.

La figura 3.6 muestra un diagrama de flujo para producción de homopolimeros y copolimeros de estireno por el proceso de emulsión por lotes.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 3.6 DIAGRAMA DE FLUJO POLIMERIZACION EN EMULSION

JUAN MANUEL NARES V.

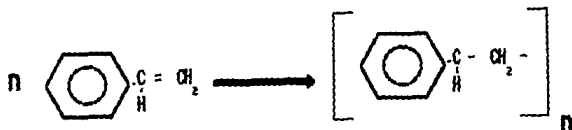
FACULTAD DE QUIMICA UNAM

CAPITULO 4

NATURALEZA DE LA REACCION DE POLIMERIZACION Y MECANISMO

CAPITULO IV
POLIMERIZACION DE ESTIRENO

La polimerización de estireno es una reacción en cadena, la cual se produce por cualquiera de las técnicas de polimerización revisadas en el capítulo anterior, obteniendo un polímero transparente de gran claridad y excelentes propiedades físicas, la reacción puede mostrarse esquemáticamente así:



La naturaleza exacta de la polimerización de estireno no es rigurosamente conocida, sin embargo, el polímero puede ser caracterizado por su grado promedio de polimerización.

La polimerización se produce por calor o con ayuda de iniciadores, además con la ayuda de aditivos como pigmentos, plastificantes, etc se logra una variedad amplia en las propiedades de los polímeros obtenidos.

MECANISMO

La polimerización del estireno por radicales libres consiste en una secuencia de tres pasos básicos que son:

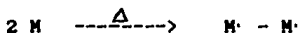
- a) Iniciación
- b) Propagación
- c) Terminación

A) INICIACION

El paso de iniciación de la polimerización por radicales libres puede estar formado por los siguientes métodos:

a1) INICIACION TERMICA

Su naturaleza no ha sido aún bien definida en la actualidad; se ha propuesto un mecanismo para la activación térmica, el cual involucra una reacción de iniciación bimolecular llevada a cabo por la colisión de 2 moléculas de monómero para producir dos radicales libres, la reacción puede esquematizarse de la siguiente manera:



Donde M = Monómero

Por lo tanto la velocidad de iniciación será expresada por la ecuación:

$$r_i = K_d (M)^2$$

Donde r_i = Velocidad de iniciación

k_d = Constante de velocidad para la descomposición térmica.

a2) INICIACION POR DESCOMPOSICION DE INICIADORES

Este método depende de la adición de un generador de radicales libres o iniciador..

La rapidez de descomposición de los iniciadores sigue usualmente una cinética de primer orden y depende de la cantidad de solvente (si se utiliza), así como de la temperatura de polimerización.

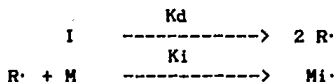
La constante de rapidez de la reacción de descomposición depende de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

$$K_d = A \exp [-E_a/RT]$$

Los iniciadores comúnmente utilizados son peróxidos, y azocompuestos; los iniciadores que más se utilizan

industrialmente son el AIBN (2,2 Azo isobutironitrilo) y el Peróxido de Benzóilo.

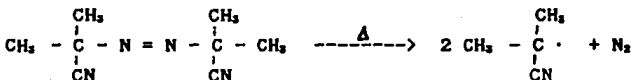
En general todos los iniciadores siguen la reacción:



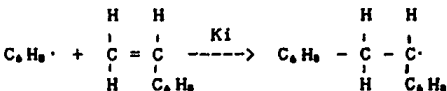
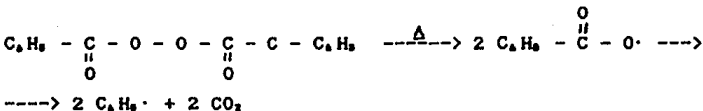
Donde: I = Iniciador
 R· = Radicales libres
 Kd = Constante de velocidad de disociación del iniciador
 M = Molécula de monómero
 Ki = Constante de velocidad de paso de iniciación.

Las ecuaciones de descomposición del AIBN y Peroxido de Benzóilo son:

Para Azocompuesto



Para BPO



La diferencia entre los diversos tipos de iniciadores es básicamente debido a lo siguiente:

1) Las condiciones bajo las cuales la descomposición homolítica ocurre afecta la reacción, principalmente es función de la temperatura.

2) Debido a la recombinación y a otras reacciones paralelas de los radicales libres, la eficiencia del iniciador suele ser menor de 100%, es por ello que se emplea un factor de eficiencia, f , en las ecuaciones de rapidez de descomposición. La velocidad de iniciación será:

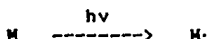
$$r_i = d(M) / d(t) = 2 K_d f (I)$$

Donde: f = Eficiencia del iniciador
 K_d = Constante de velocidad para la descomposición del iniciador
 (I) = Concentración del iniciador

El valor de f frecuentemente esta en el rango de 0.5 - 0.9

a3) INICIACION FOTOQUIMICA

Los rayos ultravioleta son muy efectivos para la iniciación fotoquímica, debido a que una molécula de monómero puede ser activada por la absorción de energía UV, produciéndose la siguiente reacción:



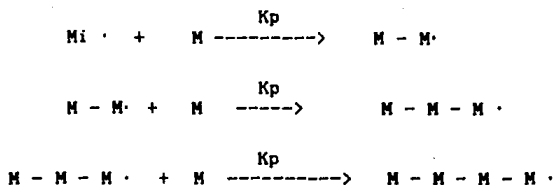
Este tipo de activación del monómero de estireno es muy poco utilizado, debido a que el estireno puede ser fácilmente polimerizado por otros medios.

B) PROPAGACION

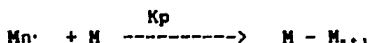
Este paso consiste en el crecimiento de $M_i\cdot$ por adición sucesiva de moléculas de monómero en grandes números.

Cada adición incrementa el tamaño del radical, el cual tiene la misma identidad que el anterior, excepto que es más grande por una unidad de monómero.

Esta etapa puede esquematizarse de la siguiente forma:

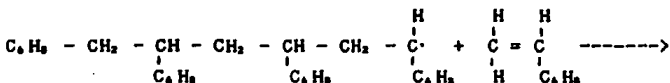
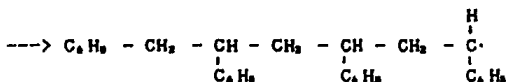
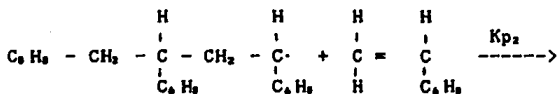
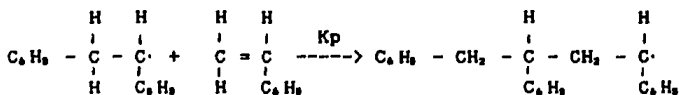


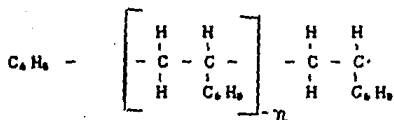
En términos generales



K_p = Constante de propagación

Aplicandolo a la polimerización del estireno iniciada por Peroxido de Benzóilo.





Suponiendo que todos los radicales libres tienen la misma reactividad, entonces la velocidad de propagación se puede representar de la siguiente forma :

$$r_p = -d(M) / dt = K_p (R\cdot) (M)$$

$$(R\cdot) = \{ (R_n\cdot) \}$$

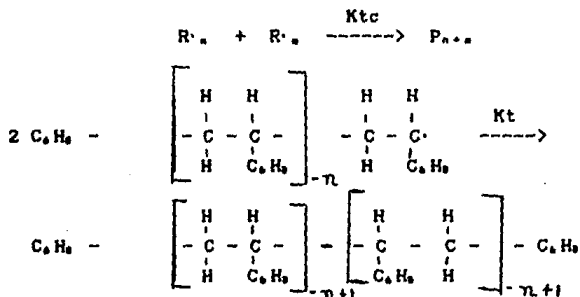
- r_p = Velocidad de propagación
 K_p = Constante de velocidad para la propagación
 $(R\cdot)$ = Concentración total de radicales libres
 (M) = Concentración de monómero

C) TERMINACION DE LA CADENA

Existen 2 reacciones importantes por medio de las cuales un radical de polímero en crecimiento se convierte en una molécula inactiva, las cuales son la terminación por adición o por dismutación.

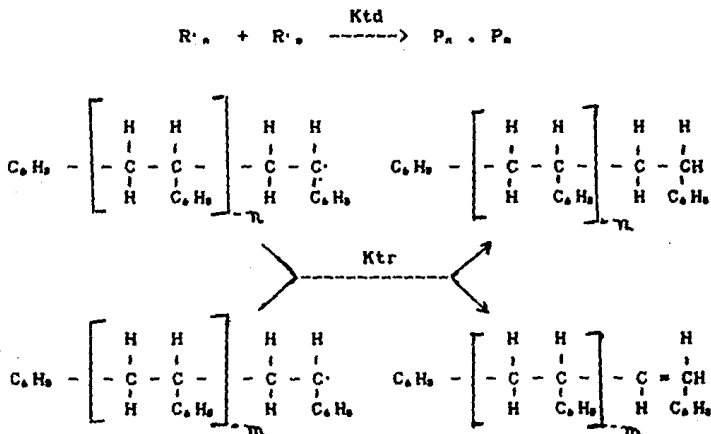
TERMINACION POR ADICION

En este mecanismo 2 radicales en crecimiento se combinan y forman un enlace covalente formando una molécula final saturada como se muestra a continuación:



TERMINACION POR DISMUTACION

Esto es menos frecuente y consiste en que un Hidrógeno en posición beta de un radical en crecimiento, se transfiera a un segundo radical obteniéndose 2 moléculas de polímero, una terminada con una extremidad saturada y la otra terminada por una extremidad insaturada. A continuación se ejemplifica para el caso del Poliestireno:



En la polimerización de estireno la terminación por adición es la que ocurre predominantemente.

La velocidad de desaparición de radicales libres esta dada por:

$$r_t = d(R\cdot) / dt = \underbrace{(Ktc + Ktd)}_{Kt} (R\cdot)^2 = Kt (R\cdot)^2$$

$$Kt = Ktc + Ktd$$

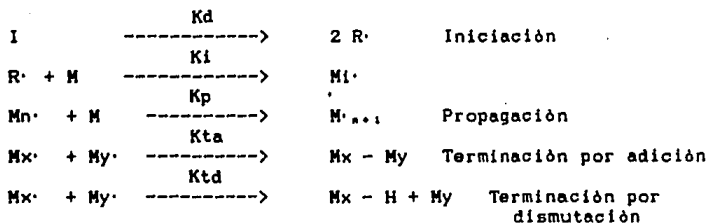
CINETICA DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES
EXPRESION DE VELOCIDAD

Como hemos visto en el mecanismo de polimerización anterior la parte principal del proceso se encuentra en el paso de propagación, para obtener la ecuación cinética de polimerización es necesario hacer varias suposiciones:

1) La primera suposición es que la constante de velocidad de propagación (K_p) y la constante de velocidad de terminación (K_t), son independientes del tamaño del radical, por lo que solo existen una velocidad global de propagación y una velocidad global de terminación.

Hay evidencia experimental amplia que indica que aunque la reactividad del radical depende del tamaño desaparece después de dimero o trimero.

La polimerización sucede en las siguientes reacciones:



Entonces tenemos que el monómero se consume por la reacción de iniciación y por la reacción de propagación, y por lo tanto la velocidad de polimerización es igual a la velocidad de desaparición del monómero y esta dada por:

$$r_{tot} = -d(M) / dt = r_i + r_p$$

r_i = Velocidad de iniciación

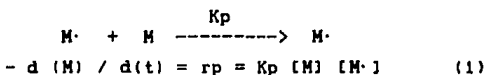
r_p = Velocidad de propagación

2) Una segunda suposición es que cada radical formado participa en un gran número de reacciones de propagación, por lo cual el número de moléculas de monómero que reaccionan en el paso de iniciación es muy pequeño comparado con el número de moléculas que reaccionan en el paso de propagación, produciendo un polímero de alto peso molecular.

Tomando en cuenta esta suposición, podemos despreciar la velocidad de iniciación frente a la velocidad de propagación. Por lo que la velocidad total de polimerización se puede expresar de la siguiente forma:

$$r_{\text{tot}} = -d(M) / d(t) = r_p$$

Esta velocidad de propagación es la suma de muchos pasos individuales de propagación, y tomando en cuenta la primera suposición que todos los radicales tienen la misma reactividad, queda expresada por la expresión ya revisada en esta etapa que es:



Donde M = Concentración del monómero
 $M \cdot$ = Concentración total de radicales
 K_p = Constante de velocidad de propagación de Arrhenius

La concentración de radicales $[M \cdot]$ es difícil de medir, ya que se encuentran en el orden de 10^{-8} molar, por lo que es necesario sustituirlo por otra expresión.

3) Para efectuar esto se hace la tercera suposición llamada de estado estacionario, la cual considera que la concentración de radicales aumenta inicialmente, pero casi instantáneamente alcanza un valor constante, por lo que la velocidad de iniciación, es igual a la velocidad de terminación, es decir:

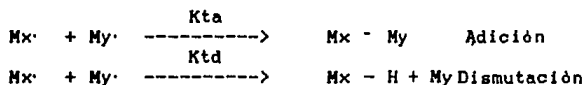
$$r_i = r_t$$

Donde r_i = Velocidad de iniciación
 r_t = Velocidad de terminación.

Esta suposición de estado estacionario se utiliza frecuentemente en el desarrollo de cinéticas de muchas reacciones donde se involucran la presencia de intermediarios de alta reactividad a muy bajas concentraciones.

La validez de la suposición de estado estacionario se ha discutido y demostrado experimentalmente, y es válida en muchas polimerizaciones.

Se llega al estado estacionario después de iniciada la reacción, en un tiempo muy pequeño del orden de segundos



$$r_t = K_t [M \cdot]^2$$

donde

$$k_t = k_{ta} + k_{td}$$

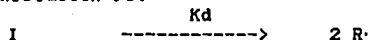
con la suposición de estado estacionario tenemos que:

$$r_i = r_t = K_t [M \cdot]^2$$

$$\text{Despejando} \quad [M \cdot] = (r_i / K_t)^{1/2} \quad (2)$$

Ec. cinética de la polimerización

Esta expresión está en función de la velocidad de iniciación, así que debemos encontrar la expresión para r_i , como se ha dicho anteriormente la reacción de iniciación consiste en dos pasos; el primero es la homólisis térmica del iniciador, y el segundo la adición del radical a la primera molécula de monómero; en la mayoría de las polimerizaciones el segundo paso es mucho más rápido que el primero, por lo que la homólisis del iniciador es el paso determinante de la velocidad de iniciación r_i .



$$r_i = -d(I) / dt = 2 K_d (I)$$

Como no todos los radicales formados son activos debido a la probabilidad de combinación, por la posibilidad de

terminación con un radical primario, por poder dar radicales inactivos en polimerización, etc., es necesario utilizar el coeficiente de eficiencia de iniciador f ya mencionado quedando

$$r_i = f \cdot 2 K_d (I)$$

sustituyendo en (2) queda:

$$r_p = K_p (M) \left(\frac{f \cdot 2 K_d (I)}{K_t} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Ecuación final cinética de la polimerización por radicales libres

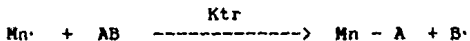
EFFECTO DE TRANSFERENCIA DE CADENA

En muchos sistemas de polimerización el peso molecular del polímero tiende al final de la reacción a resultar mas bajo que el previsto sobre las bases de polimerización, este efecto es debido a la terminación prematura del crecimiento del polímero por la transferencia de un Hidrogeno u otra especie química proveniente de algún compuesto presente en el sistema (monómero, iniciador, solvente, polímero o una adición de agente químico), y reciben el nombre de reacciones de transferencia de cadena.

Estas reacciones finalizan la formación de un radical en crecimiento, pero dan origen a otro radical, que en ciertos casos puede reaccionar con el monómero.

En si es una reacción de desplazamiento del radical a otra especie química.

La reacción puede esquematizarse de la siguiente forma:



AB = Agente de transferencia de cadena

Normalmente el termino A es un Hidrógeno, pero puede a veces ser cualquier especie química como por ejemplo Halógenos.

El agente de transferencia resulta en la producción de un nuevo radical B' el cual reinicia la polimerización.



La transferencia de cadena provoca un decremento en el tamaño del polímero que ocasiona la disminución del peso molecular del polímero obtenido.

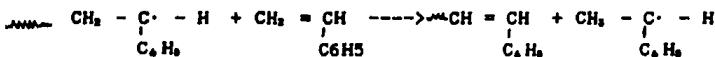
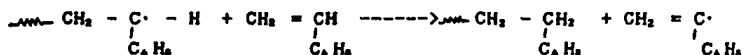
Generalmente se utiliza Mercaptanos (tioles) con cadena alifática como agentes de transferencia, debido a sus altos valores de constante de transferencia de cadena (C_q), esta constante adimensional se define como el resultado de la relación K_{tr}/K_p , donde K_{tr} y K_p son las constantes de velocidad de transferencia y propagación respectivamente (sus unidades son $L/(\text{mol} \cdot \text{seg})$), si C_q se incrementa los agentes de cadena vienen a ser más efectivos, en la tabla 4.1 se muestran constantes importantes de distintos agentes de transferencia para la polimerización de estireno.

Existen 2 tipos de transferencia, uno donde el radical B tiene la misma reactividad que el radical en crecimiento, aquí la polimerización continúa normalmente con la misma velocidad y solamente se modifica el peso molecular, a este se le llama transferencia normal.

La transferencia donde el radical B' tiene una menor reactividad, se observará una disminución en el peso molecular y en la velocidad de polimerización, esta se llama transferencia anormal.

Todas las especies presentes en la reacción pueden tener la función de agente de transferencia de cadena, por lo cual podemos tener:

a) Reacción de transferencia con el monómero



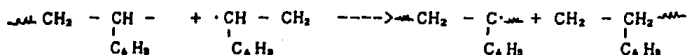
COMPUESTO	C _q	TEMPERATURA °C
BENCENO	2 X 10 ⁻⁵	100
TOLUENO	5 X 10 ⁻⁵	100
ETILBENCENO	1.4 X 10 ⁻⁴	100
ISOPROPILBENCENO	2 X 10 ⁻⁴	100
ESTIRENO	5 X 10 ⁻⁵	100
DIMERO DE ESTIRENO	1.2 X 10 ⁻⁴	100
t - BUTILBENCENO	6 X 10 ⁻⁵	100
CLOROFORMO	5 X 10 ⁻²	100
TETRACLORURO DE CARBONO	1.8 X 10 ⁻²	100
ETIL TIOLICOLATO	5.8 X 10 ¹	100

TESIS PROFESIONAL 1993

**CONSTANTES DE TRANSFERENCIA
DE CADENA EN POLIMERIZACION DE
ESTIRENO**

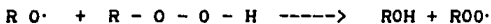
**JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ
FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.**

b) Reacción de transferencia con el polímero



Esta transferencia puede producir una macromolécula que ya había perdido su actividad, y comenzar a crecer generalmente por una ramificación.

c) Reacción de transferencia con el iniciador



Los radicales transfieren sobre el iniciador y propagan así su descomposición.

d) Reacción de transferencia con Mercaptano



En el caso del estireno las reacciones de transferencia son mínimas y pueden ciertamente despreciarse, por lo que no se tomaran en cuenta en la ecuación cinética de polimerización.

CAPITULO 5
POLIMERIZACION DE ESTIRENO
EN SUSPENSION

CAPITULO V

POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN SUSPENSION

La polimerización en suspensión ha venido ha ser el método comercial más importante para la polimerización de algunos monómeros olefinicos como el Poliéstireno y Cloruro de Vinilo. Son claras las razones por las que hay un gran desarrollo industrial de polimerización en suspensión, la más importante es que el gran calor de polimerización puede ser disipado.

En la polimerización en suspensión se distinguen tres etapas principales las cuales se describen a continuación:

En la primera etapa cuando la polimerización inicia, un monómero o mezcla de monómeros es dispersada por una agitación mecánica fuerte en gotitas suspendidas en una segunda fase líquida en la cual el monómero y el polímero son insolubles, coexistiendo dos fases, una fase monómero o dispersa que es insoluble en agua, la cual puede ser una mezcla de diferentes monómeros y llevar a cabo una copolimerización en suspensión y la fase acuosa o continua que mantiene el monómero en forma de pequeñas gotitas y permite el intercambio de calor.

Las gotas formadas pueden coalescer y ser redispersadas mas tarde. De esta manera las partículas formadas estan en un estado estacionario de dos procesos que se superponen; los cuales son:

Uno de desintegración de las gotas en fase continua, y el otro de recombinación por contacto de las mismas gotas. El sistema corresponde a una dispersión líquido - líquido hasta un 20% de conversión.

Durante la segunda etapa se tiene un rápido incremento de la viscosidad de la dispersión debido al crecimiento de la proporción polímero/monómero, por lo que cada gota de monómero se comporta como un pequeño reactor de polimerización en masa, volviéndose pegajosas y con una fuerte tendencia a aglomerarse, fig. 5.1.

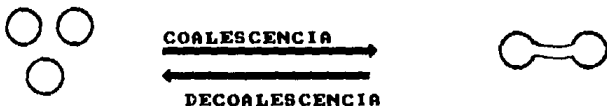
Los resultados de una aglomeración excesiva son la pérdida de control de la temperatura del reactor y la coalescencia generalizada de gotas que forman una gran masa en el interior del reactor, la cual es difícil de retirar.

En este caso una agitación más vigorosa solo intensificaría este efecto; por lo tanto se hace necesario contar con un agente capaz de mantener estable la suspensión por el resto de la reacción.

La adición de un agente de suspensión ayuda a evitar la aglomeración de las gotas durante la etapa pegajosa, hasta alcanzar un estado en que la rigidez de las gotas (ahora puede llamarse perla), es tal que no pueden deformarse ni pegarse entre sí, en este punto comienza la tercera y última etapa de la polimerización en suspensión en la que tenemos un polímero rígido que se manifiesta como perlas compactas.

COALESCENCIA - DECOALESCENCIA

GOTAS DE ESTIRENO



DURANTE LA POLIMERIZACION LA VISCOSIDAD DE LAS GOTAS DE ESTIRENO AUMENTA. EN ESTA ETAPA LA DECOALESCENCIA ES MAS DIFICIL DE OCURRIR QUE LA COALESCENCIA

SI NO SE UTILIZA UN AGENTE DE SUSPENSION LAS GOTAS DE ESTIRENO SE UNEN EN UNA SOLA MASA Y UNA SOLA FASE ORGANICA SE SOLIDIFICA, ESTE ES EL PRINCIPIO DE POLIMERIZACION EN MASA

NOBOTROS PODEMOS EVITAR LA COALESCENCIA CON LA ADICION DE UN AGENTE DE SUSPENSION, EN NUESTRO CASO SE UTILIZA EL FOSFATO TRICALCICO.

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 5.1

COALESCENCIA - DECOALESCENCIA

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

AGENTES DE SUSPENSION

El principal problema en la polimerización en suspensión es lograr la formación de una suspensión con tamaño de perla tan uniforme como sea posible y la prevención de la coalescencia de esas gotas de monómero durante la polimerización.

El problema es eliminado mediante la adición de agentes estabilizadores de suspensión que pueden ser:

- .) Polímeros orgánicos solubles en agua
- .) Materiales inorgánicos finamente divididos e insolubles en agua.

La acción de estos agentes es cubrir la superficie de las perlas, sin interferir químicamente con la reacción, evitando que las perlas coalescan entre sí.

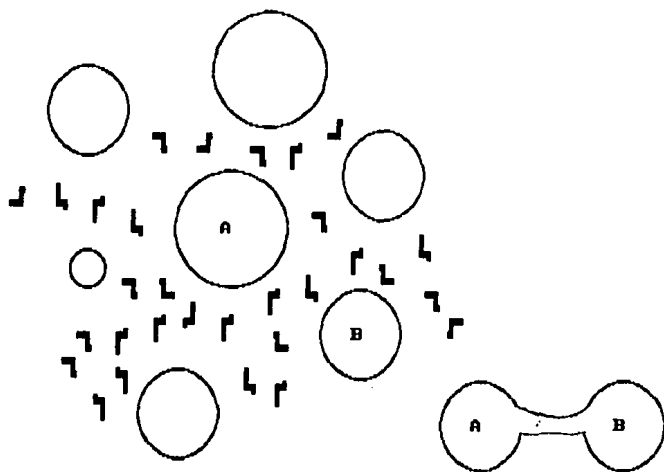
Estos agentes de suspensión se pueden clasificar en:

- a) Agentes naturales sin modificar como el Almidón y la Caseína.
- b) Agentes sintéticos como el Ácido Polimetacrílico, Alcohol polivinílico, etc.
- c) Agentes minerales como Hidróxido de Aluminio y Fosfato Tricalcico.

En Polímeros de México el agente de suspensión utilizado es el Fosfato Tricalcico finamente dividido y la cantidad a utilizar esta en función del tamaño de partícula que se desea obtener, fig 5.2.

Church y Shinner (ref 7), han clasificado las dispersiones de la siguiente manera :

- 1) Dispersión estable: aquellas que no se rompen durante largo tiempo aún sin agitación.
- 2) Dispersiones inestables: aquellas que se rompen sin agitación y que con agitación la coalescencia y la ruptura de gotas están en equilibrio.
- 3) Suspensiones estabilizadas por turbulencia: en las cuales un agente de suspensión se adiciona para estabilizar las gotas en un estado dado de agitación y ayuda a disminuir su tasa de coalescencia.



PARA FAVORECER LA DECOALESCENCIA DEBERA UTILIZARSE EL FOSFATO TRICALCICO, EL CUAL ES INSOLUBLE EN EL AGUA E INSOLUBLE EN ESTIRENO, SU FUNCION ES FORMAR UNA BARRERA ENTRE LAS GOTAS DE ESTIRENO REGULANDO SU CRECIMIENTO. LA SOLUBILIDAD DEL FOSFATO TRICALCICO POR TEMPERATURA Y CONTAMINANTES QUE FAVORESCAN ESTA PROPIEDAD PROVOCAN QUE EL EFECTO DE BARRERA DISMINUYA, UN AGENTE ESTABILIZANTE AUMENTA LA EFICACIA DEL FOSFATO.

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 5.2 EL FOSFATO TRICALCICO
(TCP)

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

Se puede definir una dispersión líquido - líquido como un sistema en el cual exista agitación lo suficientemente fuerte para dividir la fase monómerica en gotas individuales por tanto tiempo como continúe la agitación. La estabilización de esta dispersión depende de varias condiciones:

1) Una película protectora debe estar presente para evitar la coalescencia de las gotas por adherencia.

2) La agitación debe ser suficientemente intensa para separar las gotas aglomeradas.

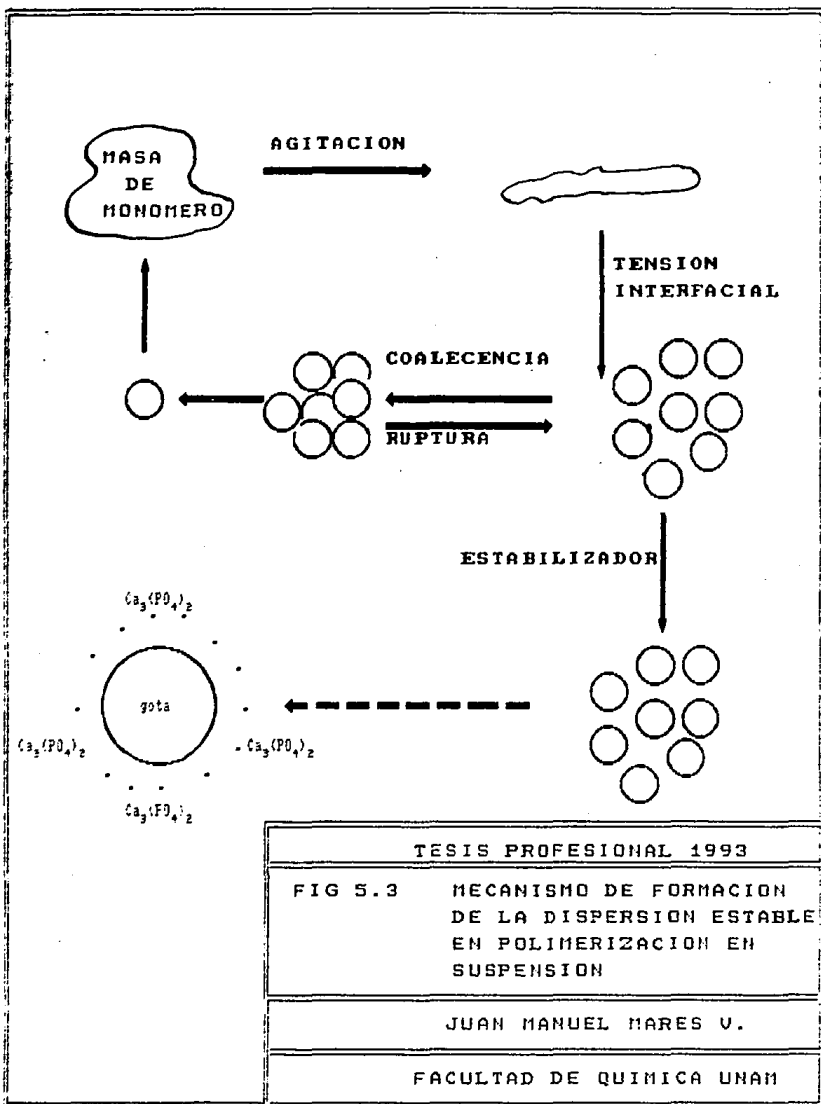
3) En el estado estable la tasa de coalescencia es igual a la de rompimiento por lo que no se deben notar rompimientos o coalescencias entre las gotas debidas a la agitación.

4) La agitación debe ser lo suficientemente fuerte para evitar la separación de la dispersión debido a la diferencia de densidad entre las dos fases.

Se ha propuesto el mecanismo de formación de la suspensión estable de un monómero insoluble en agua en un sistema acuoso, fig 5.3 .

El monómero es sometido a arrastre viscoso por agitación mecánica, produciendo una estructura alargada. la cual finalmente toma la forma de pequeñas gotas. Al mismo tiempo, ocurre un proceso inverso debido a la coalescencia, donde las gotas regresan a la masa monómerica original. Entonces se obtiene un equilibrio dinámico bajo la influencia de agitación constante. Estos grupos de gotitas se sostienen por débiles fuerzas de Van der Waals, siendo fácilmente dispersadas bajo el esfuerzo de rompimiento de un sistema agitado.

Ademas, a medida que la polimerización procede, la viscosidad de la gotita aumenta, lo cual ayuda a prevenir la distorsión de las gotas debido al arrastre viscoso; sin embargo también existe una alta probabilidad de agregación por medio de colisiones con glóbulos vecinos. Este fenómeno es minimizado con la adición de un estabilizante de suspensión que se absorbe selectivamente en la interfase formando una delgada película protectora.



RELACION MONOMERO / AGUA

La relación en peso entre el monómero y el agua varía entre 50:50 y 25:75, valores más altos de cantidad de agua están limitados por razones económicas, y más altos de monómero son excluidos porque la cantidad de agua, es insuficiente para mantener las gotas individualizadas.

El utilizar proporciones mayores a 50% de agua en el sistema lleva a obtener perlas de talla muy pequeña, debido a que la concentración de gotas dispersas en la fase continua es baja, lo cual disminuye la probabilidad de choque entre sí y por lo tanto la coalescencia de ellas producen perlas de menor tamaño.

Si se utilizan proporciones mayores al 50% de monómero la concentración de gotas por unidad de volumen es grande y la probabilidad de choque entre perlas aumenta, lo mismo que la velocidad de coalescencia lo que resulta en perlas de mayor tamaño. Esto podría llevar si no se tiene cuidado a tener una coalescencia generalizada y originar aglomeramientos en el interior del reactor, es por lo anterior que todos los productores de Poliestireno Expandible en México utilizan la relación 50:50.

ESTABILIZANTES (EXTENDERS)

Como se ha explicado en la anterior sección, el uso del Fosfato tricálcico (TCP), como agente de suspensión es debido a su tamaño de partícula pequeño y, en consecuencia a su gran área interfacial (superficie específica de 50 a 100 M² / gr), lo que permite obstruir el acercamiento entre gotas de monómero y detener la coalescencia.

En este proceso en particular, se utiliza 2 sustancias a las que se les ha denominado estabilizantes o "extenders" y cuya función principal es ampliar la protección aportada por el Fosfato tricálcico, debido a que este va perdiendo eficiencia conforme transcurre el proceso de polimerización.

El mecanismo por el cual se desarrolla esta protección no ha sido aun demostrado y la explicación mas aceptada ha sido planteada por Maclay (ref 8), la cual se expone a continuación:

El primer estabilizador utilizado en el proceso es el dodecibencensulfonato de sodio, que es un tensoactivo.

La utilización de un tensoactivo modifica la tensión superficial del agua, permitiendo una mayor dispersión del Fosfato tricálcico, además le confiere un carácter anfifático (hidrófilico y lipófilico), al cristal de Fosfato tricálcico que en un inicio presenta una superficie electropositiva.

El cristal de Fosfato tricálcico presenta esta superficie electropositiva por dos razones:

- a) Localización preferencial en la superficie del cristal de los cationes Calcio (Ca²⁺) solvatados en el agua.
- b) Aprisionamiento de cationes sodio provenientes de contaminantes presentes en el Fosfato tricálcico.

Por lo tanto, el tensoactivo se adsorbe en la superficie de las partículas del Fosfato tricálcico de manera que la parte anionica se orienta hacia el cristal, y la cadena alifática se orienta hacia el exterior.

De esta manera el Fosfato tricálcico es progresivamente lipófilico en la medida que el cristal se encuentre en los alrededores de las cadenas hidrocarbonadas.

El impedimento estérico de las cadenas hidrocarbonadas del tensoactivo determina que el cristal este completamente rodeado de una monocapa, en la cual el Fosfato tricálcico presenta únicamente características lipófilicas, esto depende de la superficie específica del cristal, de su concentración, de su modo de preparación, y de la agitación.

Como resultado, hay una mayor atracción de las partículas de Fosfato Tricálcico hacia la interfase monómero - agua, mientras que antes de la adición de tensoactivo los granos de Fosfato están preferentemente localizados en la fase acuosa.

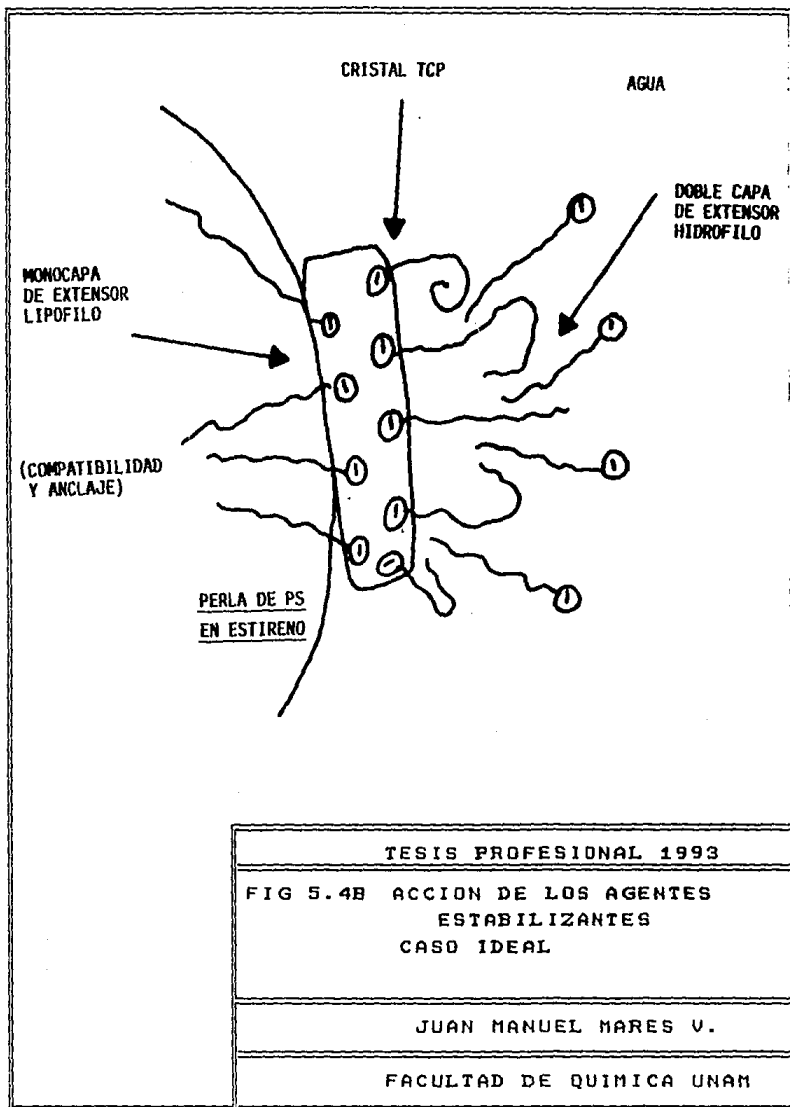
Es posible que se forme una segunda capa de tensoactivo aniónico, una vez que se ha formado la primera.

La adsorción de los aniones se da en la orientación contraria; es decir el grupo lipófilico en contacto con la monocapa que cubre la superficie del Fosfato tricálcico y el grupo hidrófilico en contacto con la fase acuosa externa. En este caso las partículas modificadas de Fosfato tricálcico se vuelven hidrófilicas nuevamente y disminuye su afinidad por la interfase monómero - agua ver fig 5.4 .

Las consecuencias de la adición de tensoactivo son:

- a) disminución de la aglomeración del Fosfato Tricálcico que se encuentra finamente dividido, lo cual podría hacer perder la estabilidad de la suspensión.
- b) Disminución de la característica electropositiva de la superficie del cristal y tomar característica anfipática que lo inclina a posicionarse en la interfase monómero - agua.
- c) Mejora la fijación física del Fosfato Tricálcico en la interfase agua - estireno y agua - poliestireno.
- d) Cambian los ángulos de contacto de la interfase líquido - sólido o monómero - agua.

El uso de un segundo extender mejora la estabilidad de la suspensión por la acción sobre la superficie de la perla,



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 5.4B ACCION DE LOS AGENTES ESTABILIZANTES CASO IDEAL

JUAN MANUEL MARES V.

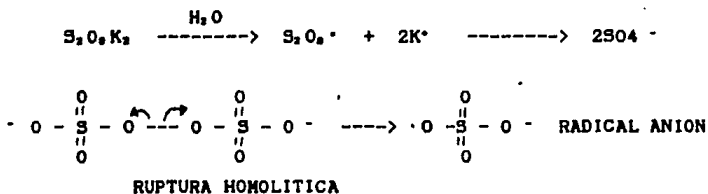
FACULTAD DE QUIMICA UNAM

acelerando la polimerización en la superficie para ayudar a la estabilidad durante la etapa viscosa de la reacción.

El segundo extender empleado es el persulfato de potasio, este material no es un tensoactivo, sino un promotor de radicales libres, el extender se forma in situ a partir del persulfato presente; esta es la diferencia fundamental que explica la eficacia del persulfato. La acción del Persulfato se explica a continuación:

A) REACCIONES DE FORMACION

El persulfato se disocia en el agua liberando radicales aniones que inducen la polimerización del estireno soluble en agua conduciendo a la formación de Sulfato de Poliestireno (PSS).

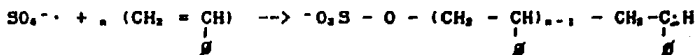
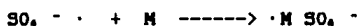


B) POLIMERIZACION DE ESTIRENO DISUELTO EN EL AGUA

El radical anión es soluble en el agua y polimeriza el estireno soluble en el agua (aproximadamente 620 ppm a 80 °C), siendo bastante similar a la polimerización en emulsión, pero la diferencia es que en este proceso no se produce la formación de micelas.

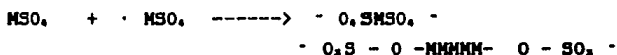
Los inhibidores solubles en el agua como los glicoles impiden la formación de tensoactivos, de manera similar a como los inhibidores solubles en el estireno como el Terbutilcatecol (TBC) impide la polimerización.

La polimerización de estireno disuelto en agua se esquematiza así:



TERMINACION CLASICA POR COMBINACION

Algunas cadenas formadas en medio acuoso conducen a un disulfato de poliestireno (PSDS)



Entre una cadena formada en el agua y una cadena formada en las gotas de estireno conducen a un monosulfato de poliestireno (PSS) en su mayoría.



El Persulfato de potasio es menos estable que el Peroxido de Benzoylo (BPO)

$t_{1/2}$ Persulfato = 45 min a 90 °C, contra $t_{1/2}$ BPO = 4 Hrs a 90 °C.; Así después de 50 °C, las cadenas de sulfato de poliestireno son formadas en el agua, mientras que las cadenas normales forman las gotas de Poliestireno.

Los iones del monosulfato (mayoritariamente) y del Disulfato de poliestireno presentes en el agua, se adsorben en la superficie de los cristales de Fosfato tricálcico infiriendole a la superficie del cristal características lipofílicas, lo que incrementa la afinidad del cristal por la interfase estireno - agua y lo ubica en esta zona, donde las cadenas de poliestireno formadas en el agua, se ponen en contacto con las cadenas de las gotas y conducen por combinación a dar cadenas de monosulfato de poliestireno (cuando la medida de la cadena lo permite).

Este mecanismo prevalece en su mayoría hasta la descomposición completa del persulfato de potasio, lo cual ocurre en 4 Hrs a 90 °C. Finalmente la mayor parte de el Sulfato de poliestireno formado es deshechado en las aguas madres durante el lavado del polímero al finalizar la reacción.

Falta comentar que el momento de fabricar las cadenas de sulfato de poliestireno no se le ha dado la importancia, debido a que se forma por efecto de la temperatura, comparando contra la adición rápida de tensoactivo, las especies son diferentes, pero el efecto del estabilizador sera el mismo que el suministrado por el dodecibencensulfonato de sodio.

Al introducir el Dodecibencensulfonato de sodio desde el inicio, este se va a repartir en forma homogénea sobre todas las caras del cristal. Por el contrario, el monosulfato de poliestireno generado progresivamente recubre parcialmente el cristal de Fosfato tricálcico que se vuelve cada vez mas lipófilo.

La cara del cristal mas lipófila se orienta hacia la fase orgánica durante las incesantes transferencias de materia debidas a la agitación, cuando la fase orgánica (estireno), se encuentra todavia fluida, es decir a baja conversión de polimerización, luego, cuando este forma la primera capa, las nuevas moléculas de monosulfato de poliestireno procedentes del agua se pegan preferentemente a la cara orientada hacia el agua, creando así la doble capa hidrófila orientada hacia el agua. Esta estructura se ve favorecida por el hecho de que al aumentar la viscosidad de la fase orgánica, los cristales de Fosfato tricálcico que se encuentran ubicados en un medio mas consistente, cambian de posición menos fácilmente. De esta manera , la formación del monosulfato de poliestireno conduce a una fijación armoniosa en el cristal que tiende hacia el caso ideal que se presenta en la fig 5.4.

(MacIay reúne en su trabajo alguna evidencia experimental de que las cadenas de monosulfato de poliestireno se fijan en

los cristales de Fosfato tricálcico, pero no propone el mecanismo por el cual esto ocurre).

FORMACION DE UN EXTENDER DE ALTAS MASAS MOLECULARES

Las masas moleculares de la cadena de poliestireno del extensor son algo mas grandes que las de las perlas debido a la velocidad de terminación mas reducida en el agua (ref.8). Por lo que el uso del Dodecibencensulfonato de sodio, tiene algunas ventajas favorables; como se muestra a continuación:

Economía de materia prima, puesto que a partir de una molécula de masa 231 se genera una molécula de extender de masa 200,000, mientras que el rendimiento en monosulfato de poliestireno a partir del persulfato de potasio es no cuantitativo, debido a que se tienen reacciones de hidrólisis, pérdida de especies químicas por pérdida en el agua de disulfato de poliestireno, etc.

El monosulfato de poliestireno tiene poder tensoactivo mas bajo que el del dodecibencensulfonato, la reducción de la tensión interfacial estireno - agua es de 25 dinas/cm para 50 ppm de dodecibencensulfonato contra 2300 ppm del monosulfato de poliestireno.

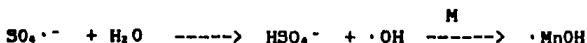
Con dosis muy grandes de persulfato, se desestabiliza la suspensión, porque el pH se vuelve demasiado ácido produciendo una hidrólisis del sulfato que conduce a un hidróxido mucho menos estabilizador de la suspensión, esta observación nos lleva a hablar de debilidades del sistema de estabilización del persulfato que se originan en algunas reacciones secundarias.

Tres son las reacciones secundarias que pueden originar incidentes:

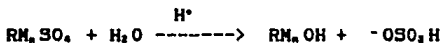
a) Transferencia de radicales a un inhibidor



b) Transferencia de radicales al agua



c) Hidrólisis en medio ácido



El resultado de estas reacciones secundarias es una pérdida de estabilizador. Las moléculas formadas por las 2 últimas reacciones llevan el OH, pero el Hidróxilo solo estabiliza una suspensión con contenidos muy fuertes de OH, (por ejemplo, el alcohol polivinílico cuando es usado como agente de suspensión). Aquí, tenemos un solo OH por cadena.

El pH de la suspensión deberá mantenerse por arriba de 5, en presencia de fuertes cantidades de iniciador y persulfato, además recomendable tamponar el medio con sal poco soluble.

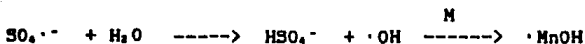
Los inhibidores molestos, por suerte, no son mas que aquellos solubles en agua como los glicoles; los inhibidores usados para estabilizar el estireno como el TBC (terbutilcatecol), parece no tener efecto alguno.

El sistema Fosfato Tricálcico - persulfato de potasio, permite reducir la polidispersidad de la granulometría de las perlas, gracias a su distribución mas armoniosa del extender en el cristal, lo cual le permite ser menos sensible a las variaciones del contenido Fosfato tricálcico / Tensioactivo y ofrecer una gran estabilidad en concentraciones de 1.5 - 100 ppm.

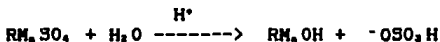
Por el contrario en el sistema Fosfato tricálcico/Dodecilsulfonato de sodio, una pequeña variación en la relación, trae como consecuencia pérdida total de la suspensión.

En Nacional de Resinas el proceso tiene la particularidad, de utilizar una combinación de los 2 sistemas estabilizadores, lo que permite una flexibilidad para modificar las

b) Transferencia de radicales al agua



c) Hidrólisis en medio ácido



El resultado de estas reacciones secundarias es una pérdida de estabilizador. Las moléculas formadas por las 2 últimas reacciones llevan el OH, pero el Hidróxilo solo estabiliza una suspensión con contenidos muy fuertes de OH, (por ejemplo, el alcohol polivinílico cuando es usado como agente de suspensión). Aquí, tenemos un solo OH por cadena.

El pH de la suspensión deberá mantenerse por arriba de 5, en presencia de fuertes cantidades de iniciador y persulfato, además recomendable tamponar el medio con sal poco soluble.

Los inhibidores molestos, por suerte, no son más que aquellos solubles en agua como los glicoles; los inhibidores usados para estabilizar el estireno como el TEC (terbutilcatecol), parece no tener efecto alguno.

El sistema Fosfato Tricalcico - persulfato de potasio, permite reducir la polidispersidad de la granulometría de las perlas, gracias a su distribución más armoniosa del extender en el cristal, lo cual le permite ser menos sensible a las variaciones del contenido Fosfato tricalcico / Tensioactivo y ofrecer una gran estabilidad en concentraciones de 1.5 - 100 ppm.

Por el contrario en el sistema Fosfato tricalcico/Dodecilsulfonato de sodio, una pequeña variación en la relación, trae como consecuencia pérdida total de la suspensión.

En Nacional de Resinas el proceso tiene la particularidad, de utilizar una combinación de los 2 sistemas estabilizadores, lo que permite una flexibilidad para modificar las

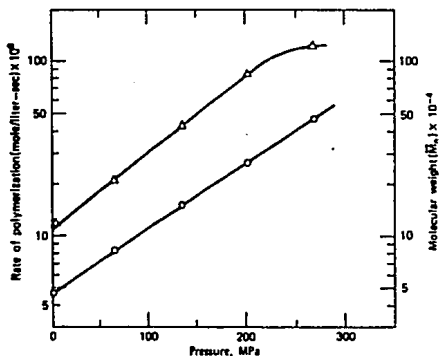
proporciones de Fosfato tricálcico en el sistema y de esta manera, controlar el tamaño de partícula deseado sin riesgo de desestabilización y pérdida de la suspensión.

EFFECTO DE LA PRESION

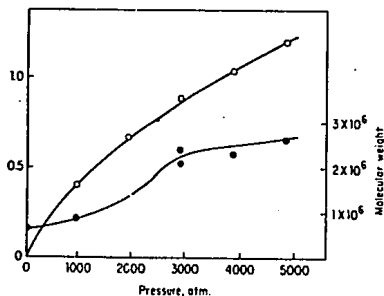
EL efecto de la presión sobre la polimerización, es un tema que todavía no ha sido extensamente estudiado, sin embargo experiencias prácticas reportadas por Odian (ref. 13) y Aaser (ref. 12), indican que altas presiones en el sistema reaccionante traen como consecuencia considerables incrementos en las velocidades de polimerización y en el peso molecular.

Estos efectos son mostrados en las figuras a y b, donde se muestran los efectos en la reacción de polimerización de estireno en suspensión a 25 °C iniciada por radiación Ultravioleta, y el efecto en la reacción iniciada por Peroxido de Benzoino a 60 °C.

La temperatura y la presión se afectan de manera directamente proporcional entre ellas si no son mantenidas constantes estas dos variables y un incremento en estas variables traen como consecuencia un incremento en la velocidad de reacción y un descenso en el peso molecular promedio del polímero y por lo tanto un descenso en sus propiedades mecánicas obtenidas.



a) EFECTO DE LA PRESION EN LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACION (○) Y EN EL PESO MOLECULAR DEL POLIMERO (△) PARA LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO INICIADA POR RADIACION A 25 °C



b) EFECTO DE LA PRESION EN LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACION (○) Y EN EL PESO MOLECULAR DEL POLIMERO (●) PARA LA REACCION DE POLIMERIZACION DE ESTIRENO INICIADA POR PEROXIDO DE BENZOILO A 60 °C.

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG.5.65 EFECTO DE LA PRESION EN LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

Odian (ref. 13) indica que la reacción de polimerización de estireno en suspensión puede considerarse como fluido Newtoniano hasta una relación monómero - agua 1:1; si se utiliza proporciones mayores al 50% de monómero, la cantidad de agua es insuficiente para mantener las gotas individualizadas y su comportamiento es similar al proceso en masa, es decir como un fluido no Newtoniano.

Los efectos de mezclado encuentran su fundamento en la teoría de dinámica de fluidos. En el estudio de sistemas de mezclado son de gran importancia los siguientes grupos adimensionales:

Número de Reynolds = $\rho N D_i^2 / \mu$, que representa la relación de la fuerza aplicada, respecto a las fuerzas viscosas de arrastre (μ).

Número de Weber = $N^2 D_i^3 / \sigma$, que representa la relación de la fuerza aplicada, respecto a las fuerzas de Tensión superficial (σ).

Número de Froude = $N^2 D_i^3 / g$, que representa la relación de la fuerza aplicada respecto a las fuerzas gravitacionales (g).

Donde : ρ = Densidad del sistema
 σ = Tensión superficial del sistema
 g = Fuerza de gravedad
 μ = Viscosidad del sistema

En un tanque agitado, la longitud y la velocidad características utilizadas en los grupos adimensionales deben estar referidos al agitador, ya que es este el que crea el movimiento del fluido. Así, el diámetro del impulsor, D_i , se toma como la longitud característica, y ND_i , donde N es la velocidad del agitador en Revoluciones Por Minuto, se considera como la velocidad característica.

En los sistemas de mezclado entre líquidos podemos eliminar el efecto del número de Froude mediante el uso de deflectores para eliminar la formación de un vórtice e impedir la acción de los efectos gravitacionales. El número de Weber es muy importante cuando están presentes fases separadas físicamente dentro del sistema de mezclado.

El principal problema en polimerización en suspensión es la formación de una suspensión tan uniforme como sea posible de pequeñas gotas en la fase acuosa y de prevenir la coalescencia de estas pequeñas gotas, durante el proceso de polimerización.

Cuando un monómero es agitado en agua; una dispersión inestable es formada, rompimientos continuos y coalescencia de las pequeñas gotas de monómero ocurren.

Si la agitación se detiene, el sistema monómero - agua se separa en sus dos fases.

Las condiciones para que una dispersión estable de glóbulos líquidos en un medio líquido continuo son mencionados a continuación:

- 1) Una película protectora debe estar presente entre el glóbulo y el agua para prevenir la coalescencia inmediata.
- 2) La agitación deberá ser lo suficientemente intensa para separar todas las pequeñas gotas adheridas.
- 3) En estado estable debe encontrarse en equilibrio el número de rompimientos y de coalescencia de las pequeñas gotas. Para una geometría fija del reactor y del agitador, la máxima medida estable de una pequeña gota depende de la velocidad de agitación y de las propiedades de los fluidos.
- 4) La agitación deberá ser lo suficientemente intensa para prevenir la separación de la dispersión, debido a la diferencia en la gravedad específica de las dos fases.

Shinar y Church (ref. 7), generan una serie de expresiones matemáticas que se indican a continuación:

El tamaño de partícula de polímero, depende de la velocidad de agitación y esta debe ser siempre mayor que la velocidad crítica o velocidad mínima para que las dos fases inmiscibles se dispersen y viene dada por la expresión :

$$N_c = K D^{-2/3} (\mu_c / \rho_c)^{1/3} \left(\frac{\rho_c - \rho_d}{\rho_c} \right)^{0.22} \quad (1)$$

Donde N_c = Tamaño de partícula

D = Diámetro del reactor

K = Constante

ρ = Densidad

μ = Viscosidad

Subíndice c = Fase continua

Subíndice d = Fase dispersa

Cuando el monómero es dispersado debido a la acción combinada, de las fuerzas de tensión superficial y de agitación, adopta una forma esférica mas o menos estable. En la practica se trata de mantener la individualidad, de las gotas durante la reacción, porque en caso de que se produzcan reagrupamientos de estas, es difícil su separación y se pueden formar aglomerados de polímero sin valor comercial. Este efecto es mas acusado en estados avanzados de la reacción, cuando la viscosidad de las gotas es elevada.

El mantener la individualidad de las gotas, exige que no se junten entre si (coalescencia), que no se rompan y que no se separen las fases. Estos tres fenómenos definen una zona de estabilidad de la suspensión, en la cual, las interacciones entre las gotas son independientes.

a) Coalescencia de las gotas.

En una dispersión líquido - líquido, las gotas chocan continuamente unas contra otras. El tiempo medio entre cada choque es muy pequeño, probablemente menor de un segundo. Generalmente solo una parte de estas colisiones, da como resultado la coalescencia de dos gotas, siendo elásticos el

resto de los choques. La coalescencia se intensifica al disminuir el tamaño de las gotas y se puede definir un diámetro mínimo de gota, por debajo del cual la coalescencia es generalizada.

Este diámetro mínimo es el que hace igual, la energía cinética de la gota y su energía de adhesión. Esta dado por la siguiente expresión.

$$dp \text{ min} = cte \cdot f^{-\frac{1}{5}} \cdot (N^2 D_i^2)^{-1/5} \cdot A(s)^{-2/5} \quad (2)$$

Donde: dp = Diámetro mínimo de gota
 N = Numero de revoluciones por minuto
 D_i = Diámetro del agitador
 $A(s)$ = Energía necesaria para separar dos gotas adheridas

El valor de $A(s)$ depende fuertemente del espesor y propiedades de la película del agente de suspensión, absorbido sobre la gota.

b) Ruptura de las gotas.

El tamaño máximo de la gota por encima del cual esta es rota por la agitación, esta relacionado con el numero de Weber.

$$We = cte \frac{(N^2 D_i)^{2/3} \cdot dp^{3/2} \text{ max}}{\sqrt{\quad}} = cte \quad (3)$$

Por lo tanto:

$$dp \text{ max} = cte \cdot f^{-\frac{2}{5}} \cdot \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot N^{-2/5} \cdot D_i^{-2/5} \quad (4)$$

Donde: $\sqrt{\quad}$ = Tensión superficial

Este diámetro de partícula máximo, decrece al aumentar la agitación.

c) Separación de las fases

Si las partículas son grandes, debido a la diferencia de densidad pueden llegar a separarse las fases.

El tamaño máximo que puede ser mantenido en suspensión, aumenta con la velocidad del agitador y viene dado por la expresión:

$$dp_{\max} = cte (N^2 D_1^2)^2 \left(\frac{J_c}{J_0 - J_c} \right)^2 \cdot 1/g^2 \cdot f(\beta) \quad (5)$$

Donde g = fuerza de gravedad

$f(\beta)$ es una función empírica y β es la relación entre el volumen de la fase dispersa y la fase continua (relación monómero - agua).

Para un determinado sistema, las ecuaciones 2,4 y 5 definen los límites de estabilidad de la suspensión.

Para que una suspensión sea estable, el diámetro de la gota tiene que ser mayor que dp_{\min} (coalescencia), menor que dp_{\max} (ruptura) y también menor que dp_{\max} (separación).

Resumiendo, una estabilidad de suspensión, que permita realizar la polimerización de las gotas de estireno en forma individual, con una geometría del reactor fija, estará basada en: la velocidad del agitador, relación agua/monómero, y las propiedades de ambas fases. La concentración y tipos de agente de suspensión, además de estabilizar la suspensión define el tamaño de las perlas.

Si por alguna desviación del proceso, el tamaño de partícula comienza a incrementar en forma anormal, será necesario adicionar cantidades extras de agente de suspensión e incrementar la velocidad de agitación, para frenar el crecimiento. Si esto no da resultado, la coalescencia continuara hasta la separación de fases, a pesar de la agitación. Por lo tanto será necesario drenar el reactor, para evitar que la carga polimerice en el interior, en forma de una masa continua. En el anexo B se muestra una evaluación dinámica del sistema de agitación del proceso.

INICIADORES Y EFECTO DE LA TEMPERATURA

En esta polimerización el monómero utilizado contiene iniciadores disueltos en la fase monómero, estos iniciadores son insolubles en agua generalmente. Prácticamente los mismos iniciadores se utilizan en el proceso de polimerización en masa .

Con respecto a estos iniciadores se tienen que elegir unos iniciadores activos que permitan el paso rápido a través de la fase crítica de polimerización, en donde existe una tendencia importante hacia la coalescencia donde los granulos o gotas por estar en un estado pegajoso, tienden a juntarse unos con otros y hacer grandes aglomerados de masa.

La elección del tipo de iniciador esta basada, también en la reactividad; esto es importante ya que una gran reactividad de este compuesto (no deseada) puede provocar que la reacción se salga de control y ocasione grandes problemas.

Por ejemplo los iniciadores mas comunes son Peroxido de Benzoilo, Azo bis isobutironitrilo (AIBN) y Perbenzoato de ter-butilo para el estireno.

Por la información de la cinética de reacción, se ha visto que la de velocidad de polimerización es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador. Para la polimerización en suspensión de estireno la energía de activación tiene un valor de 23 Kcal/mol.

Se puede notar que en la polimerización hay un periodo de velocidad de reacción constante y después existe un rápido incremento en la velocidad de polimerización, la aceleración de la velocidad es generalmente a bajas conversiones.

esta aceleración de la velocidad de reacción depende del llamado efecto "gel" .

EFEECTO GEL

Este efecto es causado por la disminución de la velocidad de terminación, debido a que al incrementarse la conversión, la viscosidad del sistema aumenta y la etapa de terminación es cada vez menos posible de alcanzar debido a la dificultad que tienen los macrorradicales para moverse (difusión) cuando su longitud de cadena es muy grande. La drástica disminución en la velocidad de terminación, provoca un aumento en el número de radicales libres en el sistema, lo cual conduce a un fuerte aumento en la velocidad de polimerización. Una segunda consecuencia de este efecto es un incremento del peso molecular con respecto a la conversión. Durante el periodo inicial el polímero tiene una limitada distribución de pesos moleculares, y después de terminada la polimerización el producto muestra una relativa amplia distribución de pesos moleculares a causa del efecto gel.

La polimerización en masa generalmente da una mayor amplitud en la distribución del peso molecular que la polimerización en suspensión, debido a los grandes incrementos de temperatura que se llevan en los productos. Se pueden agregar reguladores de transferencia de cadena que son solubles en el monómero e insolubles en la fase acuosa.

En la polimerización en suspensión, los agentes solubles en agua e insolubles en monómero no afectan ordinariamente la velocidad de polimerización.

Los inhibidores solubles en agua tienen un pequeño efecto en el estado inicial de la polimerización.

El proceso de polimerización esta acompañado de los siguientes cambios con respecto al monómero:

- a) El doble enlace desaparece
- b) El calor generado en la reacción es de 10 cal/gr, casi equivalente al de hidrogenación del doble enlace.

- c) La densidad se incrementa de 0.905 a 1.045 gr/ml en función también de la conversión.
- d) El índice de refracción se incrementa de 1.5439 a 1.5910, en función de la conversión.
- e) El peso molecular aumenta de 104 a 100,000 mas o menos dependiendo de las condiciones de polimerización, ver tabla 5.7
- f) Las propiedades generales, cambian de un líquido aromático químicamente reactivo con propiedades fisiológicas similares al benceno a un polímero amorfo, no tóxico, inerte, sólido y de alto peso molecular.

El estireno polimeriza por la acción de la temperatura, la polimerización térmica en masa se produce a una velocidad que se incrementa con la temperatura, requiriendo meses a temperatura ambiente pero solo unas horas a 150 °C. Las altas temperaturas de polimerización reducen no solo el tiempo de polimerización, sino también el peso molecular del polímero formado como ya se comentó anteriormente, los polímeros de bajo peso molecular tienden a ser débiles y quebradizos y los de alto peso molecular son mecánicamente fuertes y más difíciles de moldear.

La curva de velocidad de polimerización, muestra tres distintos periodos cuya naturaleza esta determinada por las condiciones de polimerización.

- a) Un periodo lento al principio de la reacción, conocido como inducción el cual esta asociado con la presencia de inhibidores y otras impurezas que actúan como retardantes.
- b) un periodo de polimerización relativamente rápido que persiste casi hasta el final de la reacción, en el cual la velocidad de la reacción depende exponencialmente de la temperatura.

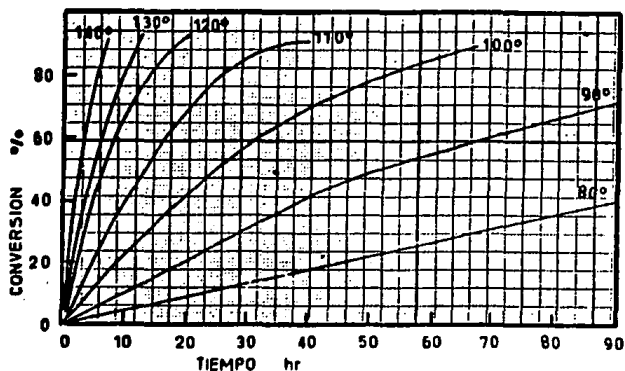
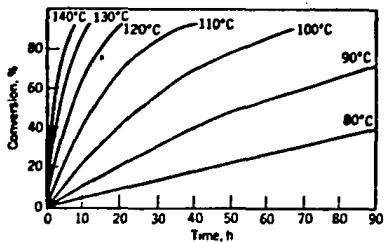
En la fig. 5.8 se muestra como varia la conversión en función del tiempo a diferentes temperaturas (polimerización térmica).

TEMPERATURA DE POLIMERIZACION (° C)	VELOCIDAD INICIAL DE POLIMERIZACION % HR	VISCOSIDAD AL 10% EN TOLUENO (CPS)	PESO MOLECULAR PROMEDIO
60	0.089	3020	2,250,000
70	0.205	1400	1,400,000
80	0.462	550	930,000
90	1.02	260	510,000
100	2.15	200	420,000
110	4.25	120	310,000
120	8.5	75	230,000
130	16.2	48	175,000
140	28.4	30	130,000
160	-	14	83,000

TESIS PROFESIONAL 1993

TABLA 5.7 VELOCIDAD DE POLIMERIZACION Y PESO MOLECULAR
DEL ESTIRENO A VARIAS TEMPERATURAS DE
POLIMERIZACION (NO CATALIZADA)

JUAN MANUEL MARES U.
FACULTAD DE QUIMICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 5.8 CONVERSION DE ESTIRENO
A POLIESTIRENO VARIAS
TEMPERATURAS EN FUNCION
DEL TIEMPO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

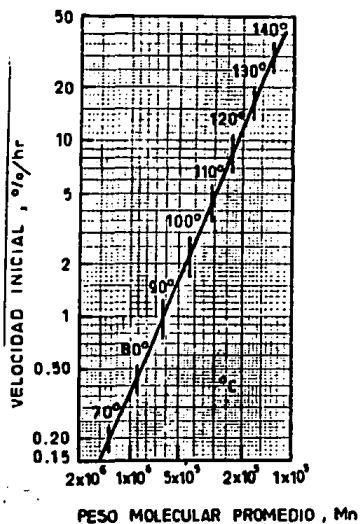
c) al final la velocidad de reacción decrece conforme el monómero es agotado, este efecto es mas notorio a bajas temperaturas y con monómeros impuros. En la fig. 5.10 se muestra que arriba de un 80% de conversión, la velocidad de reacción disminuye significativamente, Esto tiene un gran impacto en el producto terminado, ya que el monómero residual actúa como plastificante en el polímero disminuyendo la temperatura de distorsión, haciendolo mas quebradizo con el tiempo cuando el monómero se evapora, además favorece el amarillamiento del polímero cuando es expuesto a altas temperaturas o a la luz del sol debido a su sensibilidad a la oxidación. Generalmente es impráctico continuar la polimerización por periodos tan largos de tiempo, un corto tratamiento final a altas temperaturas es equivalente, a un largo periodo a bajas temperaturas. El uso de iniciadores especiales en la polimerización, así como la devolatilización del producto terminado son los métodos utilizados para obtener bajo contenido de monómero residual.

Como se observa en la tabla 5.7, la temperatura no solo afecta la velocidad de reacción, sino también el peso molecular del producto. la figura 5.9 muestra la relación que existe entre la velocidad inicial de polimerización y el peso molecular, en la polimerización térmica. Una relación similar pero en diferente línea puede obtenerse para la polimerización catalizada.

la reacción total no corresponde a un orden cinético simple con respecto al monómero. A altas temperaturas (170 °C), la reacción es cercana al segundo orden hasta el 70% de conversión, a 85 °C, la reacción es de primer orden para el 85% de polimerización.

La polimerización de estireno en solución es de segundo orden respecto al monómero en el rango de 30 - 150 °C.

La adición de compuestos puede afectar seriamente la velocidad de polimerización, el peso molecular o ambos, estos compuestos están clasificados en la siguiente forma:

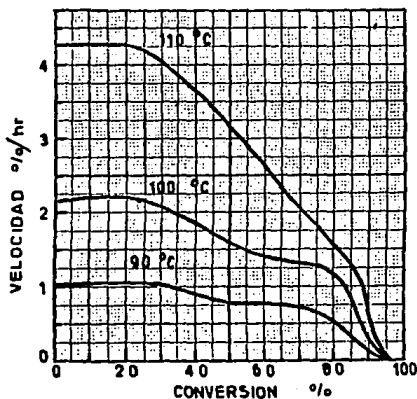
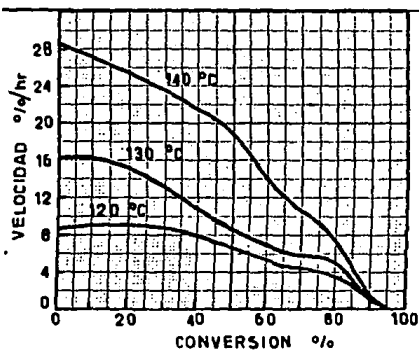


TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 5.9 RELACION ENTRE LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACION Y EL PESO MOLECULAR A VARIAS TEMPERATURAS

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUINICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 5.10 VELOCIDAD DE POLIMERIZACION
 TERMICA EN FUNCION DE LA
 CONVERSION A VARIAS
 TEMPERATURAS

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

a) **GENERADORES DE RADICALES LIBRES:** Son compuestos los cuales rompen un enlace en forma homolítica por acción del calor, luz u otra radiación para formar radicales libres reactivos. ejemplos: peróxido de benzoilo, perbenzoato de terbutilo, azo, bis, isobutironitrilo. Su efecto sobre la polimerización es incrementar la velocidad de polimerización y al mismo tiempo disminuir el peso molecular del polímero. en la figura 5.11 se muestra el efecto del tiempo, temperatura y iniciador sobre el peso molecular promedio.

b) **AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA:** Casi todos los compuestos químicos caen dentro de esta categoría, el efecto de este material es como ya se comentó el reducir el peso molecular del polímero sin afectar la velocidad de polimerización. sin embargo muchos compuestos disminuyen la velocidad de reacción.

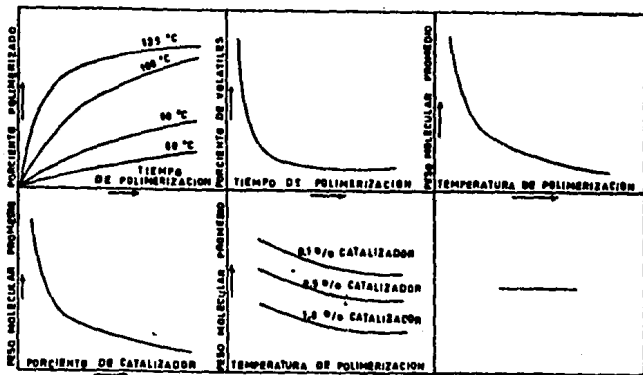
ejemplos: alquilmercaptanos, etilbenceno y varias olefinas no polimerizables.

c) **RETARDADORES E INHIBIDORES:** Su efecto es reducir la velocidad de polimerización (Retardadores) o suprimir completamente la reacción (Inhibidores). Por razones prácticas la distinción es hecha entre los dos efectos sin embargo por mecanismo la diferencia está en el grado de la reacción. Como se mencionó anteriormente los agentes de transferencia de cadena también afectan como retardadores.

ejemplos: terbutilcatecol, benzoquinona, hidroquinona, azufre y sales férricas la figura 5.12 muestra la diferencia entre inhibidores y retardadores.

Hay que recordar que el monómero de estireno preparado comercialmente es enviado con 10 ppm de un inhibidor para suprimir la polimerización térmica durante su manejo y almacenamiento.

Existe un número excesivamente grande de sustancias que se conocen actúan como inhibidores o retardadores en la polimerización, sin embargo en la mayoría de estos materiales



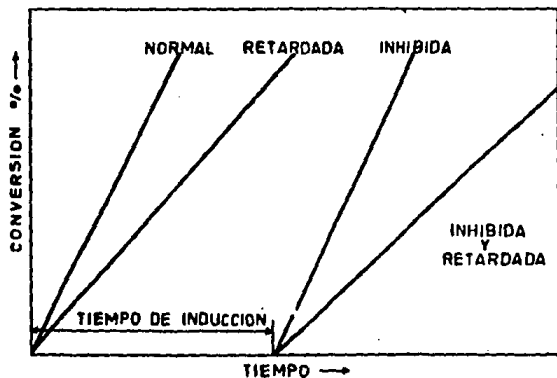
TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 5.11 REPRESENTACION DE LOS
FACTORES QUE INFLUYEN
EN LA POLIMERIZACION

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

solo en algunos casos se conoce con exactitud el mecanismo por el cual se desarrolla.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 5.12 ILUSTRACION DE RETARDACION
E INHIBICION

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

QUIMICA DE LAS IMPUREZAS

En el proceso de polimerización de Poliestireno, suelen ocurrir desviaciones en la calidad del producto final ocasionadas principalmente por la presencia de impurezas en el monómero de estireno utilizado o bien por el efecto del oxígeno en la reacción debido a que normalmente la polimerización se realiza en presencia de aire. En esta sección se comentaran las impurezas más comunes y su efecto en el proceso.

AIRE

Normalmente se efectúan las polimerizaciones en presencia de aire; (en algunas empresas se utiliza una atmosfera inerte regularmente de N_2 , sin embargo esto incrementa considerablemente los gastos operativos), si se encuentra presente una excesiva cantidad de aire, ocurre una oxidación lenta cuando el oxígeno tiende a reaccionar lentamente con el monómero de estireno formando Aldehidos, peróxidos y otros compuestos. Siendo comprobable la formación de estos compuestos con la utilización de reactivos de Tollens y Fehling para la caracterización de Aldehidos.

Se ha sugerido que el oxígeno en la cadena del polímero constituye un eslabón débil, facilitando la degradación térmica del Poliestireno.

ALDEHIDOS

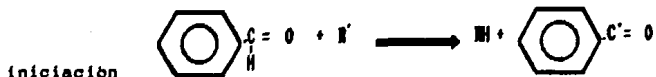
Se ha observado que los aldehidos promueven el ataque del estireno sobre metales como el cobre y latón.

No se conoce definitivamente como se encuentran los aldehidos en el monómero y se justifica su presencia por la oxidación del estireno con el oxígeno presente en el ambiente originando principalmente acetaldehído y benzaldehído.

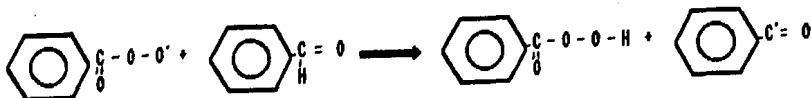
El formaldehído puede reaccionar a su vez con el estireno y formar un glicol.

Por otro lado los aldehídos reaccionan con el oxígeno en presencia de un iniciador de radicales libres (los aldehídos son oxidados incluso por el oxígeno del medio a temperatura ambiente), los productos obtenidos son ácidos o perácidos según las condiciones que tengan.

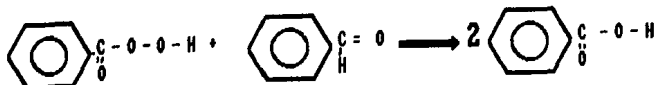
como ejemplo el benzaldehído:



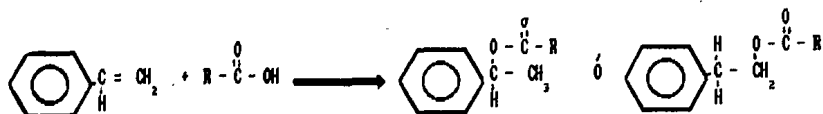
propagación



terminación

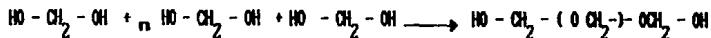
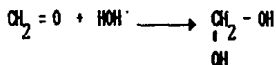


Estos ácidos obtenidos tanto en la oxidación por radicales libres, pueden reaccionar con el estireno y provocar una reacción de adición a la doble ligadura.

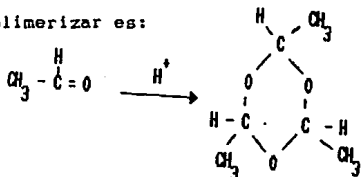


Siguiendo la regla de Markovnikov, o si reacciona via radicales libres siguiendo la regla anti - Markovnikov.

Los aldehidos pueden también polimerizarse, primero formando un diol y éste formar polimeros de cadenas de longitud variable



Otra posible forma de polimerizar es:



Los aldehidos pueden ser oxidados a peróxidos durante la polimerización. Se ha reportado que los aldehidos disminuyen el peso molecular del polímero y lo colorean.

Se reporta también que la cantidad de aldehido presente no es suficientemente alto para causar problemas de corrosión y su transformación a peróxidos afectan de forma insignificante las velocidades de polimerización.

ALFA - METIL ESTIRENO

Retrasa la velocidad de reacción provocando ciclos más largos en los procesos. Es un plastificante que afecta a los procesadores de la perla expansible, dado que provoca que el material se pegue y se haga chicloso en los moldes.

AZUFRE

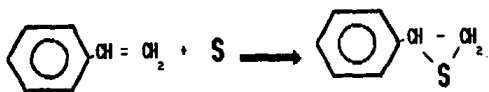
El azufre puede estar presente en el estireno debido a su empleo durante la destilación. Aún en pocas ppm provoca un proceso más difícil de controlar ya que tiene un efecto inhibitor en la rapidez de la polimerización debido a la generación de reacciones secundarias.

Produce una reducción en el peso molecular e imparte al polimero un indeseable color amarillo, que es función lineal de la concentración de azufre; además deteriora la estabilidad a la luz del polimero resultante.

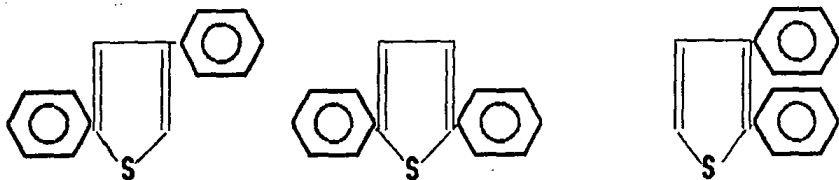
Además, envenena los peróxidos orgánicos empleados como iniciadores de radicales libres, afectando así el rendimiento y la calidad de la reacción.

Se ha comprobado que el azufre y sulfuro de metilo son inactivos hacia la autooxidación del estireno.

Teniendo una mezcla de estireno con azufre y calentando se obtienen varios productos obteniéndose el sulfuro de estireno:



a 190 °C se desprende H_2S obteniéndose:



BENCENO

Retardador de la velocidad de polimerización, actúa como un plastificante que disuelve al polimero.

CLORO

Puede ocasionar una incursión de halógenos en la polimerización, obteniéndose un producto con características diferentes. Además esta impureza genera el ácido clorhídrico, el cual afecta la estabilidad de la suspensión y daña el equipo aún el acero inoxidable.

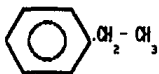
CUMENO

Al estar presente en el proceso de polimerización actúa como agente de transferencia de cadena produciendo polímero de bajo peso molecular y por consiguiente bajo nivel de propiedades mecánicas en el mismo.

DIVINIL BENCENO

Actúa como inhibidor de la acción de los agentes de suspensión, además alarga los ciclos de polimerización.

ETILBENCENO



Es la impureza que se encuentra en mayor cantidad en el estireno debido a que el proceso de obtención del monómero de estireno es la deshidrogenación del etil - benceno.

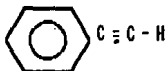
Es un compuesto aromático y con cadena saturada, por lo que es muy difícil que reaccione con radicales libres.

Actúa como depresor del peso molecular del polímero, adicionalmente tiene una tendencia a la evaporación que puede provocar rugosidad y agrietamiento en el polímero.

Actúa como plastificante modificando las características del poliestireno expansible, produciendo problemas de fusión; además constituye un contaminante importante de productos alimenticios en contacto con el polímero. En altas concentraciones puede actuar como agente de transferencia de

cadena durante la polimerización, afectando la calidad del producto final.

FENIL ACETILENO



Es un compuesto insaturado y reacciona fácilmente con los radicales libres, la presencia de un triple enlace en esta molécula implica un centro polimerizable que puede producir enlaces cruzados alterando las propiedades termoplásticas del polímero, por lo que a concentraciones del 1.0% es un efectivo inhibidor de la polimerización de estireno, alargando los ciclos de polimerización y proporcionando un producto de mala calidad.

además actúa como inhibidor de la acción de los agentes de suspensión originando pérdida de la misma.

FIERRO

El óxido de hierro llega a solubilizarse en el estireno, y dependiendo de su grado de oxidación puede catalizar en alto grado la polimerización, además, afecta también la calidad provocando un color amarillento al producto obtenido.

HIDROCARBUROS ALIFATICOS LIGEROS.

Actúan como plastificantes, produciendo problemas de fusión y en las propiedades mecánicas del polímero.

METILBENCENO Y N - PROPIL BENCENO

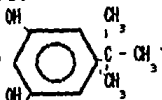
Actúa como plastificante, además puede presentar reacciones de abstracción de hidrógeno, formándose un nuevo radical libre que modifica las propiedades del polímero

PEROXIDOS

Como ya se mencionó estos peróxidos pueden ser producto de la reacción de estireno con oxígeno. Generalmente los peróxidos se descomponen a altas temperaturas formando CO_2 . Los peróxidos son buenos iniciadores de la polimerización y darán variaciones pequeñas de la velocidad. El CO_2 desprendido pueden formar burbujas que se ven en el polímero.

La cantidad de peróxidos y aldehídos tienden a incrementarse debido a la tendencia de contaminación con aire.

TER - BUTIL - CATECOL (TBC) INHIBIDOR



El TBC es agregado al monómero para prevenir la polimerización durante el traslado y almacenaje. Es bien conocido como inhibidor y existen tablas donde muestran el periodo de inducción antes de la polimerización en función de la concentración.

Por ejemplo a 100 °C si tenemos 5 ppm de TBC el periodo sin reacción dura 20 ~ 23 min. y cuando tenemos 10 ppm de TBC a la misma temperatura, el periodo será de 70 ~ 75 min.

Comercialmente el TBC es el más utilizado para el almacenaje de estireno, ya que es fácilmente soluble (30%) en monómero, no interfiere en polimerización subsiguiente a temperaturas elevadas y se puede eliminar si es necesario por un lavado cáustico.

Se decolora lentamente en contacto con aire, probablemente a través de la formación de su quinona, la cual también es un buen inhibidor. Es higroscópico y rápidamente forma un líquido hidratado el cual es muy corrosivo en piel.

El TBC es un inhibidor 25 veces más efectivo que la hidroquinona.

VINIL TOLUENO

La presencia de un doble enlace ofrece un punto alternativo de formación de radicales libres y polimerización, alterando las propiedades termoplásticas del polímero.

Además, produce pérdida en la suspensión y distribución abierta en tamaño de partícula.

GASES

Gases como el isobutano, butileno y propileno inhiben la temperatura del estireno a temperatura ambiente en largos periodos de tiempo, también pueden producir burbujas en el producto.

CLASIFICACION DE POLIMERIZABLES Y NO POLIMERIZABLES.

Dentro de estas impurezas se sugiere clasificarlos en polimerizables y no polimerizables.

entre los polimerizables están:

Fenil acetileno

Alfa metil estireno

Vinil tolueno

Aldehidos

Polimero

Estos compuestos polimerizables podrán competir con el estireno en la reacción, y así podrán retardar la velocidad de polimerización.

Se comparan valores de la constante de velocidad de polimerización vía radicales libres para cada una de las impurezas polimerizables.

Estireno	$k_p = 223 \text{ lt/mol seg}$	$T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$
o - metil estireno	$k_p = 60 \text{ lt/mol seg}$	$T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$
p - metil estireno	$k_p \approx 140 \text{ lt/mol seg}$	$T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

las constantes para los restantes compuestos no se encuentran reportados, además no existe evidencia que la presencia de polimero en el monómero interfiera con la polimerización subsecuente, de hecho lo que ocurre es que se disuelve el poliestireno en el monómero.

Los datos de las constantes nos indica que el estireno es dos veces a cuatro veces más rápido en la reacción que el o y p metil estireno, por lo que si competirán en la reacción, pero a un nivel muy bajo debido a que la concentración de estireno es mucho mayor.

Entre los no polimerizables están:

Etil tolueno

Hidrocarburos totales

Estos compuestos no competirán con el estireno, pero pueden tener reacciones laterales o hacia el mismo monómero efectuando una inhibición o retardación. En el caso de los peróxidos pueden acelerar la reacción y quedar integrados en el polímero.

DESCRIPCION DEL PROCESO DE POLIMERIZACION

El proceso de polimerización es llevado a cabo en México generalmente a presión atmosférica, en estos procesos se efectúa un muestreo continuo por la válvula de muestreo ubicada en la parte baja del reactor; este muestreo se utiliza para observar la estabilidad de la suspensión y llevar el control de tamaño de partícula durante la polimerización.

El proceso está constituido por las siguientes etapas:

- 1) Carga y calentamiento de las materias primas
- 2) Polimerización
- 3) Calentamiento a 135 °C
- 4) Agotamiento de monómero residual a 135 °C
- 5) Enfriamiento

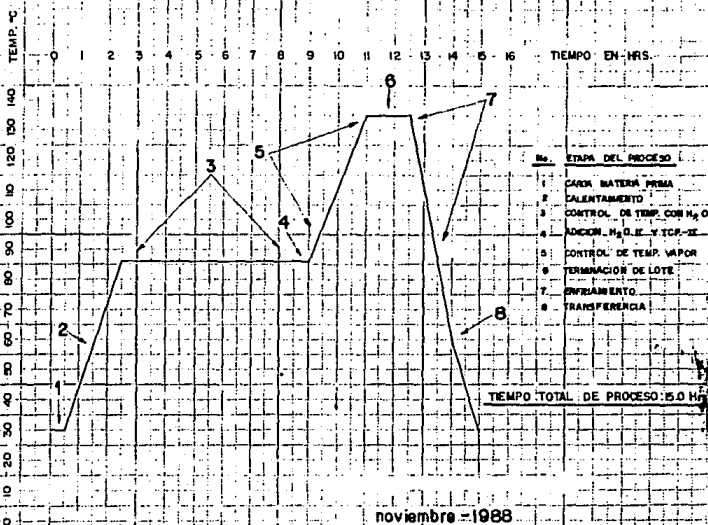
La fig. 5.13 muestra el perfil de temperaturas en función del tiempo, el ciclo de polimerización oscila entre 12 y 16 horas a una temperatura comprendida entre 80 y 90 °C.

Los componentes básicos de una suspensión son:

- Monómero de estireno
- Agua
- Iniciadores
- Agente de suspensión

En la figura 5.14 se muestra un diagrama de flujo del proceso de polimerización. El agua con un pH de 7.0 - 7.5 y conductividad menor a 2.0 Mhos es cargada al reactor, se adiciona el agente de suspensión, el utilizado en este proceso es el fosfato tricálcico grado alimenticio, este material fue previamente "molido" con agua en un molino de rodillos, con la finalidad de disgregar partículas aglomeradas y obtener una pasta la cual posee un tamaño de partícula uniforme (0.5 - 1.0 mm), esta operación es de suma importancia debido a que ha sido demostrado que al suprimir esta operación la distribución de tamaño de partícula en el producto final es demasiado amplia mientras que al seguir

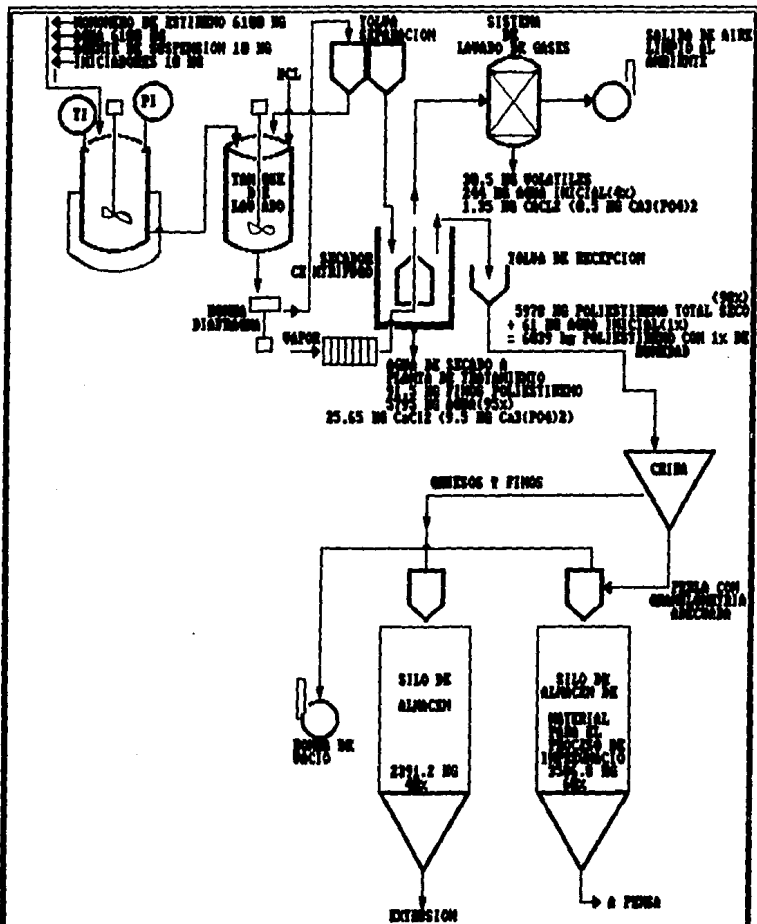
GRAFICA DE TIEMPOS Y TEMPERATURAS DEL PROCESO
DE POLIESTIRENO CRISTAL TIPO 1300 B



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG.5.1 GRAFICA DE TIEMPOS Y
TEMPERATURAS EN EL PROCESO
DE POLIESTIRENO CRISTAL

JUAN MANUEL MARES V.
FACULTAD DE QUIMICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 5.14 DIAGRAMA DE FLUJO Y BALANCE DE MATERIALES POLIMERIZACION EN SUSPENSION

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

este procedimiento la campana de distribución es mas cerrada y centrada alrededor de los tamaños de partícula deseados.

Se adicionan también los plastificantes y tensoactivos, la proporción de estos reactivos depende del tipo y aplicación del producto final que se desea obtener, y finalmente se inicia la agitación.

La agitación controlada de la carga, dispersa el monómero en pequeñas gotas.

La reacción de polimerización es fuertemente exotérmica y una vez iniciada, requiere remover el calor generado, para mantener la temperatura constante.

El proceso se lleva hasta la temperatura de 85 °C, mediante la adición de vapor saturado a 7.0 kg/cm² de presión a través de la chaqueta del reactor .

Una vez alcanzados los 85 °C, se aprovecha el calor de reacción generado y esta temperatura es mantenida mediante recirculación de agua a través de la chaqueta del reactor.

En esta temperatura el operador realizara cada 15 minutos, el muestreo de la suspensión por la válvula instalada en la parte baja del reactor con la finalidad de:

- a) Verificar que no se tienen problemas en la suspensión
- b) Dar seguimiento al tamaño de partícula que se esta teniendo en el proceso.

Como ya se comento al inicio del capitulo, el tamaño máximo que alcanzaran las perlas estará en función de la superficie que pueda ser protegida por el agente de suspensión.

Este equilibrio se alcanza aproximadamente a los 35% de conversión, y desde ese momento el tamaño de partícula se mantendrá constante durante el resto de la polimerización, esta etapa se alcanza aproximadamente a las 5 Hs después de alcanzar los 85 °C.

En esta etapa el tamaño de partícula se mantiene constante, sin embargo una pérdida de suspensión (originada por el calentamiento para alcanzar la etapa de agotamiento de monómero residual y alcanzar el 99% de conversión), nos llevaria a una coalescencia generalizada en el interior del

reactor, es por ello que se procede a incorporar 40 Kg adicionales de Fosfato tricálcico y reponer un volumen de 200 Litros de agua, con lo que además de reforzar la suspensión disminuye la probabilidad de choques entre las perlas dispersas en la fase continua.

La temperatura de la carga se eleva a 135 °C, manteniéndose durante dos horas con el objeto de agotar el monómero restante. A continuación se enfría la carga y es transferida al tanque lavador, quedando listo el reactor para iniciar un nuevo ciclo.

El tanque lavador tiene una capacidad de 1.5 veces la capacidad del reactor de proceso (6000 gal), en el tanque lavador el material es lavado con ácido clorhídrico hasta un pH de 2.0, la finalidad de esta adición, es el hidrolizar el agente de suspensión presente, dejando al material completamente limpio, esta solución es transferida por medio de una bomba de diafragma a una tolva de separación, su función principal es dosificar la llegada del material al secador, una parte del material es dosificada hacia la entrada al secador y otra parte es de nueva cuenta recirculada al tanque lavador.

El secador es de tipo columna, y centrifuga y seca satisfactoriamente la perla.

En la parte superior del secador el material es centrifugado para eliminar el agua, el material húmedo cae a la parte baja la cual se comporta como un secador de lecho fluidizado. Las dimensiones de este equipo son de 1.0 m de diámetro y 2.0 m de altura.

el material abandona al secador conteniendo como máximo 0.5% de humedad máxima.

El material seco cae en una tolva, donde por medio de una válvula rotatorio dosifica el material a la alimentación de una criba donde en función del tamaño de partícula son separados el corte de material destinado al proceso de impregnación (tamaño 0.3 - 2.5 mm), y enviados a un silo de almacenamiento, mientras que los materiales gruesos

(granulometría mayor a 2.5 mm) y finos (menores o iguales a 0.4 mm) se unen en una sola corriente que es enviada a otro silo de almacenamiento para ser utilizado como se explicara más adelante en la sección I en este mismo capítulo.

El poliestireno producido es obtenido en forma de perlas pequeñas, redondas y de flujo libre, las características requeridas suelen ser:

1) tipo de poliestireno.

para una temperatura de polimerización determinada, la concentración del iniciador, debe ser establecido de acuerdo al tipo de producto que se va a fabricar, una mayor cantidad ocasionara una disminución del peso molecular promedio y viceversa. los aditivos empleados además de utilizarse con la cantidad y calidad adecuada para lograr una suspensión estable, durante el proceso y un polímero con las propiedades adecuadas, en el anexo A se muestra una formulación típica para producir en el proceso de polimerización Poliestireno expansible, así como las materias primas que intervienen en el proceso y su función.

2) Pureza

Las impurezas de los reactivos, además de actuar como inhibidores, pueden ocluirse en las gotas y dar lugar a polímeros de mala calidad, otra función es que pueden dar origen a reacciones secundarias que afecten la estabilidad de la suspensión.

3) monómero residual

La cantidad de monómero residual tiene una marcada influencia en el producto terminado, ya que el estireno actúa como plastificante del polímero, modificando sus propiedades físicas, generalmente se adiciona un iniciador secundario que

actúa a la temperatura de agotamiento, el uso de estos iniciadores y la elevación de la temperatura reducen la concentración de estireno residual a niveles aceptables (menor a 0.1%).

En la fig. 5.15 se muestra un resumen de los efectos en el proceso de polimerización por dosificación de materias primas y efecto de las variables del proceso.

MATERIA PRIMA

CARGA DE MENOS

CARGA EN EXCESO

PEROXIDO DE BENGUOIL

- 1) BAJA VELOCIDAD DE REACCION
- 2) EXCESO DE MONOMERO SIN REACCIONAR
- 3) ALARGAMIENTO DEL CICLO DE POLIMERIZACION
- 4) AMPLIA DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA

- 1) DISPARO DE TEMPERATURAS DEBIDO A ALTAS VELOCIDADES DE POLIMERIZACION.
- 2) FENOMENOS DE SUSPENSION POR COALESCENCIA GENERALIZADA LO QUE ORIGINA AGLOMERACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR POR FENOMENOS DE SUSPENSION.

AGUA

- 1) VELOCIDADES DE REACCION RAPIDA
- 2) TAMAÑO DE PARTICULA GRANDE
- 3) PROBLEMAS DE ESTABILIDAD EN LA SUSPENSION
- 4) ALTO CONSUMO DE POTENCIA DEL AGITADOR
- 5) INCREMENTO EN LA INCRUSTACION, FORMACION DE GRANOS Y PROBLEMAS DE DESCARGA AL FINALIZAR EL CICLO.

- 1) BAJAS VELOCIDADES DE REACCION
- 2) TAMAÑO DE PARTICULA PEQUEÑO Y NO UTIL PARA EL PROCESO DE PSA
- 3) POSIBLE SOBRECALLEADO DEL REACTOR
- 4) ALARGAMIENTO DEL CICLO DE POLIMERIZACION.
- 5) BAJO % DE VOLATILES

FOSFATO TRICÁLCICO

- 1) VELOCIDAD DE REACCION RAPIDA
- 2) TAMAÑO DE PARTICULA GRANDE
- 3) INCRUSTACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR CON FORMACION DE GRANOS Y PROBLEMAS DE DESCARGA DEL REACTOR AL FINAL DEL PROCESO
- 4) FENOMENOS DE SUSPENSION Y POSIBLE AGLOMERACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR.

- 1) ALTA ESTABILIDAD DE LA SUSPENSION
- 2) TAMAÑO DE PARTICULA PEQUEÑO CON BAJO EN EL RECOMBINADO DE MATERIAL UTIL PARA LA FABRICACION DE PSA

MONOMERO DE ESTIRENO

- 1) BAJAS VELOCIDADES DE POLIMERIZACION
- 2) TAMAÑO DE PARTICULA PEQUEÑO
- 3) ALARGAMIENTO DEL CICLO DE POLIMERIZACION

- 1) PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR.
- 2) ALTO MONOMERO RESIDUAL
- 3) DISPARO DE REACCION
- 4) BAJA ESTABILIDAD DEL AGENTE DE LA SUSPENSION CON INCREMENTO DE LA INCRUSTACION, FORMACION DE GRANOS Y PROBLEMAS A LA DESCARGA DEL REACTOR.
- 5) AMPLIA DISPERSION DE TAMAÑO DE PARTICULA.

TERDODECIL MERCAPTANO

- 1) ALTAS VELOCIDADES DE REACCION
- 2) INCREMENTO DE PESO MOLECULAR Y PROPIEDADES MECANICAS.

- 1) BAJAS VELOCIDADES DE REACCION Y INCREMENTO EN EL TIEMPO DE INICIACION AL INICIO DEL PROCESO DEBIDO POR UN DISPARO DE REACCION.
- 2) INCREMENTO EN EL MONOMERO RESIDUAL
- 3) DISPARO EN EL PESO MOLECULAR Y EN PROPIEDADES MECANICAS
- 4) ALARGAMIENTO DEL CICLO DE POLIMERIZACION

ACEITE MINERAL

- 1) POLIMERO CON BAJO INDICE DE FLUJES, ALTAS PROPIEDADES MECANICAS

- 1) INCREMENTO EN PROPIEDADES MECANICAS Y INDICE DE FLUJES DEL POLIMERO.

PEROXIDO DE TERBUTOLO

- 1) ALTO MONOMERO RESIDUAL

- 1) BAJO MONOMERO RESIDUAL
- 2) SOBRECALLEADO POR SOBRECARGACION DEL POLIMERO

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 5.15 EFECTO POR DOSIFICACION DE MATERIAS PRIMAS

JUAN MANUEL MARES U.

**MATERIA
PRIMA**

CARGA DE MENOS

CARGA EN EXCESO

**DODECILBENCEN
SULFONATO DE
SODIO**

- 1) **DESESTABILIZACION DE LA SUSPENSION, SE REQUIERE CANTIDADES MAYORES DE TCF**
- 2) **FORMACION DE GRUPOS Y INCONSISTENCIAS, PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA AL TERMINAR EL CICLO DE POLIMERIZACION.**

- 1) **ALTA ESTABILIDAD DE LA SUSPENSION A VELOCIDADES MAYORES A 15 RPM DESESTABILIZA LA SUSPENSION.**

TESIS PROFESIONAL 1993

**FIG. 5.15 EFECTO POR
DOSIFICACION DE
MATERIAS PRIMAS**

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

VARIABLES EN EL PROCESO DE POLIMERIZACION

VARIABLE	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO
AGITACION	<ol style="list-style-type: none"> 1) INCREMENTA EL TAMAÑO DE PARTICULA 2) INCREMENTA LA FORMACION DE INCrustACIONES Y GRUPOS. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) DISMINUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA COLADOS A REESTABILIZAR EL SISTEMA DE SUSPENSION EN CASO DE REESTABILIZACION DEL AGENTE DE SUSPENSION.
TIEMPO DE RESIDENCIA	<ol style="list-style-type: none"> 1) DECREMENTO DE PESO MOLECULAR DEL POLIMERO 2) ALTO MONOMERO RESIDUAL 3) ALTO CONTENIDO DE VOLATILES EN EL PRODUCTO FINAL. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) INCREMENTO DEL PESO MOLECULAR DEL POLIMERO. 2) AMARILLENAMIENTO POR DEGRADACION DEL POLIMERO CON LA TEMPERATURA. 3) INCREMENTO EN PROPIEDADES MECANICAS DEL POLIMERO 5) DISMINUCION DEL MONOMERO RESIDUAL
TEMPERATURA	<ol style="list-style-type: none"> 1) ALTOS VALORES DE MONOMERO RESIDUAL. 2) POLIMERO CON ALTO PESO MOLECULAR Y ALTAS PROPIEDADES MECANICAS. 3) ALARGAMIENTO DE CICLOS DE PROCESO POR BAJAS VELOCIDADES DE POLIMERIZACION. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) BAJO PESO MOLECULAR DEL POLIMERO 2) ALTAS VELOCIDADES DE POLIMERIZACION. 3) BAJAS PROPIEDADES MECANICAS POR BAJO PESO MOLECULAR DEL POLIMERO. 4) AMARILLENAMIENTO DEL POLIMERO POR DEGRADACION TERMICA 5) PROBLEMAS DE ESTABILIDAD DE LA SUSPENSION. 6) BAJOS VALORES DE MONOMERO RESIDUAL.
PRESION EN ETAPA DE AGOTAMIENTO	<ol style="list-style-type: none"> 1) BAJAS TEMPERATURAS DE AGOTAMIENTO 2) ALTO MONOMERO RESIDUAL 	<ol style="list-style-type: none"> 1) ALTAS TEMPERATURAS DE AGOTAMIENTO 2) POSIBLE DEESTABILIZACION DE LA SUSPENSION CON RIESGO DE AGLOMERACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR. 3) BAJOS MONOMEROS RESIDUALES.

TESIS PROFESIONAL 1993

**FIG. 5.15C VARIABLES EN EL
PROCESO DE
POLIMERIZACION**

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO INTERMEDIO.

El producto intermedio obtenido son perlas de poliestireno, las propiedades fisicoquímicas del material dependen de la formulación utilizada para su elaboración.

En la figura 5.16 se muestran las propiedades típicas de un material destinado para procesos de inyección.

El método como se determinan, así como la interpretación y significado de cada una de estas propiedades son explicados más adelante en el capítulo número 7.

1) DISPOSICION DEL POLIESTIRENO NO UTIL PARA EL PROCESO DE IMPREGNACION.

Una vez que el material ha sido seleccionado por medio de un tren de cribado, para separar el material útil para el proceso de impregnación, el material gruesos y finos (granulometría menor a 0.5 mm y mayor de 1.5 mm) es enviado a un silo de almacenamiento.

Este material puede seguir varios caminos en la compañía como lo muestra la figura No.5.17.

a) El material puede ser mezclado con ayuda de procesos como son estearatos de Zinc, de glicérido o ceras amídicas que actúan como lubricantes externos, además de un pigmento azul generalmente Antroquinonas, para ocultar el amarillamiento ocasionado por la oxidación durante el proceso de polimerización, y finalmente un antioxidante generalmente son fosfitos, quienes protegen al polímero de la degradación originada por el esfuerzo mecánico y altas temperaturas a que es sometido durante el proceso de extrusión.

El material una vez extruido y pelletizado es enviado a un silo, del cual el material es tomado para venta a clientes, ya sea a granel o bien empacado en sacos de 25 kg.

b) El material en perla es enviado al departamento de pigmentación donde en un mezclador de alta velocidad (mezclador de hoja sigma marca Ribbon - Blender), es mezclado

PROPIEDAD	VALOR	RANGO
VISCOSIDAD (cp)	9	8.5 A 11.5
MELT INDEX CONDICION G (g/10')	30	25 A 40
VOLATILES (%)	0.3	0.1 A 0.5
MONOMERO RESIDUAL (%)	0.3	0.1 A 0.5
HUMEDAD DE BALANZA (%)	0.3	0.1 A 0.5
RESISTENCIA A LA TENSION AL CEDE (psi)	5300	4,505 A 6,095
ELONGACION A LA RUPTURA (%)	1.6	1.4 A 1.8
MODULO DE ELASTICIDAD A LA TENSION(psi)	440000	374,000 A 506,000
IMPACTO IZOD RANURADO BARRA 1/2" X 1/2" (Lbft/in)	0.3	0.25 A 0.35
COEFICIENTE DE EXPANSION TERMICA (in/in)	7.5x10-5	7.5 x 10-5
TEMP. DE DEFORMACION BAJO CARGA (° F)	171	166 A 176
TEMPERATURA VICAT (° F)	190	185 A 185
PESO ESPECIFICO	1.05	1.05
ABSORCION DE HUMEDAD(%)	0.05	0.05

TESIS PROFESIONAL 1993

**FIG. 5.16 PROPIEDADES TIPICAS
DE POLIESTIRENO
PARA INYECCION**

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

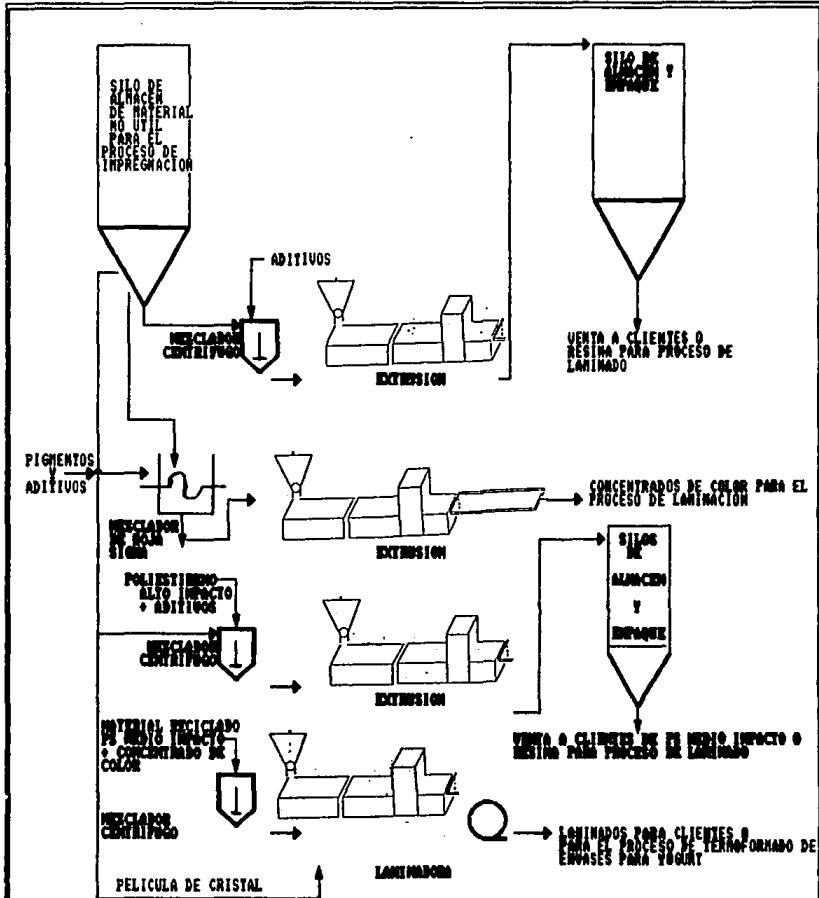
con pigmentos y dispersantes y finalmente extruido y peletizado para la fabricación de concentrados de color que se utilizaran en el proceso de laminación.

c) El material es tomado de silos, mezclado con Poliestireno alto impacto, extruido y peletizado para la producción de poliestirenos medios impactos destinados para venta a clientes, o bien destinados para la fabricación de laminados de poliestireno.

d) El material en perla es colocado en un mezclador rotatorio con el pigmento azul que ocultara el amarillamiento, antioxidantes y lubricantes y empacado en bultos como material destinado para procesos de inyección.

e) El material en perla es enviado al proceso de laminados, donde es utilizado como película de cristal al laminar poliestireno en un proceso de coextrusión.

La ventaja con que cuenta la empresa es encontrarse integrada desde el proceso de polimerización hasta la elaboración de productos finales con mayor valor agregado, esto le permite aprovechar al máximo todo el poliestireno producido en sus procesos de polimerización, lo cual sería incosteable de no trabajar así, debido a que para los procesos de impregnación la principal variable a cuidar es el tamaño selectivo de las perlas de poliestireno utilizada, y debido a esto solamente el 60% de cada lote producido es aprovechable para este proceso, y el restante 40% es utilizado en la producción de Resina, laminados y envases destinados a la industria alimenticia.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 5.17 DIAGRAMA DE FLUJO

DISPOSICION DE MATERIAL
NO UTILIZADO PARA EL
PROCESO DE IMPREGNACION

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

A) PLANTA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES

El agua proveniente de la descarga del secador lleva partículas en suspensión de perla fina de poliestireno y cloruro de calcio proveniente de la hidrolización del agente de suspensión de acuerdo a la reacción:



El agua pasa primero por dos cribas metálicas, donde es posible recuperar los finos de poliestireno arrastrados en el agua, posteriormente el agua es enviada a una cisterna de almacenamiento que cuenta con sistema de agitación con la finalidad de evitar que los sólidos se sedimenten.

De la cisterna, la suspensión es enviada a un tanque floculador - neutralizador, donde se le adiciona una solución de cal al 5% con la finalidad de neutralizar la suspensión y una solución de polielectrolito al 0.2%, con la finalidad de flocular los sólidos en suspensión, una vez finalizada la adición se envía a un tanque clarificador, en el cual se sedimentan los sólidos.

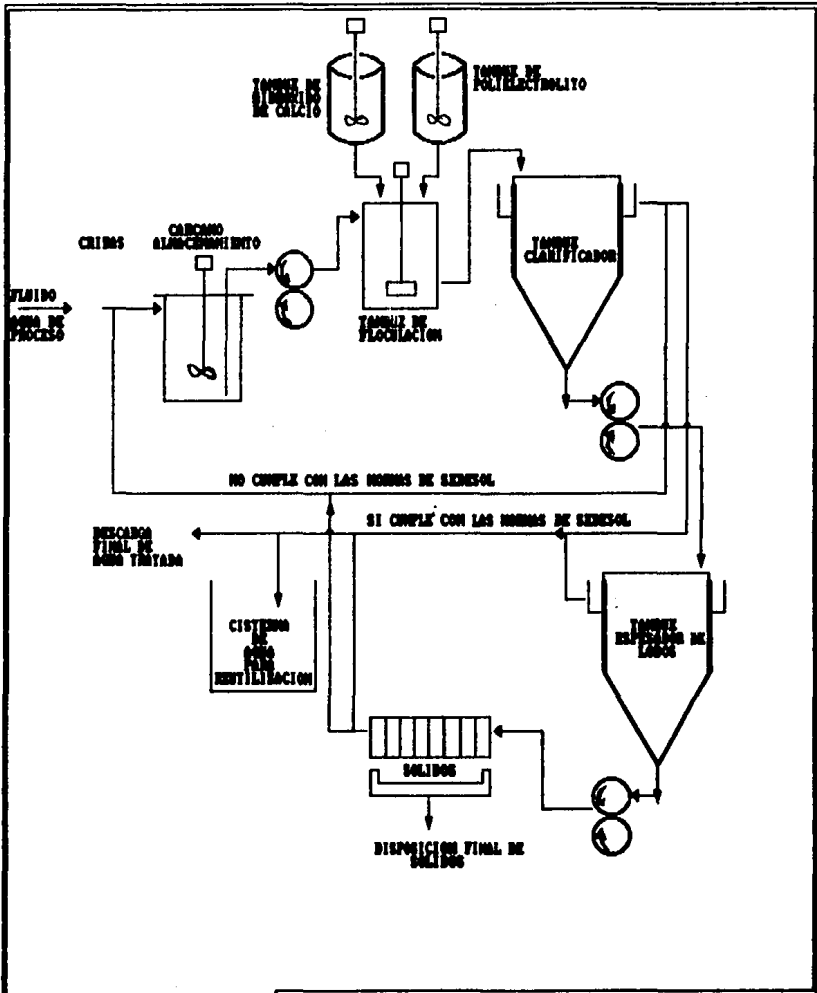
El agua clarificada es muestreada verificando cumpla la norma técnica ecológica de aguas residuales y enviada a una cisterna para ser reutilizada en la planta.

De no cumplir los parámetros de calidad, es recirculada a la cisterna de almacenamiento.

La porción sedimentada es transportada al espesor de lodos por medio de una bomba de engranes.

En este tanque el agua clarificada es muestreada y si cumple con las normas de calidad de SEDESOL, se envía a la cisterna para ser reutilizada en la planta, de lo contrario se recircula hacia el cárcamo de almacenamiento.

Los sedimentos son enviados por medio de una bomba de engranes y recuperados en un filtro prensa, si el agua libre de sólidos, cumple las normas de SEDESOL se envía a la



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG.3.10A PLANTA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES

JUAN MANUEL NARES V.

FACULTAD DE QUINICA UNAM

PARAMETRO	NORMA NTECGAM31/91
POTENCIAL DE NITROGENO	6 A 9 UNIDADES
SOLIDOS SEDIMENTABLES	5 A 10 mgr/L
CONDUCTIVIDAD	10000 A 20000 MICRONS/CM
GRASAS Y ACEITES	70 A 120 mgr/L
FIBULAS	0 A 5 mgr/L
FLUORIDOS	20 mgr/L MAXIMO
CROMO HEXAVALENTE	0.5 mgr/L MAXIMO
CROMO TOTAL	2.5 mgr/L MAXIMO
ARSENICO	2.0 mgr/L MAXIMO
CADMIO	0.5 mgr/L MAXIMO
MERCURIO	0.01 mgr/L MAXIMO
PLOMO	1.0 mgr/L MAXIMO
ALUMINIO	1.0 mgr/L MAXIMO
COPRE	5.0 mgr/L MAXIMO
NIQUEL	4.0 mgr/L MAXIMO
PLATA	1.0 mgr/L MAXIMO
ZINC	6.0 mgr/L MAXIMO

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG.5.18B NORMA TECNICA ECOLOGICA
DE EFLUENTES (SEDESOL)

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

cisterna de agua de reutilización, de lo contrario se envía al cárcamo de almacenamiento.

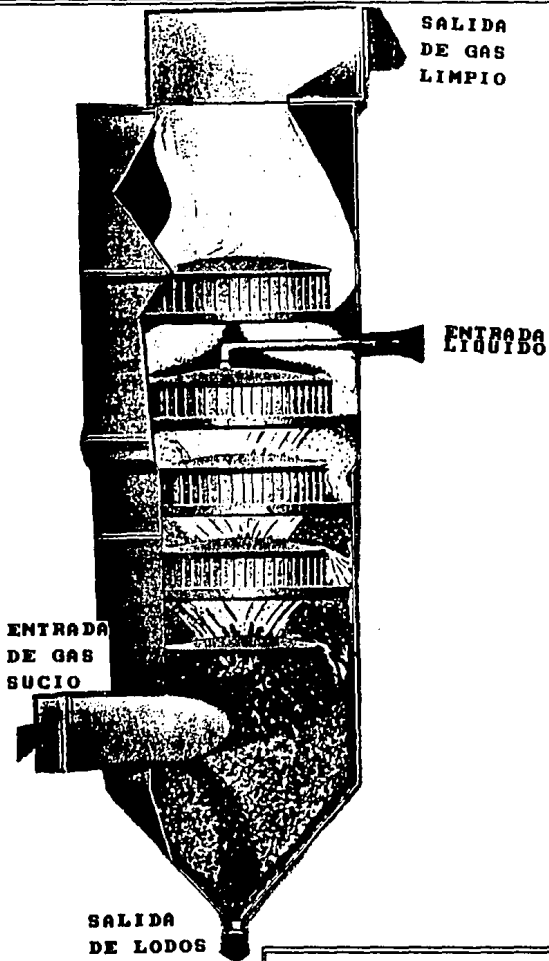
Las retortas extraídas de los filtros prensa puede utilizarse como Fertilizantes o como relleno sanitario, por lo que este material es comercializado a otras compañías.

B) REDUCCION DE EMISIONES A LA ATMOSFERA

Los gases residuales provenientes de las válvulas de alivio de los reactores, se hacen pasar a través de una columna de absorción, donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una corriente de agua, lo cual origina que el agua se enriquezca de los componentes más volátiles de la corriente gaseosa, esta agua se colecta en un tanque receptor del cual se transfiere a tambores de 200 Litros para ser enviados a Química Omega.

Un esquema de operación de esta torre es mostrada en el esquema 5.19

No existe en México por parte de SEDESOL una norma técnica ecológica que regule las emisiones por volátiles de estireno y sus derivados, por lo que personal de SEDESOL trabaja conjuntamente con personal de IRSA, Polioles, Grupo Idesa y Polimeros de México en la formulación de la norma correspondiente.



<p>TESIS PROFESIONAL 1993</p>
<p>FIG.5.19 ESQUEMA DE EQUIPO PARA REDUCCION DE EMISIONES A LA ATMOSFERA</p>
<p>JUAN MANUEL MARES V.</p>
<p>FACULTAD DE QUINICA UNAM</p>

CAPITULO 6

PROCESOS DE IMPREGNACION, PREEXPANSION Y MOLDEO

CAPITULO VI

PROCESO DE IMPREGNACION, PREEXPANSION Y MOLDEO.

A) PROCESO DE IMPREGNACION

El poliestireno producido por el proceso de suspensión es enviado de Nacional de Resinas S.A. (NARSA) a Poliespuma de México S.A. (PEMSA), en pipas tolva, al llegar a Pensa, el material es almacenado en silos.

Las especificaciones que deben cumplir los materiales utilizados en pensa se muestran en la figura No. 6.1.

El proceso de impregnación consiste en incorporar un agente neumatogeno (expansible) en el proceso, donde por efecto de la presión y temperatura es forzado a penetrar en el interior de la perla de poliestireno, donde al final del proceso permanece ocluido.

El fenómeno de impregnación de perlas con agente neumatogeno no ha sido estudiado con profundidad; es decir, no se conoce a ciencia cierta el mecanismo por medio del cual el agente neumatogeno penetra al interior de las perlas de poliestireno. Se maneja la idea intuitiva de que se lleva a cabo por medio de un fenómeno de difusión. Algunas evidencias experimentales, tales como análisis del contenido de agua de las perlas de poliestireno y fotos de cortes hemisféricos de estas, hacen pensar que puede existir un cierto grado de porosidad, aunque el mecanismo de reacción y las condiciones a que se lleva a cabo la reacción no apoyan esta idea.

Si se pudiera considerar a las perlas como porosas, al menos parcialmente, el fenómeno de impregnación podría darse por medio de una difusión de agente neumatogeno en el agua contenida en los poros o la que hubiera podido quedar atrapada en el interior de la perla.

Se descarto la situación de una difusión de neumatogeno hacia el agua contenida en los poros de la perla, si es que se pudiera considerar porosa, debido a que la solubilidad del agente neumatogeno (Pentano) en agua a la temperatura de impregnación, cuyo valor es de 0.00006 moles de pentano por

HOJA DE ESPECIFICACIONES: MATERIA PRIMA

NOMBRE: MATERIAL 1388 B

FECHA DE EMISION: 17 - 06 - 93

GRANULOMETRIA 20 - 24

INDICE DE FLUJO: 7.0 - 9.0 gr/ 10 MINUTOS

MONOMERO RESIDUAL: 1.0% MAXIMO

MUESTREO CON BALANETA

ANALISIS EN MO - TAP TYLER

% DE GRANULOMETRIA	NO. DE TAMIZ	% RETENIDO
	10	0.0
	14	0.0
	20	2.0 MAX.
	24	60.0 +/- 10
	30	30.0 +/- 10
	40	0.0

TESIS PROFESIONAL 1993

**FIG. 6.1 HOJA DE
ESPECIFICACION DE
MATERIA PRIMA**

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

mol de solución (API, 1968), es muy baja; se sabe, de datos experimentales (Alcayde, 1988) que el contenido total de pentano en las perlas de poliestireno es varios ordenes de magnitud mayor que el contenido total que se podría alcanzar suponiendo difusión total de pentano en agua a una concentración de equilibrio. Además, el valor del coeficiente de difusión del pentano en agua es del orden de 1.0×10^{-9} cm²/seg (Reid, et. al., 1987), El cual es muy alto como para explicar los altos tiempos de impregnación.

Para los propósitos de este trabajo se supuso, por simplicidad que el mecanismo de impregnación corresponde a una difusión de un líquido puro en otro líquido. Esto implica suponer que las perlas de poliestireno se rodean de una capa de agente neumatogeno libre de agua, manteniendo un espesor tal que se pueda afirmar que la concentración de agente neumatogeno en la superficie de la perla es la "solubilidad de este en poliestireno"; esta situación podría no estar muy alejada de la realidad, ya que la cantidad de agente neumatogeno cargada a los reactores de polimerización, excede en mucho la solubilidad de este en agua.

En la literatura sobre polímeros se menciona como un método de impregnación de plásticos con agentes neumatogenos gaseosos introducidos a presión, situación que corresponde a nuestro caso, es la impregnación directa en el polímero final por medio de un mezclado del agente neumatogeno con el polímero fundido (Harper, 1975), lo cual implica solubilidad del agente neumatogeno en el polímero en cuestión.

Los agentes neumatogenos normalmente utilizados son el n - pentano y el iso - pentano, la selección para utilizar uno u otro material depende principalmente de su efecto durante el proceso de preexpansión y moldeo y se explicara más adelante.

DESCRIPCION DEL PROCESO DE IMPREGNACION

Un diagrama de flujo del proceso es mostrado en la figura numero 6.2.

En un tanque con agitador, es cargado agua desionizada y fosfato tricalcico grado alimenticio (agente de suspension), agentes tensoactivos y en el caso de material para la industria de la construccion el retardante a la flama.

Esta suspension es mantenida en agitacion y transferida por medio de una bomba centrifuga, a un reactor tipo autoclave similar al utilizado durante el proceso de polimerizacion.

El reactor una vez cerrado se le adiciona mediante una bomba dosificadora el pentano.

El material es mantenido en suspension por el mismo mecanismo explicado en el capitulo numero 5, el reactor es llevado a la temperatura de 95 °C, a esta temperatura el poliestireno es reblandecido por efecto de la temperatura, y si no se tiene cuidado con el control de la suspension puede suceder la coalescencia de las perlas reblandecidas y provocar una aglomeracion en el interior del reactor.

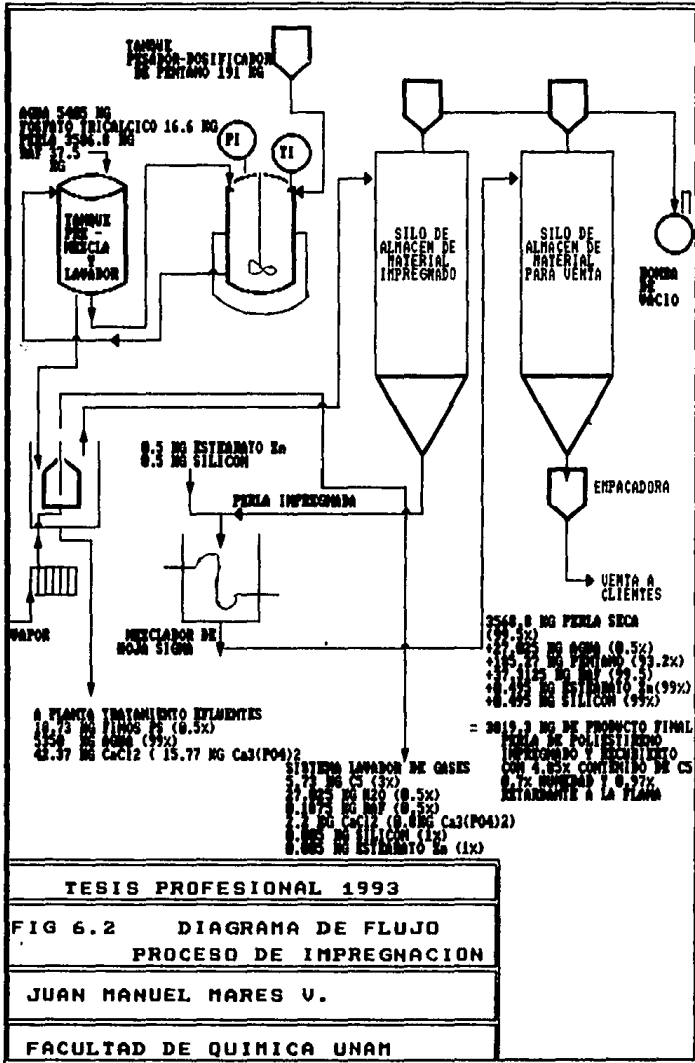
A 95 °C, el reactor alcanza una presion interna de 5.0 kg/cm², por la presion ejercida por el pentano en el interior del reactor.

Esta temperatura es mantenida durante 5 - 6 horas y finalmente es llevado el reactor a enfriamiento.

La presion alcanzada en el interior del reactor ocasiona que con la perla reblandecida, el pentano y el retardante a la flama penetren en el interior de la perla quedando ocluidos en ella.

Una vez finalizado el proceso, el material pasa a un tanque lavador donde se adiciona acido clorhidrico para hidrolizar el agente de suspension dejando perfectamente limpia la perla impregnada.

El material es enviado a un secador centrifugo similar al utilizado en el proceso de polimerizacion, y finalmente a un silo para ser almacenado.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 6.2 DIAGRAMA DE FLUJO
 PROCESO DE IMPREGNACION

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUINICA UNAM

Desde silos, el material es cargado a un mezclador de alta velocidad (mezclador de hoja sigma marca Ribbon - Blender), adicionandosele, diversos aditivos los cuales actúan como recubrimiento de la perla (se tratará el tema de recubrimientos y su función más ampliamente durante el proceso de moldeo).

Finalmente el material es envasado en sacos de polietileno de 40 kg y después colocados en el interior de un saco de rafia. Este material esta listo para venta a clientes, o bien para utilizarse internamente para producir envases alimenticios, o para la producción de material para construcción, su caducidad es de tres meses.

CARGA DE MENOS**CARGA EN EXCESO**

AGRA	1) PROBLEMAS DE ESTABILIDAD EN LA SUSPENSION.	1) POSIBLE SOBRELLENADO DEL REACTOR.
POSFATO TRICALCIICO	1) INCREMENTO EN LA INCrustACION FORMACION DE GRUPOS Y PROBLEMAS DE DESCARGA AL FINALIZAR EL CICLO. 2) FENOMENO DE SUSPENSION Y POSIBLE AGLOMERACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR.	1) ALTA ESTABILIDAD DE LA SUSPENSION MAJOR CONSUMO DE HCL DURANTE EL LAVADO DE LA PERLA. 2)
VERTIANO	1) BAJO CONTENIDO DE CS EN EL PRODUCTO FINAL. 2) MATERIAL NO UTIL PARA EL PROCESO DE PREEXPANSION	1) PROBLEMAS DE ESTABILIDAD EN LA SUSPENSION CON POSIBLE AGLOMERACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR. 2) PRODUCTO FINAL FUERA DE ESPECIFICACION POR POSIBILIDAD DE CELDA EXPLOTADA DURANTE EL PROCESO DE PREEXPANSION. 3) RIESGO DE SOBREPRESION EN EL INTERIOR DEL REACTOR.-
RETARDANTE A LA FLAMA	1) PRODUCTO FINAL NO CUMPLE CON NORMAS DE FLAMABILIDAD	1) PROBLEMAS DE ESTABILIDAD EN LA SUSPENSION Y POSIBLE AGLOMERACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR.
DODECILENEN EN UNO DE LOS DOS	1) REESTABILIZACION DE LA SUSPENSION, SE REQUIERE CANTIDADES MAYORES DE TCP 2) FORMACION DE GRUPOS Y INCrustACIONES PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA AL TERMINAR EL CICLO DE IMPREGNACION.	1) ALTA ESTABILIDAD DE LA SUSPENSION A NIVELES MAYORES DE 15 PPM DESESTABILIZA LA SUSPENSION.
RECUBRIMIENTO	1) AGLOMERACION DE MATERIAL EN LA ETAPA DE PREEXPANSION 2) PROBLEMAS EN LAS PIEZAS MOLDADAS POR MALA APARIENCIA EXTERNA. 3) PROBLEMAS PARA RETIRAR LA PIEZA MOLDADA. 4) AGLOMERACION DE MATERIAL EN LINEAS DE TRANSPORTE.	1) PIEZAS CON POBRES PROPIEDADES MECANICAS POR DEFICIENTE FUSION ENTRE LAS PERLAS.

TESIS PROFESIONAL 1993

EFFECTOS POR DOSIFICACION DE MATERIAS PRIMAS

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

VARIABLES EN EL PROCESO DE IMPREGNACION

	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO
AGITACION	1) INCREMENTO LA FORMACION DE INCrustACIONES Y GRUPOS. 2) RIESGO DE AGLOMERACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR * EN ESTE PROCESO LA AGITACION ES CONSTANTE	1) COLAPSO A ESTABILIZAR EL SISTEMA DE SUSPENSION
TIEMPO DE RESIDENCIA	1) BAJO CONTENIDO DE CS EN EL PRODUCTO 2) ALTO MOMENTO RESIDUAL 3) ALTO CONTENIDO DE VOLATILES EN EL PRODUCTO FINAL.	1) ALTO CONTENIDO DE CS EN EL PRODUCTO 2) RIESGO DE DEESTABILIZACION DE LA SUSPENSION 3) PRODUCTO FUERA DE ESPECIFICACION POR CELDA EXPLOTADA EN EL PROCESO DE PREEXPANSION
TEMPERATURA	1) PRODUCTO CON BAJO CONTENIDO DE AGENTE NEUMATOGENO 2) POLIMERO CON ALTO PESO MOLECULAR Y ALTAS PROPIEDADES MECANICAS. 3) ALARGAMIENTO DE CICLOS DE PROCESO POR BAJAS VELOCIDADES DE POLIMERIZACION.	1) INCREMENTO EN COALESCENCIA ENTRE PERLAS CON RIESGO DE AGLOMERACION GENERALIZADA EN EL INTERIOR DEL REACTOR. 2) INCREMENTO EXCESIVO EN PRESION INTERNA DEL REACTOR CON RIESGO DE EXPLOSION.
PRESION	1) PRODUCTO CON BAJO CONTENIDO DE PENTANO	1) PRODUCTO CON ALTO CONTENIDO DE PENTANO. 2) POSIBLE DEESTABILIZACION DE LA SUSPENSION CON RIESGO DE AGLOMERACION EN EL INTERIOR DEL REACTOR.

TESIS PROFESIONAL 1993

VARIABLES DEL PROCESO DE IMPREGNACION

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

B) PROCESO DE PREEXPANSION

En el procesamiento del poliestireno expansible, la preexpansión es la primera etapa para la transformación del poliestireno, de forma de perlas duras a perlas de consistencia suave, que proporciona las características del poliestireno expansible.

En la preexpansión, las perlas de Poliestireno son preexpandidas desde 10 hasta 70 veces su tamaño original, dependiendo del tamaño de la perla virgen que se está empleando y de la densidad que se desea obtener.

Para realizar la preexpansión se ocupa vapor saturado o sobrecalentado como fuente de calor para lograr el reblandecimiento de la perla, y el cambio de fase de líquido a gas del pentano ocluido en el interior de la perla, provocando su migración desde el interior del material hacia la superficie para finalmente abandonarlo, durante esta migración, la fuga de pentano origina la formación de estructuras poliédricas vacías en el interior de la perla, ver fig. 6.3, la cual continúa siendo igualmente esférica, sin embargo su tamaño se ha incrementado como consecuencia de la expansión del pentano en su interior.

El vapor se emplea como fuente de calor debido a que presenta ciertas ventajas sobre otros medios de adición de calor como aire o agua caliente estas ventajas son:

- 1) Es un medio de transferencia de calor muy eficiente
- 2) su temperatura a presión atmosférica es muy cercana a la temperatura de ablandamiento Vicat del poliestireno
- 3) Es económico y se puede obtener fácilmente

Además de las ventajas mencionadas el vapor ayuda al proceso de expansión de la siguiente forma:

El poliestireno es sumamente permeable al vapor, y tan pronto como el agente neumatogéneo comienza a expandir las perlas, el vapor se permea fácilmente hacia las celdas formadas.

La presión del vapor dentro de las celdas balancea entonces la presión externa del vapor que rodea las perlas, las cuales pueden expandirse sin que se presente una resistencia, con lo



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 6.3 ESTRUCTURA INTERNA DE
LA PERLA PREEXPANDIDA

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

que se logra un aumento en el volumen de las perlas y por consiguiente, una disminución de la densidad.

La densidad que se obtiene en preexpansión, es prácticamente la misma que se obtiene en el cuerpo moldeado, debido a que el molde se llena completamente.

El incremento en el volumen obtenido, depende del tiempo de residencia en el preexpansor y la temperatura dentro del mismo, un tiempo de residencia excesivo o el uso de vapor sobrecalentado, puede provocar colapsamiento de las perlas; con lo que la densidad se ve incrementada. Por otro lado, si se usa vapor demasiado húmedo, también tiene un efecto directo sobre la densidad del material, provocando que esta se incremente debido a que el vapor no proporciona el suficiente calor: ya que gran parte de este es absorbido por la humedad contenida en el vapor, por lo que la fuerza de expansión es considerablemente menor.

Para prevenir la formación de vapor sobrecalentado, deben dejarse sin aislamiento térmico los últimos 4 - 5 metros de la línea de vapor; esto es, entre la válvula de control de presión y el preexpansor; esto provoca que el vapor se condense en el tramo de tubería y que se sature, eliminando así la entrada de vapor sobrecalentado al preexpansor, de igual importancia es el remover el condensado formado a lo largo de toda la línea de vapor, esto se logra mediante la colocación de trampas de vapor instaladas previo a la alimentación de vapor al preexpansor.

Al iniciar la operación del preexpansor, es recomendable efectuar una purga para eliminar la mayor parte de condensados en la línea del vapor.

La preexpansión se puede realizar de 2 formas dependiendo del equipo que se este utilizando y se clasifican en:

- a) Preexpansión continua o preexpansor abierto
- b) Preexpansión batch o preexpansor cerrado.

DESCRIPCION DEL PROCESO DE PREEXPANSION

En la preexpansión continua se utilizan preexpansores que operan a presión atmosférica, por lo que se conocen como preexpansores abiertos.

En estos equipos el vapor se introduce por la parte más baja del cuerpo del preexpansor, o a través de un plato perforado localizado en la base, un diagrama de flujo del proceso es mostrado en la fig. 6.4, el material impregnado se alimenta por medio de un tornillo sin fin localizado en la parte inferior del preexpansor; y el material una vez preexpandido, es expulsado por la parte superior a través de un conducto de descarga de altura regulable.

El sistema debe encontrarse agitado para prevenir aglomeraciones de material. Normalmente se utiliza una combinación de barras fijas y rotatorias, las cuales deben girar a 60 - 100 RPM, ya que a una velocidad menor no se previene la aglomeración.

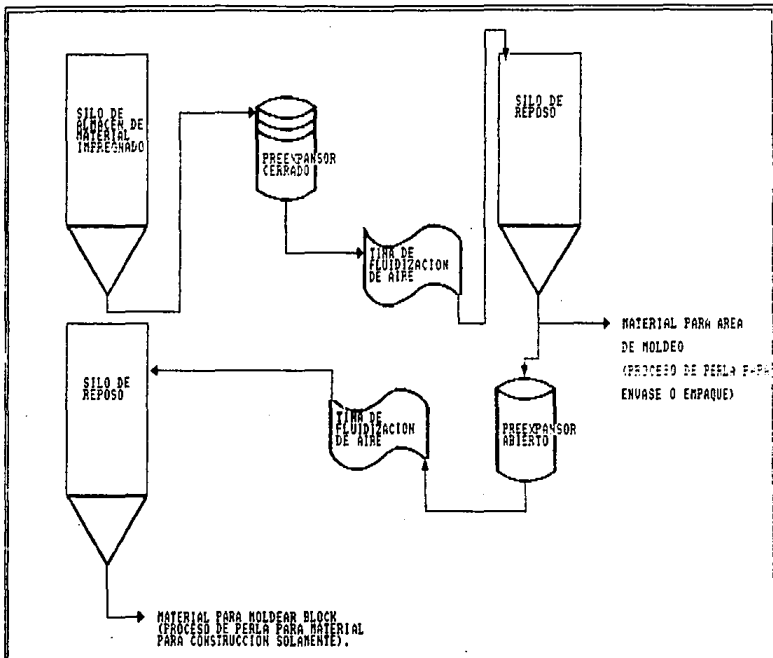
La densidad se controla usualmente siguiendo cualquiera de los ajustes mencionados a continuación:

- a) Ajustando el suministro de vapor
- b) Ajustando la velocidad de alimentación de materia prima
- c) Ajustando la altura de la descarga
- d) Mediante el uso de mezclas vapor - aire.

Cualquiera de estos cambios implica un cambio en el tiempo de residencia del material, con este tipo de preexpansor se pueden obtener densidades de hasta 13 gr/l (material destinado para construcción), en una primer preexpansión. Si se requieren densidades más bajas, será necesario dar un tiempo de reposo al material del primer paso, aproximadamente de 3 a 6 hrs, después de lo cual puede someterse a una nueva preexpansión en condiciones similares a las del primer paso.

La densidad del primer paso deberá ser al menos 1.5 veces la que se pretende obtener en el segundo paso.

En la preexpansión las condiciones de presión de vapor y temperatura deben mantenerse en un rango tal que no se



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 6.4 DIAGRAMA DE FLUJO
PROCESO DE PREENPANSION

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

provoque la plastificación de la perla, ya que esto ocasiona que se peguen unas con otras y se aglomeren formando grumos en el preexpansor.

Las condiciones que normalmente se manejan dependen del tamaño de la perla, de la densidad que se busca, del tipo de material, de las instalaciones y del tipo de vapor que se este utilizando, ya sea vapor saturado o vapor sobrecalentado. Las perlas con mayor tamaño y por lo tanto con menor densidad, requieren temperaturas más altas (aproximadamente 105 °C para densidades alrededor de 9.0 gr/l), mientras que para densidades arriba de 50 gr/l es recomendable trabajar con temperaturas de aproximadamente 90 °C.

Debe procurarse que el flujo de vapor sea lo más constante posible para evitar fluctuaciones en la densidad durante la operación, en la fig.6.5 se puede observar un esquema de un preexpansor abierto.

Los preexpansores cerrados son recipientes a presión, similares al continuo, con la diferencia que operan por cargas o batch y se encuentran sometidos a una presión interna mayor a la atmosférica.

La operación de preexpansión de estos equipos se efectúa de la siguiente forma:

- 1) Se carga una cantidad predeterminada de material al preexpansor
- 2) Una vez cargado el material, se abre la válvula de vapor hasta que se alcance una presión establecida previamente dependiendo de la densidad que se pretenda alcanzar
- 3) Se cierra el vapor y se ventea el preexpansor hasta que se libera toda la presión interna
- 4) Se cierra el venteo y se alimenta nuevamente vapor
- 5) Los pasos del 2 al 4 se repiten tantas veces como sea necesario para alcanzar la densidad requerida
- 6) El final de la preexpansión se considera cuando el volumen de material preexpandido es aproximadamente el 80% del volumen del recipiente, cuando esto sucede se abre la

compuerta de descarga del preexpansor y se envía el material a los silos de reposo.

Debe tenerse cuidado para evitar que el volumen del material preexpandido sobrepase la altura máxima permitida dentro del preexpansor ya que si esto sucede se corre el riesgo de que el preexpansor se "aglomere".

Esto ocurre cuando el material crece y se compacta dentro del preexpansor, de manera que se forma un bloque de poliestireno dentro del equipo y puede ocasionar daños a las aspas del agitador, y/o dañar el motor del agitador por la resistencia tan grande que alcanza el material cuando se compacta.

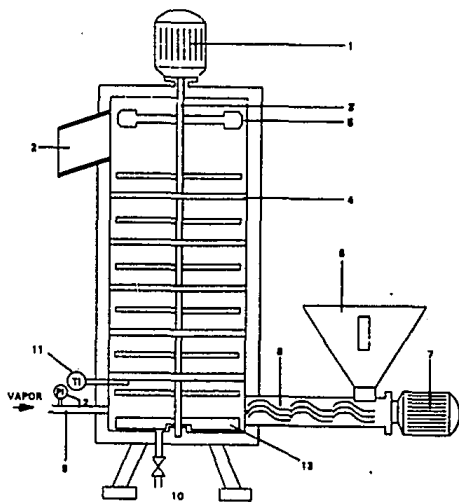
COMO PREVENIR EL AGLONERAMIENTO:

- a) Cuando el amperaje del agitador comience a incrementarse, es señal inequívoca de que se está compactando material dentro del preexpansor, cuando esto suceda, se debe cerrar la alimentación de vapor y abrir la compuerta de descarga rápidamente, y al mismo tiempo inyectar aire al equipo para impedir que el material continúe expandiéndose.
- b) Como práctica segura y común es recomendable que este tipo de equipos cuenten con una mirilla a través de la cual se puede observar el crecimiento de la perla dentro del preexpansor. con este tipo de preexpansores se pueden obtener densidades de 10 - 12 gr/l en una sola preexpansión.

La densidad se controla de la siguiente manera:

- 1) Ajustando la cantidad de material por cada carga al preexpansor
- 2) Ajustando la presión de vapor
- 3) Ajustando el número de venteos en cada preexpansión
- 4) Ajustando el diferencial de presión en los venteos

Un esquema de un preexpansor cerrado puede observarse en la fig. 6.5B

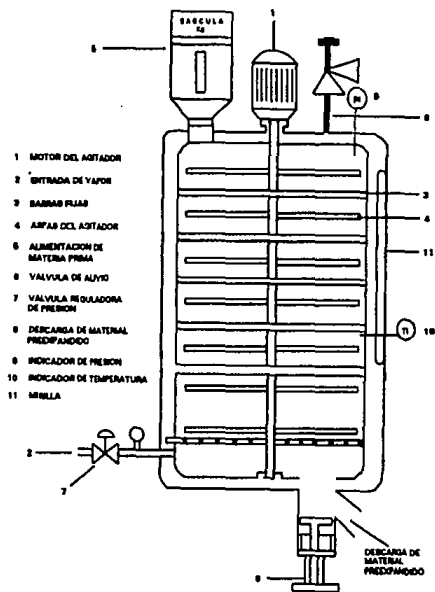


- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1 MOTOR DEL AGITADOR | 8 GUSANO ALIMENTADOR |
| 2 DESCARGA DE MATERIAL PREEXPANDIDO | 9 ENTRADA DE VAPOR |
| 3 FLECHA AGITADOR | 10 DREN DE CONDENSADOS |
| 4 BARRAS FIJAS | 11 TERMOMETRO |
| 5 ASPAS DEL AGITADOR | 12 INDICADOR DE PRESION |
| 6 TOLVA DE MATERIA PRIMA | 13 PALETA REMOVEDORA DE FONDO |
| 7 MOTOR DE GUSANO SINFIN | |

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 6.5A ESQUEMA DE PREEXPANSOR ABIERTO

**JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ
FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.**



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 6.5B ESQUEMA DE PREEXPANSOR
 CERRADO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

SECADO DEL POLIESTIRENO EXPANDIDO

El material recién preexpandido con vapor, contiene aproximadamente un 10% de humedad, la cual impide un flujo libre del material hacia los silos de reposo, por lo tanto se hace necesario secar el material por dos razones principales:

- 1) para ayudar a la fluidez del material preexpandido durante el transporte, evitando así taponamientos en las tuberías por acumulación de material húmedo.

- 2) para proporcionar estabilidad a la perla y evitar que se dañe durante el transporte.

las perlas no deben secarse totalmente para evitar riesgos por generación de carga estática.

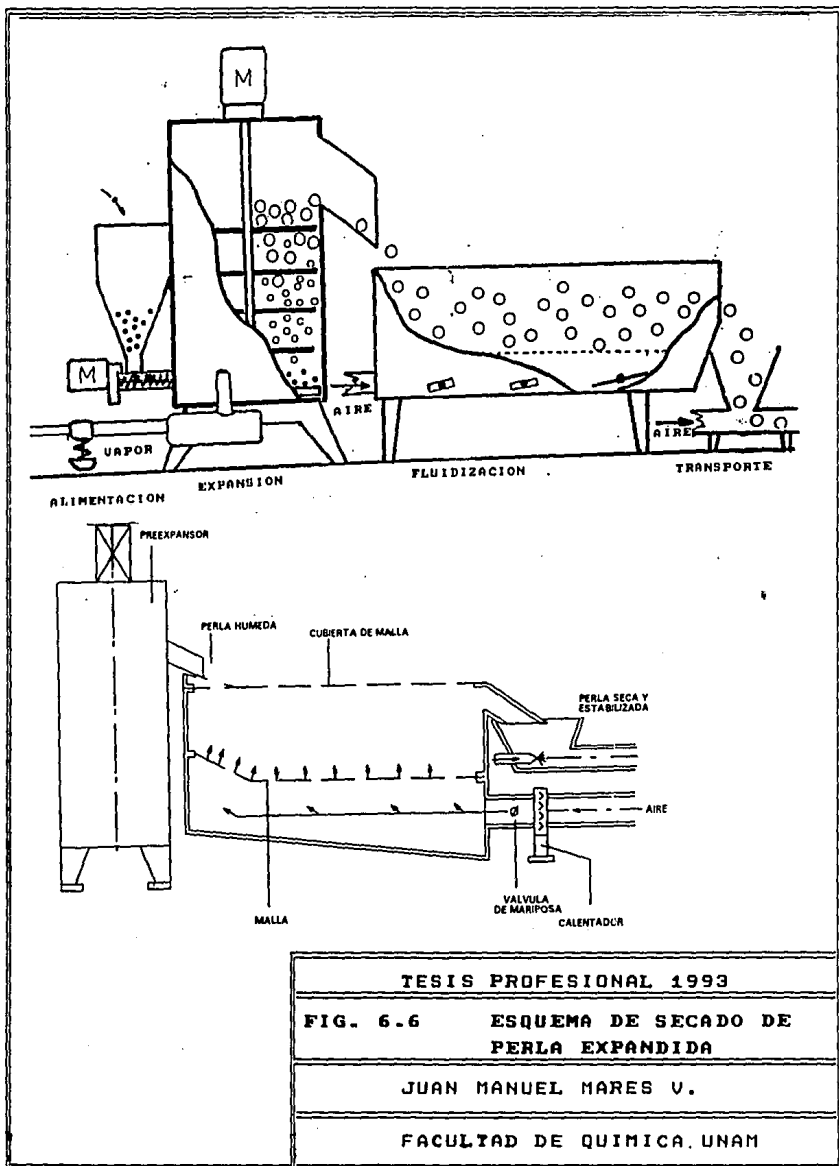
el sistema más común para efectuar el secado es el empleo de un lecho fluidizado que opera de manera continua con aire precalentado a 25 °C aproximadamente, el cual es soplado en la base del lecho y permite un tiempo de residencia de las perlas de 1 - 5 minutos según sea el contenido de humedad ver fig. 6.6

TRANSPORTE DEL POLIESTIRENO EXPANDIDO

El sistema de transporte consiste generalmente de un sopliador y un Venturi, con este arreglo se logran velocidades de 10 - 15 m/seg en los tramos rectos de tubería, se evita tener esquinas muy agudas (90°) debido a que la perla preexpandida se daña, también deberá tenerse cuidado de no transportar el material a través de aspas de ventilador debido a que daña la perla e incrementa su densidad.

la tubería normalmente es de ductos de lamina galvanizada debiendo tener el cuidado de conectar a tierra la tubería y silos de reposo, para evitar generación de carga estática causada por la fricción del material al ser transportado.

en la fig. 6.7 se muestra un sistema de transporte para perla preexpandida

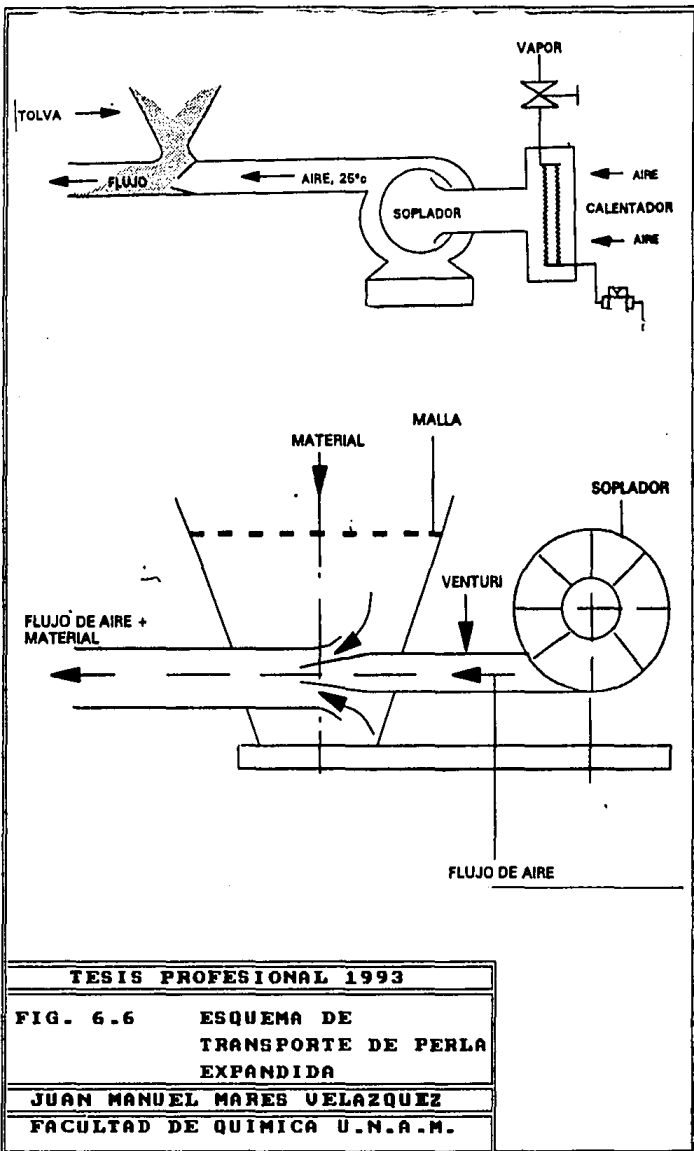


TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 6.6 ESQUEMA DE SECADO DE PERLA EXPANDIDA

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 6.6 ESQUEMA DE
TRANSPORTE DE PERLA
EXPANDIDA

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

REPOSO INTERMEDIO DEL POLIESTIRENO EXPANDIDO

Una vez que el material es descargado del preexpansor, el pentano y el vapor que se encuentran dentro de las perlas se condensan a medida que el material se enfría, esto provoca un vacío parcial en las celdas internas de la perla, lo que hace que estas sean sensibles a la presión, hasta que la difusión de aire al interior de la celda iguala la presión externa y estabiliza la perla.

Esto ocurre en un tiempo de 2 - 24 hrs, dependiendo del tipo de material, densidad y tamaño de la perla, a una densidad mayor, le corresponde un tiempo de reposo menor, ya que la cantidad de pentano remanente es mayor, y por lo tanto se requiere de una difusión de aire menor.

Esto constituye la primera etapa del reposo intermedio, la segunda etapa es el intervalo de tiempo necesario para provocar la difusión del pentano hacia el exterior de la perla, esto tiene como objetivo reducir el contenido de pentano remanente en la perla, y de esa manera provocar ciclos de moldeo mas cortos, sin embargo si esta etapa se alarga demasiado se pueden presentar problemas de fusión en el material.

Para prevenir la pérdida excesiva en el nivel de pentano es recomendable que el tiempo de reposo no sea mayor de 24 - 48 hrs.

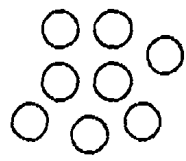
En la fig. 6.8 a y b se muestra esquemáticamente la etapa de estabilización de la perla y gráfica experimental acerca de la pérdida de pentano en los silos de reposo.

en la fig. 6.9 se muestra un esquema de los silos de reposo. Se ha planteado a la empresa un preproyecto, el cual se encuentra sujeto a revisión, en el cual, los silos de reposo se confinen en una área, de tal manera que la pérdida de Pentano en los silos de reposo que hoy en día se envía a la atmosfera, lo mismo que los gases provenientes de la válvula de alivio del preexpansor cerrado, se unan en una corriente gaseosa y se hagan pasar a través de una torre de absorción,

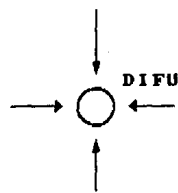
EXPANSION



UAPOR →

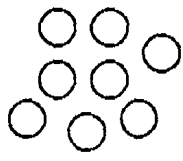


ESTABILIZACION

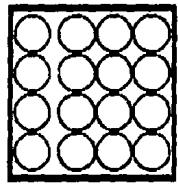


DIFUSION DE AIRE

MOLDEO



UAPOR →

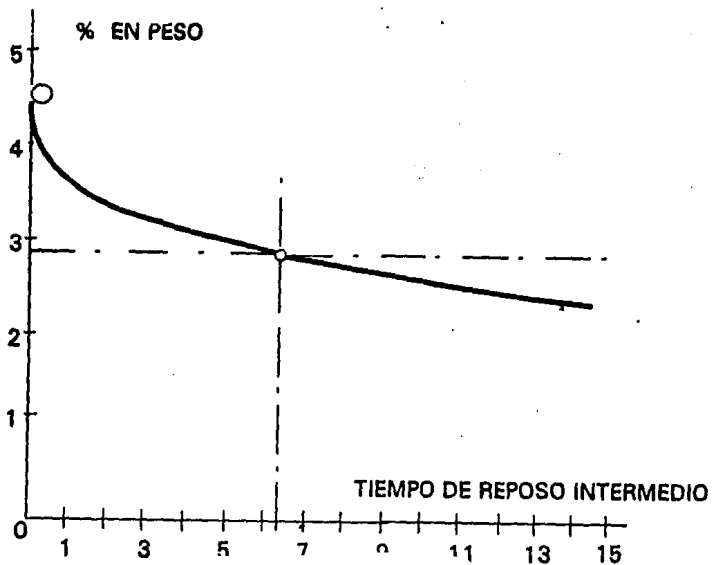


TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 8 LAS 3 ETAPAS DE TRANSFORMACION DEL PSE

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

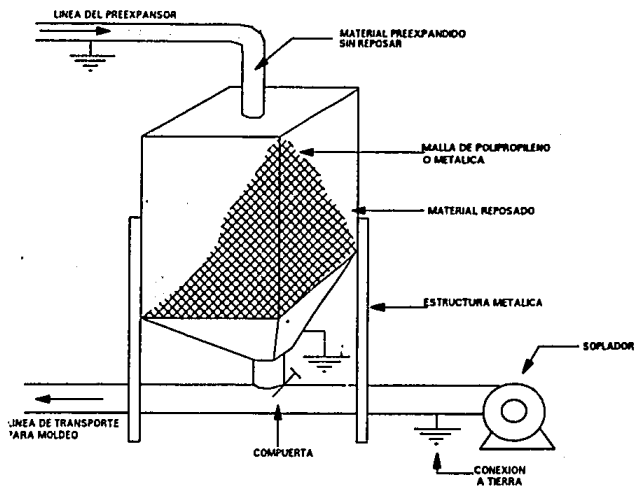


TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 6.8B PERDIDA DE PENTANO
DE PERLA EXPANDIDA
EN SILOS DE REPOSO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUINICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 6.9 DIAGRAMA DE SISTEMA DE
SILOS DE REPOSO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

con lo cual además de evitar contaminar el ambiente, nos permitiría recuperar el Pentano emitido y con ello reducir gastos operativos.

C) MOLDEO DE BLOCK PARA CONSTRUCCION

En la fabricación de blocks de poliestireno expansible, el material preexpandido es cargado dentro del molde hasta que se queda completamente lleno, y es entonces sometido a un tratamiento con vapor a temperaturas de 100 - 120 °C.

Como resultado de esto, las perlas se expanden nuevamente; solo que, debido a que se encuentran confinadas, la expansión provoca que se unan las perlas unas con otras, es por esta razón que la densidad de preexpansión es prácticamente la misma que la del block moldeado ver fig.6.10.

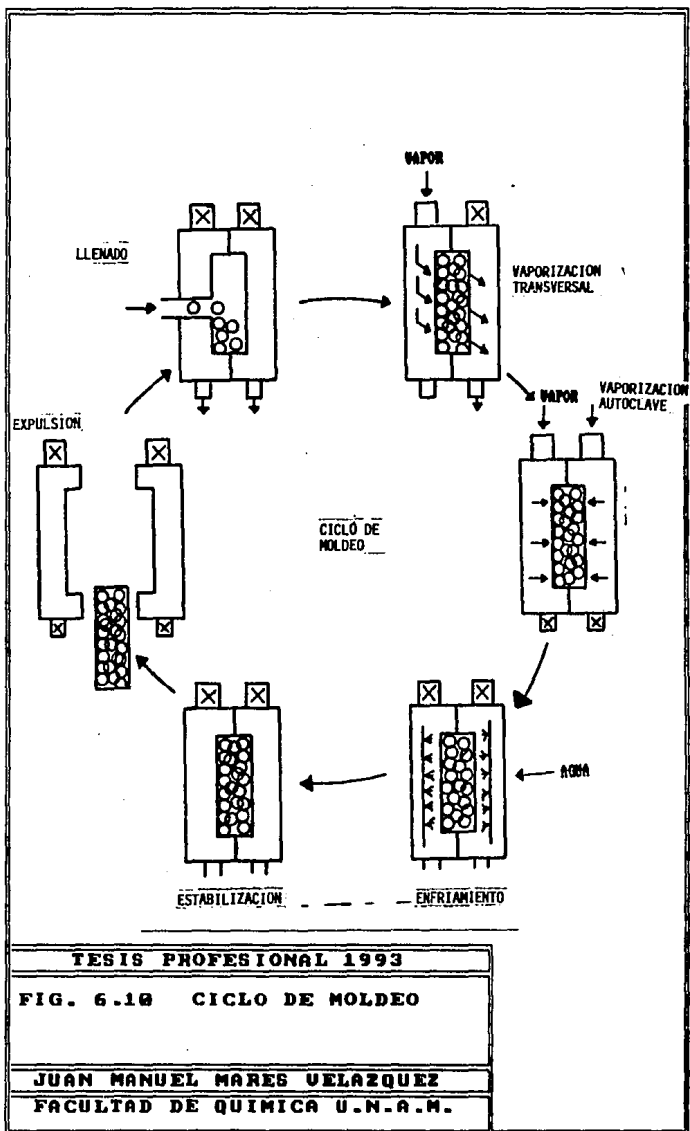
Cuando se inicia la inyección de vapor, la presión en el molde aumenta gradualmente hasta una presión máxima de 5.0 - 18 Lb/in², generalmente una vez alcanzada esta presión se corta el suministro de vapor y se inicia la etapa de enfriamiento, previa al desmoldeo.

Los moldes para la producción de blocks (fig 6.11), se fabrican en tamaños de 3 - 5 M², y generalmente son de aluminio o de acero Cromo - Níquel, la pared del molde esta provista con numerosas perforaciones para la entrada del vapor a través de las cámaras de vapor localizadas detrás de la pared del molde.

Cada cámara esta provista de un dren para eliminar el condensado formado durante el precalentado.

La secuencia que se sigue normalmente para el moldeo de blocks es la siguiente:

- 1) Precalentado
- 2) Llenado
- 3) Fusión
- 4) Desmoldeo

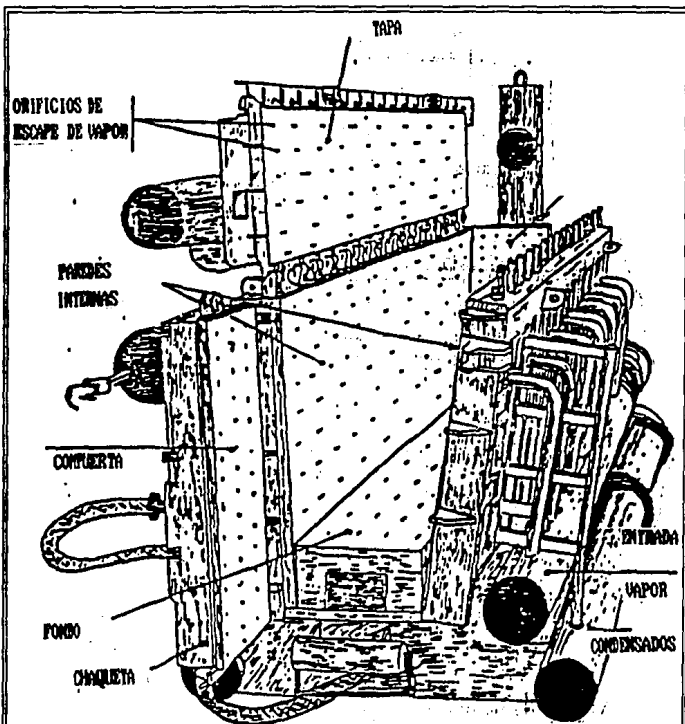


TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 6.10 CICLO DE MOLDEO

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 6.11 EQUIPO DE MOLDEO
PARA FABRICAR BLOCK

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ
FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

1) Precautado

Este se realiza con objeto de evitar mala fusión en ciertas partes del block al encontrarse frío el molde, normalmente debe permitirse una temperatura superior a 40 °C en el molde antes de llenarlo.

2) Llenado

Existen diferentes sistemas de llenado, aunque actualmente el más usado es por medio de pistolas neumáticas, en las maquinas modernas se usan sistemas a presión y sistemas con vacío, una operación convencional de llenado se realiza por gravedad, por medio de tolvas colocadas en la parte superior del molde.

3) Fusión

Una vez llenado el molde, se cierra este y se inicia la secuencia de vapor, el vapor se suministra generalmente en 2 etapas, la primera consiste en inyectar el vapor, manteniendo los drenes abiertos, esto se realiza durante el tiempo necesario para eliminar condensados, aire, y una cierta cantidad de pentano, aquí, la fusión se lleva a cabo gradualmente del centro del block hacia las paredes.

En la segunda etapa, se cierran los drenes y se permite que la presión interna del molde se eleve hasta 5 - 18 Lb/in², este incremento en la presión se debe a que el block, una vez soldado, impide el flujo de vapor hacia el interior del mismo, lo que provoca una elevación de presión en el interior del molde.

En la primera etapa se logra la fusión interna del block, mientras que en la segunda se proporciona el acabado exterior del block lograndose la fusión total.

Es necesario que se tenga un manómetro para poder controlar la presión final alcanzada dentro del molde.

4) Enfriamiento

El enfriamiento es la etapa más larga del ciclo de moldeo, esto se debe a la prioridad de aislamiento que tiene el EPS, que impide que el calor escape fácilmente del block.

Para abatir este tiempo, puede emplearse la circulación de agua a través de la cámara del vapor.

Algunos equipos emplean un sistema de vacío para extraer el calor del block y del molde, permitiendo así una reducción considerable en el tiempo de enfriamiento.

5) Desmoldeo

El desmoldeo debe efectuarse una vez que la presión en el interior del molde sea de 0 - 3 lb/in², si el block se desmolda cuando la presión es mayor sufrirá una deformación o hinchamiento. Además debe tenerse cuidado de que la temperatura del block sea tal, que no se produzca un choque térmico al ser expuesto al medio ambiente, ya que esto ocasiona colapsamiento en el block.

MOLDEO DE ENVASE TÉRMICO

Los envases térmicos que se fabrican con Poliestireno expansible tienen densidades en el rango de 50 - 100 gr/l. Se emplean moldes de diferentes tamaños y características, los moldes se diseñan generalmente con aluminio, ya que este material además de ser un buen conductor de calor permite un fácil maquinado del molde.

Las perforaciones de las toberas deberán ser de un diámetro máximo de 1/16", con el fin de evitar que las perlas se salgan por los orificios, así mismo, el diámetro mínimo no debe ser menor de 1/32"; para permitir un flujo libre de vapor. Las toberas que se emplean para el suministro de vapor, también funcionan para expulsar el aire y para esprear el agua de enfriamiento.

Para obtener un buen acabado en la pieza, es necesario que las paredes del molde sean lo más lisas posible. Para ayudar

al desmoldeo se debe tener un ángulo de desmoldeo de 1°, adicionalmente, se pueden aplicar algunos productos para ayudar a este fin, otra forma para lograr un desmoldeo eficiente es la aplicación de un recubrimiento de teflón en las paredes del molde.

La secuencia que se sigue para la fabricación de envases térmicos es la siguiente:

- 1) Precalentado
- 2) Llenado
- 3) Fusión
- 4) Enfriamiento
- 5) Desmoldeo

1) Precalentado

Antes de iniciar el primer ciclo de moldeo es necesario purgar el sistema con vapor para precalentar y limpiar las toberas de inyección.

2) Llenado

El llenado del molde se lleva a cabo mediante pistolas neumáticas, y debe procurarse que sea lo más uniforme posible para evitar que se formen huecos en la pieza terminada.

El tiempo varía dependiendo del tamaño y espesor de la pieza. Para vaso varía entre 2 - 6 segundos.

3) Fusión

El suministro de vapor se realiza a través de las 2 cámaras o platinas del molde. El sistema comunmente empleado es el de vapor cruzado, en el cual se alimenta vapor por la cámara fija manteniendo el dren cerrado y el de la cámara móvil abierto, después se invierte la entrada de vapor por la cámara móvil, este procedimiento para la inyección del vapor, proporciona una buena fusión y consistencia a la pieza.

Una vez terminado este ciclo de vapor, se efectúa el tratamiento de autoclave, el cual consiste en inyectar vapor con ambos drenes cerrados hasta que se alcanza una presión fijada previamente. Este vapor sirve para dar buena apariencia y acabado al exterior de la pieza.

Los tiempos y presiones empleados para la fusión de las perlas dependen del tipo y tamaño de pieza, y del sistema de moldeo, por esta razón, la cantidad de vapor inyectado y el tiempo durante el cual se alimenta al molde, deben ser determinados empíricamente.

Par vaso el vapor se hace circular a través de la cavidad del molde, con lo que se logra la fusión de las perlas. Normalmente el vapor se inyecta a la base y al labio del vaso, el tiempo oscila entre 2 - 6 segundos.

4) Enfriamiento

El enfriamiento es el que consume el mayor tiempo de ciclo, los sistemas de enfriamiento más comunes son mediante el esparcido de una mezcla de aire y agua a través de las cámaras del vapor.

Las máquinas modernas utilizan un sistema de vacío, el cual favorece la eliminación de los gases calientes con lo cual el tiempo de enfriamiento y el consumo de agua son menores.

5) Desmoldeo

Para la expulsión de la pieza se emplean 2 sistemas:
Mecánico y neumático

El sistema mecánico emplea botadores mecánicos y se emplea cuando se fabrican piezas de varias cavidades o de diseño complicado.

El desmoldeo Neumático se efectúa mediante la inyección de aire comprimido en las cámaras de vapor, el cual entra a través de las toberas, empujando así la pieza moldeada.

Las figuras 6.12 a y b muestran un esquema de moldes para producir envases térmicos.

SELECCION DEL AGENTE NEUMATOGENO

Es en este punto donde explicaremos la conveniencia de utilizar n - pentano o iso - pentano.

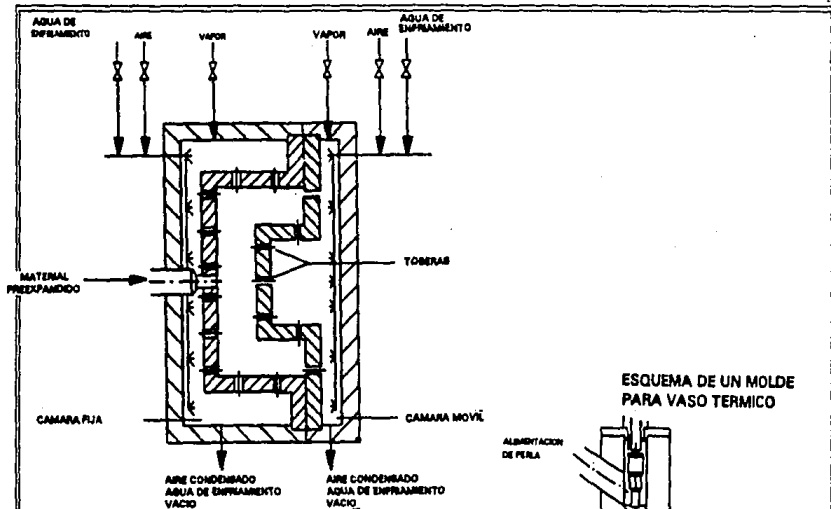
La utilización de uno u otro agente neumatogeno, esta basado en lo siguiente:

A las mismas condiciones de vaporización, el isopentano posee una mayor presión de vapor que el n - pentano; por lo tanto el isopentano es el liquido más volátil.

En el proceso de preexpansión al aplicar un incremento de temperatura, en el momento que la presión de vapor del pentano ocluido dentro de las perlas de poliestireno impregnadas, se balancea con la presión de vapor que rodea las perlas, el agente neumatogeno se permea facilmente hacia el exterior de la perla, creando estructuras poliedricas en su paso hacia el exterior y originando la expansión de la perla sin que se presente una resistencia, con lo que se logra un incremento de volumen y por consiguiente una disminución de la densidad.

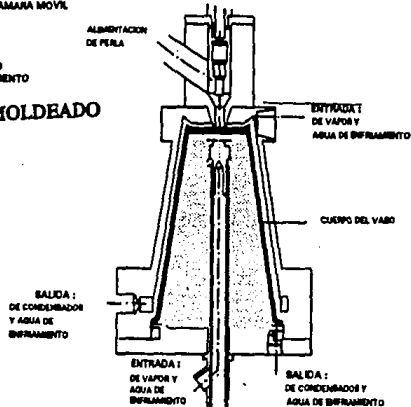
A la altura de la ciudad de México, el n - pentano proporciona a la perla ciclos de preexpansión y formado rápidos, sin embargo a diferente altitud, proporciona al producto pobre expansión y lentos ciclos de moldeo, lo cual origina que las perlas no fusionen adecuadamente entre ellas originando que las paredes del producto final pierdan propiedades mecánicas volviendose excesivamente frágiles y quebradizas.

El iso - pentano al poseer una mayor presión de vapor que el pentano normal a las mismas condiciones, proporciona al producto expansión y ciclos de moldeo rápidos, sin embargo al ser la expansión demasiado rápida debilita las paredes internas de la perla; si esto ocurre al finalizar el proceso de preexpansión tendremos perlas "floreadas" o reventadas,



ESQUEMA DE UN MOLDE PARA CUERPO MOLDEADO

ESQUEMA DE UN MOLDE PARA VASO TERMICO



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 6.12 A Y B

DIAGRAMA DE MOLDES DE ENPAQUE Y VASO TERMICO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

debido a que el material fue demasiado frágil para soportar la preexpansión violenta a que fue sometido, este material no es útil ya para el proceso de moldeo.

En caso de que este efecto se diera durante el proceso de moldeo, las paredes del producto final perderían propiedades mecánicas y se colapsaría el producto moldeado.

Para la altura de la cd. de México, el efecto de utilizar n - pentano no es crítico, sin embargo en ciudades como Mérida, Cancún, Monterrey y Guadalajara, este efecto se vuelve sumamente crítico y las piezas moldeadas son fácilmente colapsables (ver figura número 6.13).

Es por ello que para materiales destinados para estas ciudades se prefiere utilizar mezclas de ambos agentes neumatogénos, lográndose buenos resultados.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 6.13 FENOMENO DE
COLAPSAMIENTO

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

RETARDANTE A LA FLAMA (RAF)

Como todos los materiales orgánicos, los polímeros pueden incendiarse o quemarse bajo las condiciones adecuadas. Infortunadamente los polímeros estirénicos pueden ser igniciados a la temperatura del medio, por lo tanto el uso de retardantes a la flama es demandado para muchas aplicaciones (excepción principal: materiales aprobados para contacto con alimentos).

Existen muchos materiales que hoy en día son utilizados como RAF como son los Hidróxidos de metales (como el $Al(OH)_3$), compuestos halógenados, derivados del fósforo, Sb_2O_3 , etc.

Para Poliestireno Expansible se utilizan compuestos halógenados especialmente como el Hexabromociclododecano, siendo estos compuestos altamente tóxicos y contaminantes, se ha buscado sustituir a los compuestos halógenados por sustitutos, en los cuales su toxicidad y efecto sobre el medio ambiente sea menos dañino, es por ello que el Bis alil éter de tetrabromobisfenol A es el RAF más comúnmente utilizado.

Debido a que no se cuenta hoy en día con un conocimiento exacto de cómo actúan todos estos materiales en el proceso de retardancia a la flama, se han propuesto 4 teorías que explican su efecto:

TEORIAS DE RETARDANCIA A LA FLAMA

1.- LA TEORIA DEL GAS: La degradación endotérmica de gases no combustibles, son producidos, los cuales diluyen el oxígeno suministrado a la flama y/o diluye la concentración de combustible para sostener la flama.

2.- LA TEORIA TERMICA : La degradación endotérmica de los retardantes a la flama, reduce las temperaturas de la superficie de el polímero y retarda la pirólisis de el polímero.

Por ello los productos de degradación del agente puede reaccionar endotérmicamente con las especies de la flama y reducir la temperatura de la flama.

3.- LA TEORIA QUIMICA: El retardante a la flama es disociado en radicales libres aceptores, los cuales compiten con los pasos de propagación de las cadenas de los procesos de combustión.

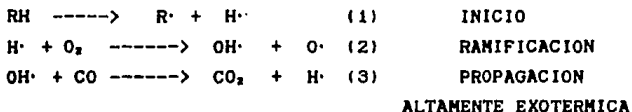
4.- LA TEORIA DEL RECUBRIMIENTO: La pirólisis del retardante a la flama forma un liquido protector, o una barrera carbonizada, la cual minimiza la transportación de los productos de la degradación del polimero al frente de la flama y/o actúa como una capa de aislamiento que reduce la transferencia de calor de la flama a la superficie del polimero.

En el caso de los compuestos halógenados que son los utilizados en Polimeros de México como RAF, se piensa que el mecanismo puede ocurrir de la siguiente manera:

La combustión es iniciada por calentamiento de material plástico hasta su punto de descomposición, los productos son Hidrocarburos, Hidrógeno, y Monóxido de Carbono.

Los gases de esta pirólisis, mezclados con el oxígeno del aire, alcanza el límite de ignición más bajo y ocasiona combustión.

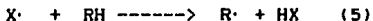
La reacción de gases combustibles con el oxígeno, es una reacción exotérmica, la cual suministra energía, , excediendo la reacción endotérmica de pirólisis e iniciando la propagación de flama.



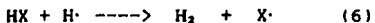
Halógenos contenidos en el RAF interfieren con el radical del mecanismo principal tomando su lugar en la fase gas. Los radicales de alta energía $\text{OH}\cdot$ y $\text{O}\cdot$ formados en la reacción 2, son removidos por el RAF conteniendo halógeno.



El radical halógeno $\text{X}\cdot$ reacciona por abstracción de hidrógeno de la especie RH para formar el haluro de Hidrógeno.



Si interfiere con el radical de el mecanismo principal por reacción con los radicales de alta energía $\text{H}\cdot$ y $\text{OH}\cdot$ y por reemplazo de ellos con radicales $\text{X}\cdot$ de baja energía, el actual efecto del RAF es producido por HX (reacciones 6 y 7).



El halogenuro de Hidrógeno consumido es regenerado por la reacción con la especie RH (reacción 5), así permite que la reacción de inhibición tenga lugar de nuevo, así el halogenuro de Hidrógeno actúa finalmente produciendo especies que inhiben la reacción de combustión.

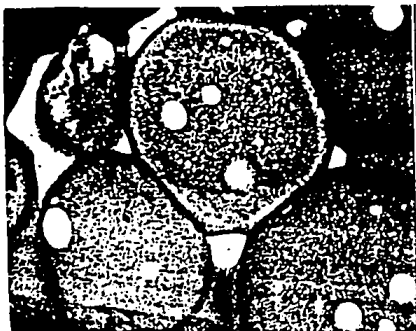
El compuesto utilizado es el tetrabromobisfenol y a una concentración de 0.5% aplicado durante el proceso de impregnación permite que el material moldeado con EPS cumpla el punto más alto de la Norma Oficial Mexicana y de la Norma UL94 de Estados Unidos para retardante a la flama.

RECUBRIMIENTOS.

Los recubrimientos utilizados durante el proceso de impregnación son sumamente importantes durante el proceso de moldeo.

Los recubrimientos están conformados por ceras amidicas, que actúan como lubricantes externos en el proceso de preexpansión y durante el proceso de moldeo cubren los huecos libres entre las superficies de las perlas fusionadas (ver figura numero 6.14), para permitir obtener un mejor sellado y apariencia en la pared del producto final y reforzar la estructura.

Ademas se utiliza SiO_2 el cual actúa como desmoldante facilitando esta labor y estearatos de glicérido que además de realizar las mismas funciones que las ceras amidicas, favorecen la disipación del calor durante el enfriamiento. el uso de Estearato de Zinc evita la formación de grumos (aglomeración de perlas) durante el proceso de preexpansión.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 6.14 EFECTO DE RECUBRIMIENTOS

- A) ESPACIO LIBRE ENTRE PERLAS FUSIONADAS POR FALTA DE RECUBRIMIENTOS**
- B) MATERIAL CON BUENA FUSION**

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

CAPITULO 7

APLICACIONES

UTILIZACION DE POLIESTIRENO PARA LA INDUSTRIA ALIMENTICIA

En la industria alimentaria principalmente en Europa es utilizado con mas frecuencia los recipientes a base de cartón para envasar productos alimenticios calientes, principalmente en las grandes cadenas de autoservicios.

Esta tendencia ha venido desapareciendo desde la aparición en el mercado del poliestireno expansible, debido a que sus costos de producción son mas bajos como se muestra en la tabla y dibujos de las figuras 7.1 y 7.2.

Los principales aspectos a cuidar en estos productos son que las materias primas utilizadas en su elaboración, no migren por acción del calor, y cumplan con las normas para productos alimenticios establecidos en cada país, para el caso del poliestireno se cuida especialmente el contenido de monómero residual en el material .

Esto lo observaremos mas ampliamente al revisar las normas más utilizadas.

POLIESTIRENO UTILIZADO PARA LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCION

Las perlas de poliestireno destinadas para la industria de la construcción, son moldeadas en un molde en forma de block de 3.5 metros de largo por 1.5 metros de ancho por 1.5 metros de alto (ver figura número 6.11), el cual dependiendo del tipo de poliestireno formulado en polimerización resulta de 3 posibles densidades distintas que son 12, 17 y 25 kg/m³.

Estos blocks gigantesco cuyo mayor peso puede alcanzar los 50 kg son cortados siguiendo las dimensiones proporcionadas por el cliente.

En Poliespuma de México el block moldeado se utiliza en mayor proporción para la fabricación de dos productos establecidos: El primero de ellos es conocido con el nombre de Caseton, este producto consiste en una placa de PSE con las dimensiones especificadas por el cliente, las dimensiones más

**VASO DE
CARTON**

**VASO DE
POLIESTIRENO
EXPANSIBLE**

PESO UNITARIO	18.1	1.5
COSTO	2.5 X	X

PARA UNA TONELADA DE MATERIA PRIMA

No. VASOS PRODUCIDOS 89,189 (98% EFICIENCIA)

633,334 (95% EFICIENCIA)

			COSTO EN USD PARA EL CARTON	COSTO EN USD PARA EL POLIESTIRENO EXPANSIBLE
VAPOR (kg/TON)	9000 - 12,000	5,000	54.9 - 73.2	30.5
ELECTRICIDAD (kW - Hr / TON)	900	120 - 180	56.04	18.29 - 18.44
AGUA (kg/TON)	50 - 150	0.5 - 2.8	34.8 - 132.25	0.348 - 1.39
POLUCION DEL AIRE (EN kg DE PARTICULAS)	5 - 15	0.1		

POSIBILIDADES DE RECICLAJE

POR UNA PARTE UTILIZADA	VARIABLE EN RAZON DE LA PRESENCIA DE RECUBRIMIENTO DE CERA	BUENA, LA RESINA PUEDE UTILIZARSE VARIAS VECES
----------------------------	--	---

DESTRUCCION FINAL

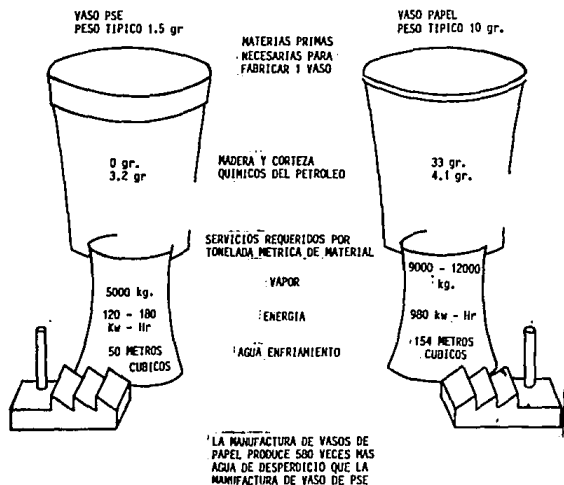
RECUPERACION DE ENERGIA (kJ/UNID)	20	40
PASA RESIDUAL EN DESCARGA (gr POR UNIDAD)	18.1	1.5

TESIS PROFESIONAL 1993

FIG. 7.1 COMPARATIVO CARTON VS
POLIESTIRENO EXPANSIBLE

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993

**FIG.7.2 COMPARATIVO ENTRE EL USO
DEL CARTON Y POLIESTIRENO
EXPANSIBLE**

**JUAN MANUEL MARES V.
FACULTAD DE QUIMICA UNAM**

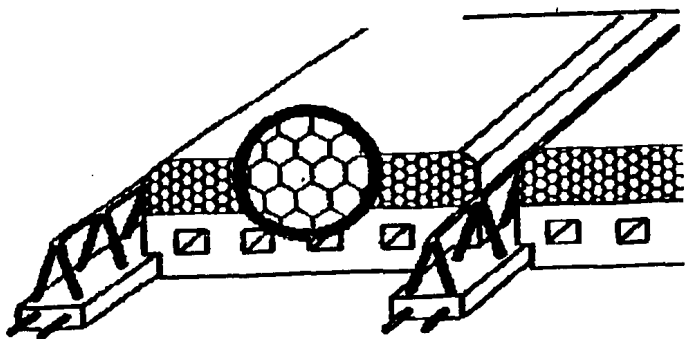
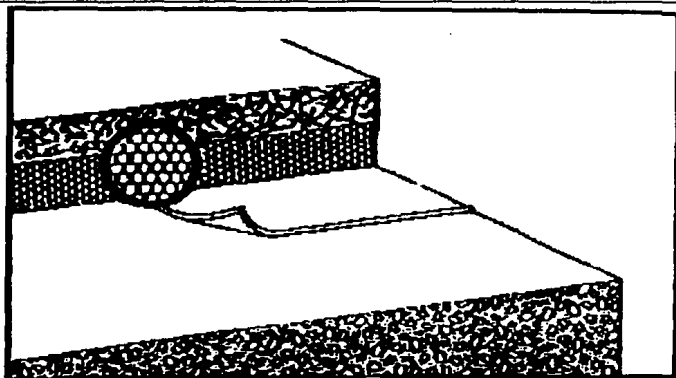
utilizadas son de 16 cm de espesor, 1.5 m de ancho y 1.5 m de largo, este material se muestra en la figura 7.4 A.

Su función como se observara mas adelante en la sección de aplicaciones (sobre todo en la construcción de tejados), es servir como material que ocupa una buena cantidad de volumen y reducir de esta manera el consumo de cemento o concreto en las edificaciones.

El segundo producto elaborado en Poliespuma de México es conocido con el nombre de Bovedilla.

La bovedilla consiste en una placa de PSE con las dimensiones especificadas por el cliente, pero cuenta además con unas ranuras a lo largo de la pieza con un ancho entre 2.0 y 3.0 cm. lo que permite que al instalarse, la bovedilla se apoye directamente en esas ranuras sobre las vigas o soportes.

La función de este producto es reducir y /o sustituir en la construcción de techos o tejados; el uso de varilla y cemento. este material se muestra en la figura 7.4 B.



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG 7.4 A) CASETON
 B) BOVEDILLA

JUAN MANUEL MARES V.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

El PSE en México es mas utilizado en el mercado para la industria de la construcción para aligerar losas, es decir en la construcción de techos o tejados, y en muchisima menor proporción en la construcción de muros y aislamiento térmico y acústico.

En Europa y E.U. es mas ampliamente utilizado en todas las aplicaciones posibles para construcción.

En México tradicionalmente las construcciones se realizan de la siguiente manera:

a) En el perimetro del terreno de lo que sera la construcción delimitado en sus 4 esquinas por la zona donde estarán instaladas las columnas de carga, se escarba hasta una profundidad entre 0.5 - 1.0 metros, dependiendo del diseño de la construcción a realizar. En este perimetro escarbado se arma una estructura de varilla, delimitado con madera y se le coloca concreto hasta alcanzar el nivel del terreno, de manera que los blocks de concreto forma un perimetro subterráneo alrededor del terreno conocido con el nombre de cimientos.

Con la varilla que sobresale en las esquinas se ensambla a una estructura que construida también en varilla, delimitada en sus caras con madera donde se vacia concreto formando las columnas de apoyo.

Una vez construidas las columnas de carga, entre cada pilar se construyen los muros y sobre cada uno de estos muros y de manera similar a los cimientos se construyen las vigas de carga, estas vigas soportaran el peso del tejado y están apoyadas directamente sobre las columnas de apoyo.

b) En el claro existente entre las vigas de carga se arma una malla fabricada con varilla la cual se apoya sobre las mismas vigas de carga y esta malla se ensambla o sujeta con las varillas provenientes de las vigas y columnas de apoyo, en la parte inferior de la malla se instala apoyos o entarimado de madera para reforzar a la malla de varilla cuando se le vierta encima cemento o concreto, este entarimado se le conoce con el nombre de cimbra.

Una vez preparada la cimbra, se vacía concreto sobre la malla de varilla, y el concreto al solidificar forma el tejado, después de lo cual es retirada la cimbra que sirvió de soporte y molde a la vez finalizando la construcción del tejado.

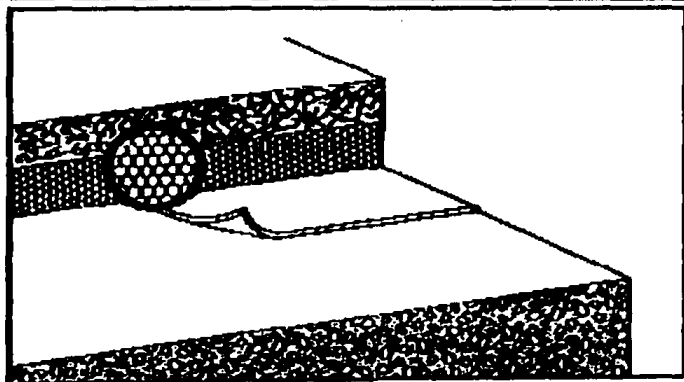
A groso modo esta es una breve descripción del procedimiento de construcción en México, este procedimiento se ha modificado con la utilización del PSE en la construcción, lo que ha permitido la reducción de costos y tiempos utilizados en esta actividad.

TECHOS O TEJADOS

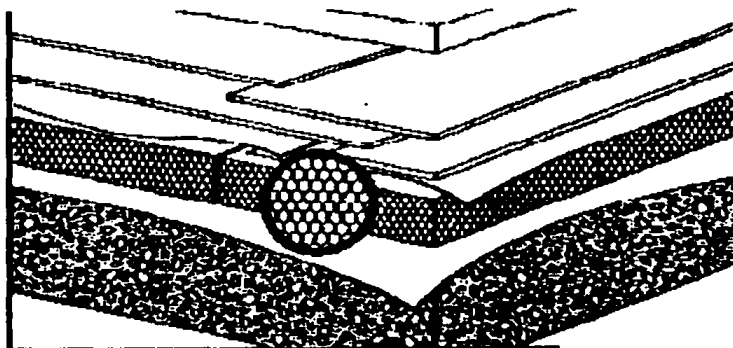
Para la utilización de casetón, el procedimiento continúa siendo el mismo hasta el inciso a, para el inciso b la variante consiste en que después de la instalación del mallado de varillas y de la cimbra, solamente se coloca una capa de concreto de 1/2 in de espesor, y sobre esta capa de concreto se coloca el casetón fabricado con PSE del espesor deseado y sobre la capa de casetón otra capa de 1/2 in de espesor de concreto o bien en su lugar una capa de impermeabilizante con lo cual se da por finalizada la construcción del tejado.

Esta técnica puede apreciarse en la figura A.

El segundo procedimiento consiste en no instalar el mallado de varillas y la cimbra, en su lugar se coloca entre las vigas de apoyo unas vigas de concreto o metal de aproximadamente 8.0 cm de ancho por lado y la cantidad de estas vigas a instalar las define el constructor y la definición esta en función del ancho de la bovedilla que se utilizará, debido a que la bovedilla se apoyara directamente entre las vigas en el ranurado que se le realiza al fabricarse, después de colocar la bovedilla de PSE, se coloca encima una capa de 1/2 in de espesor de concreto o bien en su lugar una capa de impermeabilizante con lo que se da por



TESIS PROFESIONAL 1993
FIG A1 USO DEL CASETON
JUAN MANUEL MARES U
FACULTAD DE QUIMICA UNAM

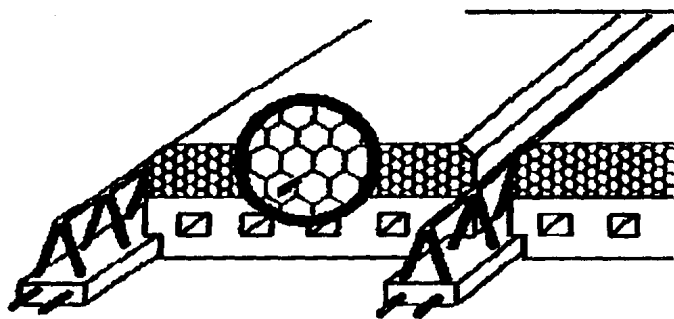


TESIS PROFESIONAL 1993
FIG. A 2 UTILIZACION CASETON
JUAN MANUEL MARE U.
FACULTAD DE QUIMICA UNAM

TESIS PROFESIONAL 1993

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993
FIG. B USO DE LA BOVEDILLA
JUAN MANUEL MARES U
FACULTAD DE QUIMICA UNAM

TESIS PROFESIONAL 1993

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

concluida la construcción del tejado como se observa en la figura B.

La utilización del PSE en la construcción tiene la ventaja de que al utilizarse, aligera el peso de la construcción además de que reduce costos por instalación de cimbra y requiere menor cantidad de concreto y varilla reduciendo los costos de construcción.

Otra aplicación del PSE es cortarlo en placas de 3 cm de espesor y de las dimensiones solicitadas por el cliente, estas placas se colocan sobre una armadura interna de aluminio formando el falso plafón decorativa para tejados interiores.

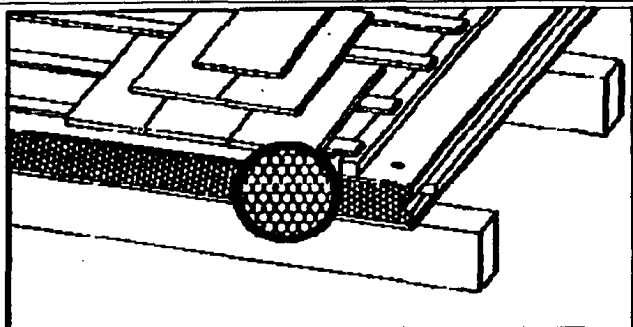
Para tejados inclinados o conocidos como "de dos aguas", se sigue el mismo procedimiento utilizado para la bovedilla, es decir instalando una armadura inclinada y colocando la bovedilla encima y finalmente impermeabilizando como se muestra en la figura C.

Para tejados tipo español se sigue el mismo procedimiento de construcción utilizado para el casetón o bovedilla indistintamente, y sobre el PSE se instala una armadura de madera barnizada y sobre esta armadura se colocan las tejas de barro o cerámica (ver fig. D).

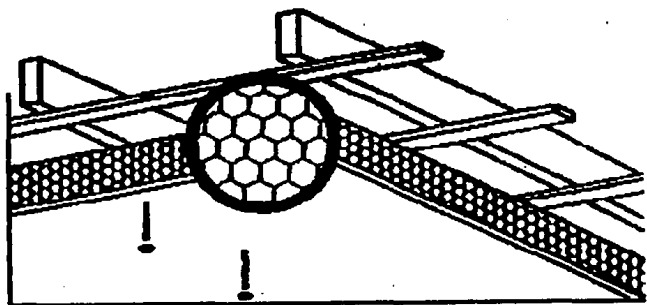
AISLAMIENTO

Para aislamiento térmico o acústico, el PSE es cortado en placas del espesor deseado por el cliente y con adhesivo es pegado directamente sobre los muros o superficie a aislar (ver figura E); Este mismo procedimiento es utilizado para la restauración de edificaciones antiguas y cavas de vinos donde se protege el material original de la acción del medio ambiente.

Un método de aislamiento acústico y térmico mas elaborado se describirá en la sección de muros.



TESIS PROFESIONAL 1993
FIG C TEJADO "DOS AGUAS"
JUAN MANUEL MARES U
FACULTAD DE QUIMICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993
FIG. C1 ARMADURA PARA TEJADO INCLINADO
JUAN MANUEL MARES U
FACULTAD DE QUIMICA UNAM

TESIS PROFESIONAL 1993

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

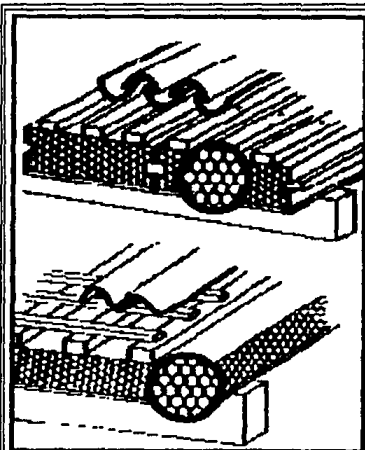
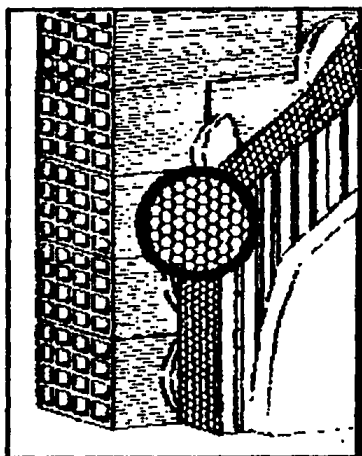


FIG. D TEJADOS TIPO ESPANOL

FIG E AISLAMIENTO



TESIS PROFESIONAL 1993

JUAN MANUEL MARES VELAZQUEZ

FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

MUROS

Para la construcción de muros lo mas usual sobre todo en Europa es utilizar muros prefabricados de PSE y cubiertos con un aplanado de yeso, los cuales se fijan con pernos a los cimientos y columnas de apoyo.

Otra técnica de construcción de muros es utilizar ladrillos elaborados con PSE, los cuales tienen la particularidad que pueden ensamblarse uno con otro por uno de sus extremos y por el otro algunos ladrillos se encuentran huecos lo que permite verter cemento o concreto en ese extremo y al estar en contacto con otros espacios huecos de otros ladrillos permite reforzar internamente el muro en algunas secciones, finalmente se le coloca una capa de yeso o aplanado para otorgarle una mejor apariencia (ver figura E).

PISOS

Para la construcción de pisos una vez nivelado el terreno se sigue el mismo procedimiento, utilizado para la construcción de techos o tejados, se coloca sobre el terreno una malla de varillas ensamblada a los cimientos y sobre la malla se utiliza caseton y sobre el PSE una capa de cemento o concreto.

El otro método es anclar con pernos la bovedilla sobre los cimientos y sobre la bovedilla una capa de cemento o concreto.

En estas técnicas su utilización es mas como protección al cemento o concreto del medio ambiente agresivo que para economizar materiales.

(ver figuras F).

En Europa y Norteamérica las legislación de estos países indican no utilizar PSE para entrepisos si la construcción esta diseñada para mas de dos niveles y en este caso únicamente se utilizara para los últimos dos niveles superiores y para utilizarse como muros divisorios internos.

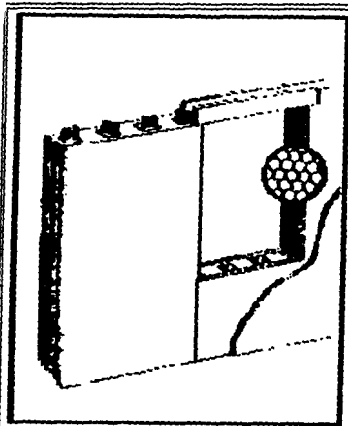


FIG E MURO PSE

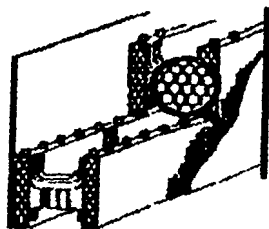


FIG E LADRILLOS PSE

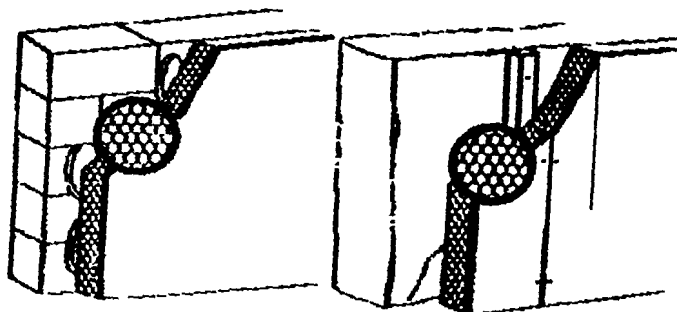


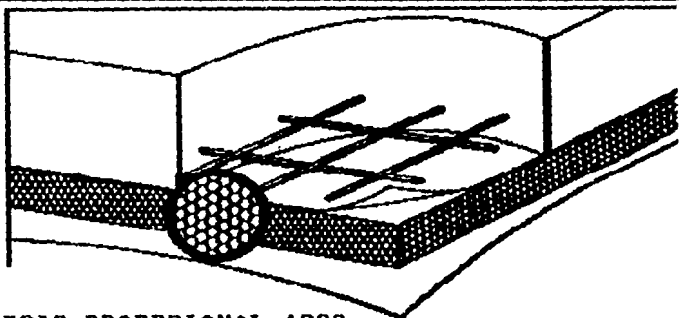
FIG. E AISLAMIENTO RESTAURACION DE MUROS

TESIS PROFESIONAL 1993

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

En México no existe legislación al respecto y existen construcciones de hasta 10 niveles, en las cuales en cada uno de los entrepisos es utilizado este material.



TESIS PROFESIONAL 1993
FIG. F1 APLICACION PSE EN PISOS

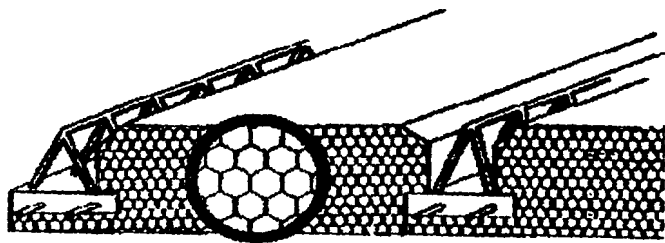
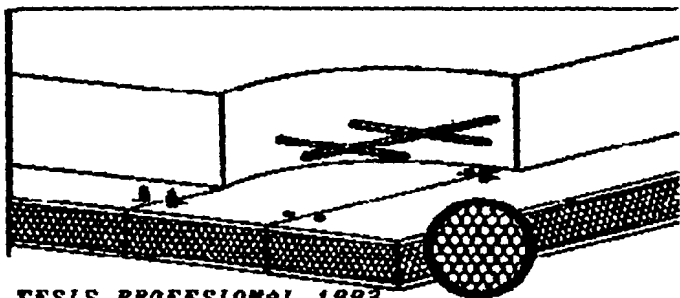


FIG F1 USO DE BOVEDILLA PARA PROTECCION DE PISOS

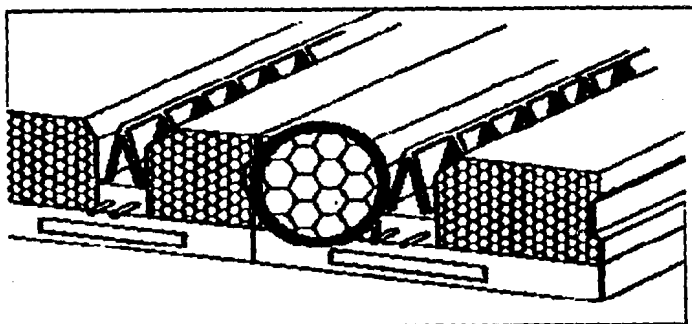
TESIS PROFESIONAL 1993

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993
FIG F2 PROTECCION DE PISOS CON PSE

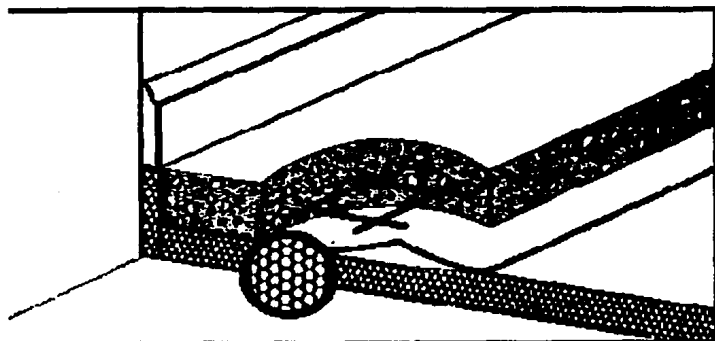


TESIS PROFESIONAL 1993
FIG. F2 USO DE BOUEDILLA PARA PISOS

TESIS PROFESIONAL 1993

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM



TESIS PROFESIONAL 1993

FIG F3 USO DE CASETON EN PISOS

TESIS PROFESIONAL 1993

JUAN MANUEL MARES U.

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

ASPECTOS LEGALES Y REGULACION NOM Y FDA PARA ENVASES ALIMENTICIOS.

INTRODUCCION

Por lo que respecta a sus alimentos y empaques, el publico debe ser protegido en todos los asuntos relacionados con la salud y la economia. Esta proteccion abarca conceptos tan amplios como seguridad, pureza, sanidad y valor justos.

En años recientes ha habido una intensificación del interés por la seguridad de nuestros alimentos, ya que en la comercialización de estos, el propósito primario del envase es la protección del producto, podría establecerse el principio de que el envase es tan importante como el alimento que lo contiene.

Así mismo, en la industria de la construcción, la calidad de los materiales deben cumplir una serie de lineamientos técnico - legal que ofrezca al usuario la máxima seguridad en su utilización.

ENVASES ALIMENTICIOS

REGULACIONES MEXICANAS (NOM)

Dentro de la estructura jurídica de México, corresponde básicamente a dos secretarías de estado el regular sobre las características y requisitos a cumplir para envases y artículos manufacturados con Poliestireno.

La Secretaría de Salud, a través de la Dirección General de Control Sanitario de Bienes y Servicios, y la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial a través de la Dirección General de Normas.

Entre los requerimientos y funciones mas importantes de los empaques para alimentos dentro del contexto de la regulación sanitaria de la ley general de salud (12 - Abril - 1992), y desde el punto de vista técnico - legal podríamos enlistar los siguientes puntos:

1. Ausencia de toxinas
2. Compatibilidad con el alimento
3. Protección Sanitaria (Manipulación y esterilización del Envase)
4. Protección contra pérdidas o asimilación de humedad, grasas, gases y olores.
5. Protección contra la luz
6. Resistencia al Impacto
7. Inviolabilidad
8. Facilidad de desecho
9. Apariencia y facilidad para ser impreso
10. Limitaciones de tamaño, forma y peso.

De las anteriores regulaciones la mas importante a considerar por los productores de resina, envases y articulos manufacturados con resina de Poliestireno es la que normaliza el contenido de monómero residual en polimeros de estireno NOM - X - 466 - 1979 .

Esta norma restringe el contenido máximo de estireno residual en articulos que estarán en contacto con alimentos y juguetes a 0.15% en peso (1500 ppm).

Para otras aplicaciones establece el 1.0% en peso (10,000 ppm).

El método de prueba es básicamente un análisis por disolución de la muestra en cloruro de metileno y analizado por cromatografía de gases.

LEGISLACIONES FORANEAS FDA

Es importante informar en este espacio, aunque sea a modo de referencia, la existencia de las secciones correspondientes en la legislación foránea, sobre todo de la Food and Drugs Administration de los Estados Unidos.

En la sección 21 del "Code of Federal Regulations", que es la que se relaciona con el control de alimentos y medicamentos la parte clasificada con el número 175 se aplica para los aditivos indirectos en alimentos.

En la subparte B se relacionan las sustancias autorizadas solamente como componentes de adhesivos, evidentemente no solo las enlista sino que señala las características y modo de empleo.

En la subparte C se encuentran las sustancias que se autorizan como componentes en recubrimientos.

En la parte 177 de esta sección 21 esta la regulación de los polímeros, en la subparte B, la sustancia para usarse como componente básico de una o varias capas de las superficies en contacto con los alimentos y, en la subparte C las sustancias para usarse solo como componentes de determinados artículos retornables o de re - uso.

Esta norma regula el contenido máximo de estireno residual en artículos que estarán en contacto con alimentos a 0.5% en peso (5000 ppm) y para otras aplicaciones a 1.0% en peso (10,000 ppm).

El método de prueba es similar al descrito en la NOM.

Me permito hacer referencia a la FDA por ser representativa al máximo nivel de especificaciones, límites de uso y métodos de prueba, etc., que inclusive en el Codex Alimentarius, dentro de su programa conjunto FAO \ OMS sobre normas alimentarias no existe hasta el momento un comité específico de empaques o materiales de empaque para alimentos.

El Institute of Food Technologists (IFT), de fecha relativamente reciente crea su división de Food Packaging, para dar una respuesta adecuada a toda esta problemática.

Especial mención, aquí en México, requiere el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Envase y Embalaje, constituido el 3 de marzo de 1972 con el objeto de elaborar y difundir normas al respecto. Actualmente existen 159 Normas Oficiales Mexicanas. La presidencia de este comité es soportada por los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial, cuyas actividades y resultados merecerían un trabajo aparte.

LEGISLACION SOBRE PSE EN LA CONSTRUCCION.

Respecto al PSE destinado para la industria de la construcción en México, únicamente existe una norma oficializada que regula su utilización. Esta norma indica los requerimientos de autoextinguibilidad o retardante a la flama que debe cumplir estos materiales.

Por tratarse de un material de reciente aplicación en la construcción, no existe en México a la fecha normas que regulen el uso del PSE respecto a propiedades como resistencia a la tensión, compresión, % de absorción de humedad, estabilidad dimensional, etc.

Actualmente dentro del foro de la ANIQ se ha constituido un comité denominado EXCEL, el cual agrupa a los fabricantes de PSE, asociación de constructores, Colegio de Ingenieros Civiles y representantes de la Secretaria de Comercio y Fomento Industrial, quienes estudian las normas establecidas en otros países y buscando la forma de adecuarlas para su aplicación en el país.

LEGISLACIONES FORANEAS.

En E.U. la única norma oficializada a nivel nacional es la norma UL94, que regula acerca de la autoextinguibilidad de los materiales destinados para la industria de la construcción.

En cada uno de los estados existen regulaciones locales, en los cuales en la mayoría de los casos sus métodos de análisis están regidos por los métodos de análisis ASTM, y la diferencia radica en el intervalo o límites de aceptación de cada una de las propiedades en los diferentes estados.

En Polimeros de México se ha adoptado las normas de construcción establecidas en el estado de California, debido a que en este estado de la unión americana, sus normas de construcción y protección ambiental son las mas estrictas del país, con o cual el regirse bajo estas normas permiten que

los materiales fabricados por la empresa ofrezcan al usuario la máxima seguridad en su utilización.

las especificaciones del material destinado a la construcción son mostrados en la fig. 7.5.

Estas especificaciones cambian con cada empresa manufacturera dedicada al moldeo de block destinado para la industria de la construcción y estas propiedades son inversamente proporcionales de acuerdo al porcentaje de utilización de material reciclado que se utiliza durante el moldeo del block.

Una buena descripción del procedimiento de análisis de cada una de estas propiedades es mostrada a continuación:

PROPIEDAD	UNIDADES	METODO ASTM	DENSIDAD		
MEQUIDAD	Kg/M ³ Lb/Yt ³	C - 591	12/8.75	17/1.06	25/1.56
PROPIEDADES MECANICAS					
RESISTENCIA A LA COMPRESION (10% DEFORMACION)	Kgf/cm ² PSI	D - 1621	0.6 - 1.1	0.8 - 1.4	1.1 - 1.8
RESISTENCIA A LA TRACCION	Kgf/cm ² PSI	D - 630	2.0 28.4	2.5 35.5	3.2 45.44
RESISTENCIA A LA FLEXION	Kgf/cm ² PSI	C - 280	1.5 - 2.4 21.3 - 34.08	1.9 - 3.0 26.98 - 42.6	2.5 - 3.9 35.5 - 55.38
CONTENIDO DE CELULOSA CEMENTADA	X	C - 591	> 90	> 90	> 90
ESTABILIDAD DIMENSIONAL	X	D - 2126	< 1	< 1	< 1
ABSORCION DE AGUA DESPUES DE UN AÑO	X	C - 272	4.0 - 6.0	3.0 - 5.0	3.0 - 4.0
TEMPERATURA MAXIMA DE TRABAJO BAJO CARGA A 18.6 Kg/cm ²	°C °F	D - 648	85 185	85 185	85 185
RESISTENTE A LA FLAMA		NON C214 1984 UL 94		214 TH1 90	
TESIS PROFESIONAL 1993					
FIG.7.5 ESPECIFICACIONES DE BLOCC					
JUAN MANUEL MARES V.					
FACULTAD DE QUIMICA UNAM					

PRUEBAS DE LABORATORIO PARA MATERIALES DESTINADOS A ENPAQUE Y CONSTRUCCION.

Tanto en el desarrollo como en el análisis cotidiano de los materiales, se requiere verificar las características definidas en la especificación. Esta verificación puede ser realizada desde los aspectos más evidentes y elementales, como las dimensiones del material, hasta aspectos que requieren de una tecnología más sofisticada y compleja, como puede ser la determinación de la cantidad de oxígeno a través de él.

Esta sección tiene como objetivo mencionar cuales son las pruebas más comunes para cada tipo de material según su uso, así como el indicar brevemente en que consiste la prueba de laboratorio y en que equipos se realizan.

El objetivo de una prueba es obtener datos con respecto a una propiedad, controlando las condiciones y eliminando los factores extraños. Muy pocas veces es posible eliminar todos estos factores, pero casi siempre pueden reducirse a un factor de insignificancia.

Varias organizaciones han desarrollado métodos de ensayo estandarizados que puedan reproducirse en cualquier laboratorio. La American Society of Testing and Materials (ASTM), ha establecido un gran número de estos métodos. Otras organizaciones han desarrollado ensayos para aplicaciones específicas.

Las siguientes descripciones de métodos de ensayo fueron tomadas del manual de pruebas de la ASTM.

DESCRIPCION BREVE DE LAS PRUEBAS.

1.- VERIFICACION DIMENSIONAL.

El análisis dimensional es una tarea obligada en todos los materiales.

Este análisis se efectúa con herramientas de medición como: cinta métrica, escalas vernier, micrómetro, comparadores ópticos, linternas, lentes de ampliación, etc.

2.- PROCEDIMIENTO DE ENSAYO DE TENSION Y ELONGACION

(ASTM D828, D882)

Espécimen: el espécimen puede ser moldeado por inyección o maquinado a partir de placas moldeadas por compresión. Los especímenes deben recibir un acondicionamiento estandarizado (ASTM D618).

Aunque su tamaño puede variar, el espesor típico es 1/8 in (32 mm), las figuras A ilustran sus formas.

Procedimiento: La máquina de prueba consta de sujetadores que sostienen la muestra, ambos extremos del espécimen se sujetan firmemente en las tenazas del aparato de ensayo. Las tenazas pueden separarse entre sí a velocidades de 0.05, 0.2, 0.5, 2.0 o 20 in/min (0.13, 0.5, 1.3, 5.0 o 50 cm/min), jalando la muestra en sus dos extremos. La fuerza aplicada se grafica automáticamente contra la deformación (elongación) en papel milimétrico.

Importancia: Las propiedades de tensión constituyen la indicación individual mas importante de la resistencia de un material.

Con este ensayo se determina la fuerza necesaria para romper la pieza al estirarla y además, la capacidad de estiramiento antes de romperse.

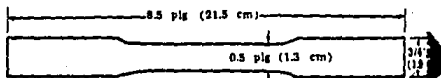
El modulo elástico ("modulo de elasticidad o modulo de tensión"), es la relación entre la fuerza aplicada y la

deformación que produce en la región en las que ambas son proporcionales.

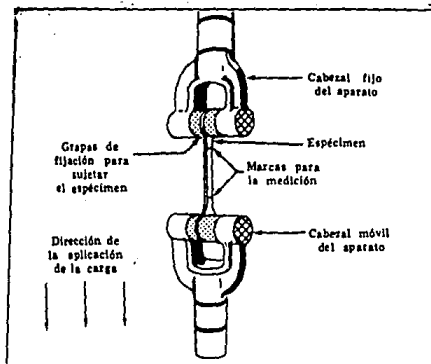
El modulo es esencialmente una medida de la rigidez y el conocimiento de esta propiedad es muy útil, pues los materiales deben fabricarse de tal manera que su comportamiento en uso normal quede dentro de los límites de la región proporcional en la que se mide el modulo. En algunas aplicaciones en las que se desea un modulo de tipo caucho, una gran elongación antes de la ruptura puede ser de gran valor practico.

Por otra parte, en el caso de piezas rígidas, la elongación tiene poca utilidad. Sin embargo una elongación moderada si representa algunos beneficios, pues esta característica permite una rápida absorción de los impactos.

De esta forma, el área total bajo la curva de fuerza de deformación es una buena indicación de la tenacidad general del material. Un producto de una alta resistencia a la tensión y poca elongación, tendera a ser frágil durante su uso.



Espeor 1/8 plg (0.32 mm)



3.- PROPIEDADES DE FLEXION (ASTM D 790)

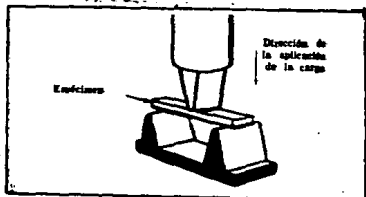
Espécimen: Por lo general se usan espécimenes de $1/8 \times 12 \times 5$ in ($0.32 \times 1.3 \times 13$ cm), aunque también se emplean laminas o placas de $1/16$ in (0.16 cm) de espesor.

El largo y el ancho dependen del espesor; los espécimenes se acondicionan de acuerdo con el procedimiento ASTM D 618.

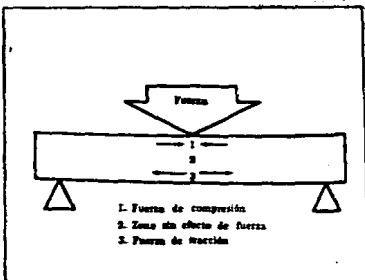
Procedimiento: El espécimen se coloca sobre dos soportes agudos y en el centro de la pieza se aplica una carga a una velocidad predeterminada; la carga en el punto de ruptura (lb/in^2) corresponde a la resistencia a la flexión. Para materiales que no se rompen, las propiedades de flexión se expresan como la carga de flexión que corresponde a un 5% de deformación.

Este ensayo también permite determinar el valor de modulo de flexión.

Importancia: Tal como lo indica la figura B, cuando una pieza en forma de viga se esta doblando, queda sujeta a fuerzas tanto de compresión como de tensión.



Dispositivo para ensayo de flexión



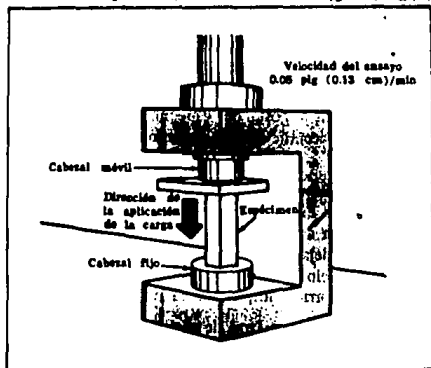
4.- COMPRESION (ASTM D695).

Espécimen: Se usan piezas de $1/2 \times 1/2 \times 1.0$ in ($1.3 \times 1.3 \times 2.5$ cm), o cilindros de $1/2$ in (1.3 cm) de diámetro por 1.0 in (2.5 cm) de longitud, los espécimenes se acondicionan de acuerdo con el procedimiento a, ASTM D618.

Procedimiento: El espécimen se coloca en una maquina que tiene dos placas de metal, una inferior y una superior, que se mueven a velocidad constante, ejerciendo una fuerza comprimiendo gradualmente la muestra, la carga es registrada por un indicador.

La resistencia de un material a la compresión se calcula como las lb/in² necesarias para romper el espécimen o deformarlo en un cierto porcentaje de su altura original. Puede expresarse como presión en el punto de ruptura o como porcentaje de deformación.

Importancia: La resistencia de los plásticos a la compresión, esta limitada por el diseño, pues los productos plásticos (excepto las espumas), rara vez fallan en compresión. Sin embargo, las cifras de resistencia a la compresión pueden ser muy útiles como especificaciones para distinguir diferentes grados de un mismo material, y también para evaluar, junto con otras propiedades, la resistencia general de diferentes tipos de productos.



Dispositivo para ensayo de compresión

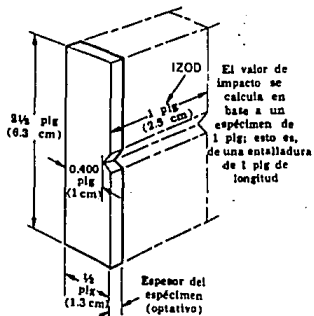
5.- IMPACTO IZOD (ASTM D 256).

Espécimen: Por lo general se usan muestras de $1/8 \times 1/2 \times 2 1/2$ in ($0.3 \times 1.2 \times 6.3$ cm). Se puede utilizar espécimenes de otros espesores (hasta de $1/2$ in, 1.2 cm)., pero $1/8$ in es el mas frecuente debido a que es mas representativo del valor promedio de piezas moldeadas. En la cara angosta del espécimen se corta una ranura y la muestra se acondiciona de acuerdo con el procedimiento A ASTM D 618.

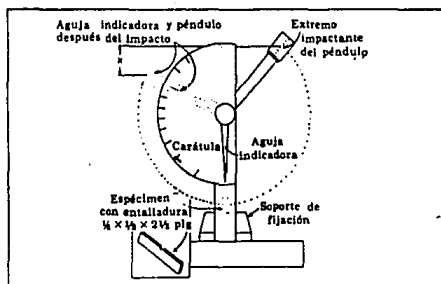
Procedimiento: La muestra se fija en la base de un instrumento de péndulo (véase en la fig. D) de tal manera que quede en forma de ménsula hacia arriba, con la ranura situada en la dirección del impacto. Al dejar caer el péndulo, se calcula la fuerza usada para romper el espécimen desde la altura máxima a la que llega el péndulo en su recorrido después de la ruptura.

Importancia : el ensayo izod indica la energía requerida para romper espécimenes en condiciones estandar. Se calcula como $Lbf - ft / in^2$.

El valor del izod es útil para predecir la resistencia de un material a la rotura por caída o por golpes rápidos.



Espécimen para ensayo Izod



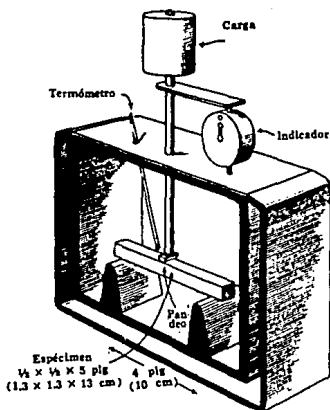
Ensayo de Izod

6.- TEMPERATURA DE DEFORMACION BAJO CARGA HDT (ASTM D 648)

Espécimen: Los especímenes miden 5.0 x 1/2 x (1/8 hasta 1/2) in, (13 x 1.3 x 0.3 - 1.3 cm) y se acondicionan siguiendo el procedimiento A, ASTM D 618.

Procedimiento: El espécimen se coloca sobre soportes separados 4.0 in (10 cm), y sobre el centro de la pieza se coloca una carga (18.5 kg), que produzca un esfuerzo de 66 o 264 lb/in². La temperatura de la cámara se eleva a una velocidad de 2 +/- 0.2 °C por minuto. La temperatura a la cual la barra se flexiona 0.010 in (0.025 cm), se reporta como la temperatura de deflexión o deformación a 66 (o 264) lb/in² de carga.

Importancia: Este ensayo determina la temperatura a la cual se presenta una deflexión arbitraria en condiciones de carga preestablecidas. No pretende ser una guía directa de los límites de alta temperatura para aplicaciones específicas, pero puede ser útil en la comparación de los comportamientos de los diversos materiales a las condiciones del ensayo.



Ensayo de temperatura de deflexión

7.- RESISTENCIA A LA INTEMPERIE (ASTM D 1435).

Espécimen: No existen especificaciones específicas, y la pieza puede ser cualquier espécimen moldeado en condiciones estandar, trozos cortados o muestras maquinadas.

Procedimiento: La resistencia a la intemperie artificial ha sido definida por la ASTM como la "exposición de los plásticos a condiciones cíclicas que impliquen cambios de temperatura, humedad relativa y energía radiante uv, con o sin la aspersión directa de agua".

Esta prueba se realiza en equipos conocidos como intemperímetros, los cuales generalmente cuentan con una fuente luminosa de arco de xenón enfriada con agua, que simulan las condiciones atmosféricas a las que pueden estar sometido el material.

Importancia: Puesto que el clima varia día con día , año con año y de un lugar a otro, no existe una correlación precisa entre las condiciones artificiales de una intemperie de laboratorio y la exposición al clima natural. No obstante, los ensayos en condiciones estandar de laboratorio producen resultados de reproductibilidad aceptables que, en general, concuerdan con los datos de exposición al aire libre. De esta manera, al acumular resultados de ensayos en un mismo aparato, se pueden obtener datos indicativos rápidos de la resistencia a la intemperie.

8.- ABSORCIÓN DE AGUA (ASTM D 570)

Espécimen: Barras de 3.0 x 1.0 x 1/8 in de espesor (7.6 x 2.5 x 0.3 cm). Las muestras se secan 24 hr en un horno a 50 °C, se enfrían en un desecador y se pesan de inmediato.

Procedimiento: Los datos de absorción de agua puede obtenerse por inmersión durante 24 hrs. o mas en agua a 73 °F (23 °C). Al extraer los especímenes se secan con un lienzo y se pesan de inmediato. El incremento de peso se reporta como porcentaje de absorción.

Para los materiales que pierden algo de materia soluble durante la inmersión (como los celulósicos) la muestra debe volverse a secar y pesar, para reportar también el porcentaje de pérdida de materia soluble. El porcentaje de aumento de peso mas porcentaje de pérdida de materia soluble es igual a porcentaje de absorción de agua.;

Importancia: los diferentes polímeros absorben cantidades variables de agua, y la presencia de esta agua puede afectar a los materiales de diversas maneras.

Las propiedades eléctricas cambian en forma muy notable al absorberse agua y esta es una de las razones de la popularidad del poliestireno como material dieléctrico, pues absorbe muy poca agua.

Los plásticos que absorben cantidades de agua relativamente grandes, tienden a variar dimensionalmente durante el proceso. Cuando los productos hechos con estos materiales requieren estabilidad dimensional, se escogen grados con un mínimo de absorción de agua.

9.- INFLAMABILIDAD (UL94, ASTM D635, NOM C - 24).

Espécimen: las dimensiones son: 1/2 x 5.0 x (0.03 - 0.25) in
(1.3 x 13 x 0.07 - 0.6 cm).

Acondicionamiento:

- a) 48 hrs. a 23 °C y una humedad relativa de 50%.
- b) 168 hrs. a 70 °C con una estufa con circulación de aire, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente en un desecador.

Procedimiento: Los espécimenes se acondicionan de acuerdo a cualquiera de los dos acondicionamientos descritos, la muestra se fija verticalmente con su extremo inferior a 12 in (35 cm) de una capa de algodón seco. Al extremo inferior del espécimen se le aplica la llama de un mechero Bunsen durante 10 seg. Después de retirar la llama, se observa el comportamiento de combustión del espécimen, el cual no debe de "gotear" o permitir que residuos en llamas enciendan la capa de algodón.

el material puede clasificarse como 94 V0, 94 V - 1 o 94 V - 2 (o el equivalente según las distintas normas) dependiendo de su comportamiento.

Importancia: Estos ensayos intentan ser una indicación preliminar del comportamiento de inflamabilidad de un material. Debe tomarse en cuenta que estos ensayos no son precisos ni confiables para determinar, evaluar, predecir o describir las características de inflamabilidad del producto en las condiciones reales de un incendio.

CAPITULO 8

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Las principales variables del proceso de fabricación del Poliestireno Expansible son las siguientes:

ETAPA DE POLIMERIZACION

A) La cantidad de Fosfato Tricálcico, la velocidad de agitación y la relación monómero - agua, son directamente proporcionales al tamaño de partícula obtenida en el proceso.

B) La temperatura y presión de proceso, cantidad de iniciador y cantidad de agente de transferencia de cadena son inversamente proporcionales al peso molecular del polímero que se desea obtener y por lo tanto a sus propiedades mecánicas.

C) La estabilidad de la suspensión es directamente proporcional a la cantidad de Fosfato Tricálcico presente durante la reacción, la adición de Extenders refuerza la estabilidad de la suspensión debido a que posicionan los cristales de Fosfato Tricálcico en la interfase monómero - agua, sin la adición de estos agentes, el fosfato tricálcico se localizaría preferentemente en la fase acuosa disminuyendo de esta manera su eficiencia, sin embargo a concentraciones superiores de 100 ppm, el Extender ocasiona desestabilización en la suspensión.

ETAPA DE IMPREGNACION

A) Durante el proceso de impregnación la temperatura de proceso es función del tamaño de la perla, así como de la temperatura de ablandamiento del polímero (directamente relacionado con el peso molecular), debido a que es necesario alcanzar esta temperatura para lograr difundir el agente expansible en el polímero.

B) La presión alcanzada en el interior del reactor ayuda a difundir el agente expansible en el interior de la perla, por lo tanto la presión como la temperatura de proceso son directamente proporcionales al contenido final de Pentano en el polímero impregnado.

ETAPA DE PREEXPANSION Y MOLDEO

La calidad y cantidad de vapor utilizado durante los procesos de preexpansión y moldeo (junto con el peso molecular del polímero utilizado), determina las propiedades mecánicas que tendrá el producto final moldeado.

EPILOGO

El cambiante mundo de los polímeros ha originado el desarrollo de nuevos productos a los cuales inmediatamente se le han encontrado aplicaciones prácticas para explotarlos comercialmente.

Esta comercialización de los polímeros ha tenido como consecuencias el surgimiento de industrias que no cuentan con la infraestructura necesaria para producir materiales que se mantengan en un intervalo de límites de control de propiedades y de esa manera asegurar la reproducción de resultados de lote a lote de material y por lo tanto garantizar una calidad constante en sus productos.

Todo lo anterior es originado a que durante el desarrollo de los productos (sucede con bastante frecuencia en Latinoamérica), son elaborados sin comprender y aplicar todas las variables involucradas en el proceso, lo que origina un pobre rendimiento o baja productividad del proceso, debido a que fue establecido en base a pruebas a nivel piloto o semiindustrial, realizadas más por un conocimiento empírico que en base a conocimientos de los procesos químicos.

Por lo que muchos productos son elaborados aún sin comprenderse totalmente el fenómeno y las variables por el que son producidos.

Paralelo a este fenómeno surgen pequeñas empresas manufactureras con procesos artesanales y equipos improvisados o modestos, las cuales fabrican productos como empaques de protección para aparatos electrónicos, envases alimenticios y materiales destinados para la industria de la construcción, sin contar tampoco con el equipo necesario para certificar que los artículos que están produciendo cumplan con las normas mínimas de seguridad (principalmente en construcción) o de sanidad (en envases para productos alimenticios), poniendo en riesgo la integridad del consumidor. Además ponen en riesgo también el medio ambiente debido a que por las limitaciones en sus empresas no cuentan con los sistemas adecuados para eliminar sus desechos industriales.

Otro aspecto importante es que en México aún no estamos actualizados en normatividad que regule la aplicación de lo diferentes polímeros, y es precisamente la falta de actualización en las normas y reglamentos lo que promueve la explotación indiscriminada de materiales realizada por "empresarios" que para evitar que se eleven sus gastos operativos reciclan indiscriminadamente los materiales más allá de los niveles recomendados, reduciendo costos pero poniendo en riesgo como se comentó la integridad del consumidor o usuario final.

La apertura de mercado que está sucediendo en nuestro país, con motivo del Tratado de Libre Comercio permite que algunas empresas se preocupen por desarrollar calidad en los artículos que producen y de esta manera llegar a ser competitivos, este fenómeno anteriormente no se presentaba debido a que se contaba con un mercado cautivo.

El Tratado de Libre Comercio permitiera acelerar en México la actualización de legislación referentes a polímeros y las empresas inviertan más en renovación tecnológica y

capacitación de su personal si es que desean seguir existiendo en un mercado cada vez mas innovador y competitivo.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1) MODERN PLASTIC ENCYCLOPEDIA, Mc GRAW HILL, 1992
- 2) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE . "SOLUBILITY OF PURE PARAFFIN AND OLEFIN HYDROCARBONS IN WATER (FIG 9 A2.1)" TECHNICAL DATA BOOK, JULY 1968
- 3) HARPER, CHARLES A. ; "HANDBOOK OF PLASTICS AND ELASTOMERS" Mc GRAW HILL, 1964
- 4) REID, R.C.; PRAUSNITZ J.M.; "THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS" FOURTH EDITION, Mc GRAW HILL , 1987
- 5) ROBERT ROUSSEL, CONVERSACION PERSONAL, ABRIL - JULIO 1993 CHEF DU SERVICE POLYTYRENE, ATOCHEM - ELF AQUITAINE PLACE DE LA SALINE - BP . 60 - 57260 DIEUZE FRANCE.
- 6) M. URIBE VELASCO; "LOS POLIMEROS, SINTESIS Y CARACTERIZACION" LIMUSA MEXICO, 1980
- 7) SHINNAR, R; CHURCH, J M; "PREDICTING PARTICLE SIZE IN AGITED DISPERSIONS" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, VOL 52, No. 3, MARCH 1960
- 8) MACLAY, WILLIAM N. ; "THE MECHANISM OF EXTENDER ACTION BY POTASSIUM PERSULFATE IN THE SUSPENSION POLIMERIZATION OF STYRENE" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, VOL 15, 867 - 888, 1971
- 9) PING L.K.; "FIRE RETARDANTS FOR READILY COMBUSTIBLE CELLULAR POLYSTYRENE". ADVANCES IN POLYMER TECHNOLOGY, VOL 4, No.1, PAG 241 - 254, 1990
- 10) TÖCK R.W.; "EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS: PREEXPANSION PROCESSING" ADVANCES IN POLYMER TECHNOLOGY, VOL 4, No. 3/4, PAG 241 - 254, 1990
- 11) ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY VOL 2/3, No.4, PAG 555, 604 - 609; 809 - 815. JOHN WILEY AND SONS, NY , 1970.
- 12) 22nd ANUAL SHORT COURSE "ADVANCES IN EMULSION, POLIMERIZATION AND LATEX TECHNOLOGY" VOL 1 - 3, EMULSION POLYMERS INSTITUTE LEHIGH UNIVERSITY BETHLEHEM PENNSYLVANIA.
- 13) ODIAN G.; "PRINCIPLES OF POLIMERIZATION", CAP III Mc GRAW HILL, 1985
- 14) "EVALUATION OF ORGANIC PEROXIDES FROM HALF - LIFE DATA" TECHNICAL REPORT ATOCHEM - ELF AQUITAINE NORTH AMERICA INC - PENN WALT CHEMICALS

- 15) "LE GUIDE DES MATERIAUX ET PROCEDES D' ISOLATION PE
ATOCHEN - ELF AQUITAINE
PARIS - LA DEFENSE 10 FRANCE
- 16) ANIQ BOLETIN TECNICO MARZO 3, 1993
- 17) LEVER A.E. "THE PROPERTIES AND TESTING OF PLASTIC
MATERIALS"
CHEMICAL PUBLISHING CO., NY, 1988
- 18) INITIATORS AKZO CHEMICALS
REPORTE TECNICO
AKZO CHEMICALS, 1992
- 19) CASILLAS N, GONZALEZ ROMERO V. "ESTUDIO EXPERIMENTAL
POLIMERIZACION DE ESTIRENO"
TIEMPOS DE CIENCIA No. 12, UNIVERSIDAD DE GUADALAJAR.
JULIO - SEPTIEMBRE DE 1988
- 20) DRIVER W.E. "QUIMICA Y TECNOLOGIA DE LOS PLASTICOS"
CECSA, MEXICO, 1982
- 21) CHEVRON STYRENE TECHNICAL REPORT
CHEVRON CHEMICALS, 1992
- 22) LIQUID AGITATION, CHEMICAL ENGINEERING,
DECEMBER 8, 1975 - DECEMBER 6, 1976.
- 23) PHILADELPHIA GEAR DE MEXICO
MEMORIAS DE CALCULO PARA DISEÑO DE AGITADORES
OCTUBRE 16, 1993
- 24) "GENERACION DE DIAGRAMAS DE TUBERIAS E INSTRUMENTACION
COMPUTADORA, ALEJANDRO CORRALES PATINO,
TESIS PROFESIONAL, UNAM 1990.

ANEXO A

ANEXO A

Una formulación típica para producir EPS en un reactor de 4 litros de capacidad es la siguiente:

POLIMERIZACION

AGUA	250	gr
MONOMERO DE ESTIRENO	250	gr
FOSFATO TRICALCICO	1.25	gr
DODECILBENCENSULFONATO DE SODIO	25	mgr
PERSULFATO DE POTASIO	15	mgr
PEROXIDO DE BENZOILO	1	mmol/100 gr ESTIRENO
PERBENZOATO DE T-BUTILO (SEGUNDO INICIADOR)	0.46	mmol/100 gr ESTIRENO

IMPREGNACION

AGUA	437	gr
PERLA DE ESTIRENO	290	gr
n - PENTANO	19.5	gr
DODECILBENCENSULFONATO DE SODIO	75.5	mgr
FOSFATO TRICALCICO	1.66	gr
RETARDANTE A LA FLAMA	3.75	gr

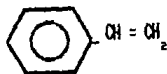
Las principales materias primas utilizadas son:

MONOMERO DE ESTIRENO

NOMBRE QUIMICO : VINIL BENCENO, FENIL ETILENO, ESTIRENO

FORMULA QUIMICA : $C_6H_5 CH = CH_2$

ESTRUCTURA QUIMICA :



FUNCION: Hidrocarburo aromático, líquido, que se polimeriza fácilmente por el calor o la presencia de iniciadores orgánicos, y sirve de punto de partida para dar origen a una serie de plásticos o polímeros importantes que son los polímeros estirénicos como el ABS, HIPS, MBS, EPS, etc.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Peso Molecular:	104.14 g/gmol
Color:	Incoloro
Olor:	Dulce y desagradable.
Solubilidad en agua: (20 °C)	0.029 g/100 g agua
Temperatura de ebullición: (760 mmHg)	145.2 °C (293.4 °F)
Temperatura de inflamación:	
En copa abierta:	37.8 °C (100 °F).
En copa cerrada:	31.0 °C (88 °F).
Corrosividad:	Corroé al cobre y sus aleaciones.
Peso específico relativo: (20 °C)	0.900
Límite de explosividad: (% vol. de aire)	1.1 a 6.1 %
Índice de refracción: (25 °C)	1.5439

Densidad del líquido:
(20 °C) 0.9059 g/cc
(25 °C) 0.9014 g/cc

Temperatura de autoignición: 490 °C.

TERDODECIL MERCAPTANO (TDDM)

NOMBRE QUIMICO : TERDODECIL MERCAPTANO

FORMULA QUIMICA : C₁₂H₂₆SH

ESTRUCTURA QUIMICA :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} - \begin{array}{c} \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{SH} \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$$

FUNCION : El TDDM es utilizado como agente de transferencia de cadena en las polimerizaciones del Estireno, para controlar el peso molecular del polímero, el cual incide directamente en propiedades como: índice de flujo, y propiedades mecánicas.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

Olor : Repulsivo

Peso Molecular : 202 g / gmol

Punto de ebullición: 447 - 476 °F (230 - 245 °C)

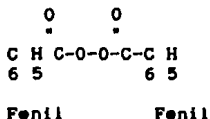
Solubilidad en agua: Insignificante

Gravedad Específica: 0.862

PEROXIDO DE BENZOILO.

NOMBRE QUIMICO : PEROXIDO DE DIBENZOILO

ESTRUCTURA QUIMICA :



FUNCION : El peroxido de benzoiilo se emplea como iniciador para la polimerización y copolimerización de estireno. Debido a la inestabilidad del enlace O-O, este material forma radicales libres, los cuales permiten que se inicie una reacción de polimerización con compuestos vinílicos, principalmente.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Apariencia:	Polvo blanco granulado.
Olor:	Típico
Densidad aparente:	630 Kg/M ³ aproximadamente.
Punto de Fusión:	104 °C
Punto de Ebullición:	No relevante.
Punto de descomposición Exotérmica:	64 °C
Insolubilidad:	En agua.
Presión de vapor:	No determinada
Viscosidad:	No aplicable.
Acidez:	No determinada.
Solubilidad:	Soluble en cetonas, disolventes aromáticos, ftalatos.

Contenido de oxígeno activo: 4.83-4.96 %

Contenido de peróxido: 75%

Otro: Agua.

Estabilidad: Es estable a temperatura ambiental (20 a 30 °C).

A temperaturas superiores a 45 °C, se produce una descomposición lenta.

Inflamabilidad: Todos los peróxidos orgánicos deberían ser considerados altamente combustibles; la mayoría de los peróxidos orgánicos. Una vez encendidos arden intensamente.

Debido a la inestabilidad térmica inherente, una falla en la temperatura de almacenamiento recomendada, puede dar como resultado la descomposición y formación de vapores inflamables y calor, aun con la ausencia de aire.

Sensibilidad Mecánica: La mayoría de los peróxidos orgánicos comerciales tienen un bajo grado de sensibilidad mecánica al choque, impacto o fricción, lo que significa que se pueden manejar con seguridad si se quitan los riesgos.

PERSULFATO DE POTASIO.

NOMBRE QUIMICO : PEROXIDISULFATO DE POTASIO.

FORMULA QUIMICA : $K_2S_2O_8$

FUNCION : La característica más importante del producto es la posibilidad de descomposición para dar origen a un sulfato de Estireno (extender), estabilizador de la suspensión (cap 5).

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

Peso Molecular: 270.3 g/gmol.

Punto de descomposición: 120 °C

Apariencia: Cristales blancos.

Gravedad específica:	2.477 g/cc
Densidad:	1.28 g/cc
Composición:	99% de $K_2S_2O_8$ mínimo.
pH de solución saturada acuosa a 20 °C:	5.4 (Formada por goteo con ácido sulfúrico).
Contenido de Oxígeno activo:	5.9%
Contenido de Persulfato de Amonio:	0.4 a 1.1%

FOSFATO TRICALCICO

NOMBRE QUIMICO : FOSFATO TRICALCICO

FORMULA QUIMICA : $Ca_3(PO_4)_2OH$

FUNCION : Se utiliza como agente de suspensión en la polimerización del Estireno y otros polimeros.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Peso Molecular:

Apariencia: Polvo blanco

Análisis típicos:

Contenido de P_2O_5 : 40 - 41%

pH : 7.0 - 7.1

Residuo en malla 325: < 0.1 %

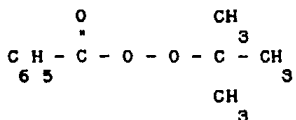
Contenido de CaO: 53.5 - 54.4%

Es estable a condiciones atmosféricas normales.

PERBENZOATO DE TER - BUTILO

NOMBRE QUIMICO : PERBENZOATO DE TER - BUTILO

ESTRUCTURA QUIMICA :



FUNCION : El Perbenzoato de t - butilo se emplea como iniciador secundario en la polimerización de estireno, su principal función es reducir el monómero residual en la etapa final de la polimerización

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Peso Molecular:	194.2 g/gmol
Apariencia:	Líquido claro.
Olor:	Picante.
Densidad:	1040 Kg/M ³ (20 °C)
Punto de Fusión:	8 °C, aproximadamente. Tiende a subenfriarse.
Punto de ebullición:	No determinado.
Contenido de Oxígeno activo:	8% aproximadamente.
Contenido de Peróxido:	985 mínimo.
Presión de vapor:	0.04 KPas (50 °C)
Viscosidad:	9.1 mPas (15 °C) 6.5 mPas (20 °C)
Acidez:	No determinada.
Solubilidad: en agua.	Prácticamente inmiscible
Temperatura de ignición: SADT.	Por encima del valor
Temperatura de autoignición:	Mayor de 380 °C
Temperatura de descomposición autocelerada (SADT):	60 °C.

PENTANO NORMAL

EL PENTANO NORMAL ES EMPLEADO COMO AGENTE EXPANSIBLE EN EL PROCESO DE IMPREGNACION EN EL CUAL ES DIFUNDIDO EN POLIESTIRENO

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

NOMBRE QUIMICO: PENTANO NORMAL

FORMULA : $CH_3(CH_2)_3CH_3$

PESO MOLECULAR: 72.15

COMPOSICION

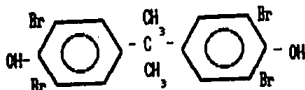
98%	PENTANO NORMAL	ANALISIS POR CROMATOGRAFIA
1.5%	ISOPENTANO	
DE GASES	OTROS HIFDROCARBUROS	
0.5%		
GRAVEDAD ESPECIFICA 60/60 °F ASTM D287		92.0
DENSIDAD g/ml A 20 °C ASTM D1250		0.626
PUNTO DE EBULLICION A 1 ATM ASTM D1093		35.0 - 36.6 °C
PUNTO DE FUSION		-129.7 - -130.0 °C
PRESION DE VAPOR A 18.5 °C LITERATURA		400 mm Hg (7.73 PSIA)

TETRABROMOBISFENOL A

NOMBRE QUIMICO : BIS ALIL ETER DE TETRABROMOBISFENOL A

FORMULA QUIMICA : $C_{21}H_{20}Br_4O_2$

ESTRUCTURA QUIMICA :



FUNCION: ES UTILIZADO COMO AGENTE RETADANTE A LA FLAMA EN LA PRODUCCION DE PSE

SOLIDO BLANCO INSOLUBLE EN AGUA

PESO MOLECULAR:	624.0
PUNTO DE FUSION °C	115.0 - 120.0
% CONTENIDO DE BROMO	68.2
SOLUBILIDAD EN ESTIRENO gr/100 gr	33.0

ANEXO B

EVALUACION SISTEMA DE AGITACION

Una secuencia de evaluación dinámica acerca de sistema de agitación simplificada es la mostrada en la referencia 22 por Foody y es la mostrada a continuación:

En la compañía en lo reactores de polimerización tienen una capacidad de 4000 galones, las perlas de poliestireno cuentan con un Specific gravity de 1.06, la suspensión cuenta con un 15% de sólidos en suspensión y tamaño de partícula de 50 mesh (material destinado para envases alimenticios, situación de proceso de producción más crítico), estas perlas de Poliestireno se encuentran en suspensión en agua con Specific gravity de 1.0 y viscosidad de 1.0 cps.

Se evaluará los requerimientos de equipo de agitación para el proceso.

Las tablas y nomogramas empleados para esta evaluación se encuentran al final de este anexo.

De tabla II, el nivel de agitación requerido es el 3.

Specific gravity Poliestireno = 1.06

Tamaño de partícula = mesh 50

% sólidos en suspensión = 15

Specific gravity agua = 1.0

Viscosidad = 1.0 cps

Las dimensiones del reactor son mostradas en el dibujo A.

Se procede a calcular el volumen del reactor y volumen equivalente de la suspensión:

$$V = (\pi/4) (T^2) (Z)$$

$$V = (\pi/4) (12)^2 (13.58)(7.48) + 4000$$

$$V = 15\,488.24 \text{ Galones}$$

$$V_{eq} = (Spgr \text{ solido}) (V) = 1.06 * 15\,488.24 \text{ Gal} =$$

$$16,47.54 \text{ Gal}$$

Ahora se calculara la velocidad de sedimentación del solido
La diferencia de Specific gravity entre el solido y el liquido libre es:

$$1.06 - 1.0 = 0.6$$

De la figura 2 podemos encontrar $u_t = 7.0 \text{ Ft/min}$ con tamaño de partícula de 50 mesh y Specific gravity igual a 0.6.

De la tabla 1 para 15% de solidos el factor $F_w = 1.0$, por lo tanto la velocidad de sedimentación es:

$$u_d = u_t F_w = 7.0 (1.0) = 7.0 \text{ Ft/min}$$

Con el valor de volumen equivalente (columna 30,000) y velocidad de sedimentación, escala 3 de agitación requerida consulto la tabla 3 que me proporciona los siguientes valores de potencia/velocidad para mi proceso:

$$\sqrt{60/125, \quad 50/100, \quad 50/84, \quad 30/45}$$

De la información de mi proceso conozco que requiero una agitación minima de 60 Revoluciones por minuto de velocidad de agitación en la etapa critica del proceso que me consume una potencia de agitación de 50 Hp, por lo tanto se selecciona la primera opción.

Con la relación altura/diámetro de mi reactor,

$$Z/T = 163/144 = 1.13$$

Consulto la tabla V que me indica el numero de impulsores que requiero y en que posición:

Se requiere un impulsor de turbina colocado a

$$Z/4 = 163/4 = 41 \text{ in en del fondo del reactor.}$$

El diámetro de turbina sera:

$$D = 394 (\text{Hp} / n^3 (\text{Spgr})_{\text{solido}})^{0.2} =$$

$$394 (60/1(125)^3 (1.06))^{0.2} =$$

$$D = 48.75 \text{ in}$$

Finalmente para solidos en suspensión se recomienda utilizar 4 baffles posicionados cada 90° en el reactor con:

$$\text{Ancho de } T/12 = 144/12 = 12 \text{ in}$$

$$\text{Longitud} = \text{de } 168 \text{ in}$$

$$\text{Espesor de: } T/72 = 144 / 72 = 2 \text{ in}$$

El reactor actual posee una capacidad de agitación máxima de 84 revoluciones por minuto con motor eléctrico de 50 Hp tiene 2 baffles de 168 in de longitud, 4 in de ancho y espesor de 1.5 in colocados a 180 ° en el interior del reactor, la posición de las turbinas es diferente en cada uno de los 8 reactores.

Una secuencia de calculo para evaluación y selección de sistema de agitación más desglosada y que nos conduciría a resultados similares, es la empleada por la compañía Philadelphia Gear, (ref. 23),

la cual se describe a continuación:

1) Factores de proceso que se requieren.

Densidad

Viscosidad

Tipo de Proceso

Diámetro de tanque

Altura de Tanque

a) Se tiene que la relación del diámetro del tanque con el impulsor debiera ser de 0.3 - 0.6 aproximadamente, por medio del cual se determina el diámetro del impulsor.

b) El numero de impulsores dependera de la relación de altura contra diámetro es decir:

altura/diámetro > 1.5 dos impulsores
< 1.5 un impulsor

c) Las revoluciones por minuto del impulsor dependeran del tipo de proceso y del impulsor, normalmente varían de 20 a 750 RPM.

Para propela se emplean 350 a 1750

Para turbina se emplean 45 a 155

d) el consumo de potencia se determina por la siguiente formula:

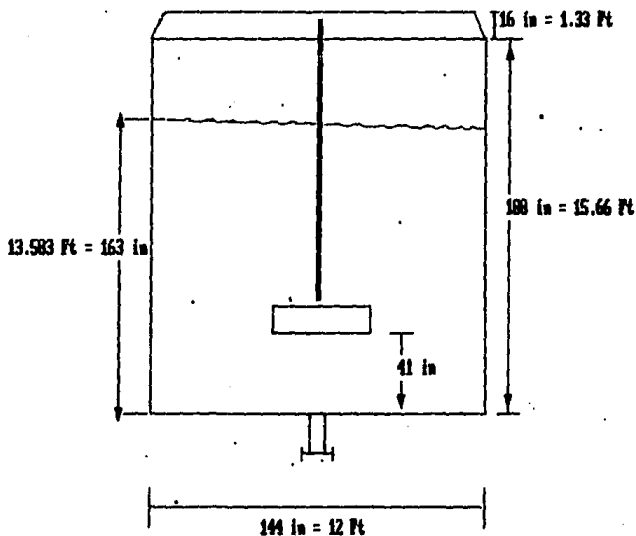
$$\text{BHP} = \frac{f_1 \times P \times \text{RPM}^3 \times g^0}{f_2}$$

donde:

h) El numero de vueltas indica el grado de agitación,
mediano, turbulento.

se obtiene:

bombeo/volumen = vueltas por minuto



TESIS PROFESIONAL 1994

REACTOR 4000 GALONES

MARES VELAZQUEZ JUAN MANUEL

FACULTAD DE QUIMICA U N A M

TABLA I
FACTOR DE CORRECCION PARA VELOCIDAD DE SEDIMENTACION
DE SOLIDOS EN SUSPENSION

% SOLIDOS	FACTOR, F_w
2	0.8
5	0.84
10	0.91
15	1.0
20	1.10
25	1.20
30	1.30
35	1.42
40	1.55
45	1.70
50	1.85

TABLA U
NUMERO DE IMPULSORES PARA SOLIDOS EN SUSPENSION

NUMERO DE IMPULSORES	ABAJO	ARRIBA	MAXIMA RELACION Z/T
1	$Z/4$	---	1.2
2	$T/4$	$(2/3)Z$	1.8

Z = ALTURA DEL LIQUIDO

T = DIAMETRO DEL RECIPIENTE

TABLA II
REQUERIMIENTOS DE AGITACION PARA PROCESOS DE SOLIDOS
EN SUSPENSION

ESCALA DE
AGITACION

DESCRIPCION

- 1 - 2 EL NIVEL DE AGITACION 1 - 2 SE CARACTERIZA POR SER UN NIVEL DE MINIMA AGITACION DE SOLIDOS EN SUSPENSION.
LOS AGITADORES EN EL NIVEL 1 DEBEN SER CAPACES DE:
- . PRODUCE MOVIMIENTO DE TODOS LOS SOLIDOS EN EL RECIPIENTE
 - . PERMITE EL MOVIMIENTO DE SOLIDOS QUE SE ENCUENTRAN EN EL FONDO DEL RECIPIENTE LOS CUALES SON PERIODICAMENTE SUSPENDIDOS.
- 3 - 5 LA MAYORIA DE LOS PROCESOS QUIMICOS SE ENCUENTRA EN ESTE NIVEL DE AGITACION. EL RANGO DE ESTA ESCALA, ES USADA TÍPICAMENTE PARA DISOLUCION DE SOLIDOS. LOS AGITADORES EN ESTE NIVEL PUEDEN:
- . SUSPENDER TODOS LOS SOLIDOS, VENCINDO COMPLETAMENTE LA VELOCIDAD DE SEDIMENTACION EN LA PARTE BAJA DEL RECIPIENTE.
 - . ES CAPAZ DE MANTENER EN AGITACION UNIFORME AL MENOS UN TERCIO DEL LOTE TOTAL.
- 6 - 8 ESTE NIVEL SE CARACTERIZA POR MANTENER UN NIVEL DE SOLIDOS EN SUSPENSION UNIFORME EN TODA LA DISOLUCION.
ES CAPAZ DE MANTENER UNA CONCENTRACION UNIFORME DE SOLIDOS EN SUSPENSION, MANTENIENDO EL 95% DEL LOTE EN FLUJO.
- 9 - 10 ES EL NIVEL MAXIMO DE AGITACION PRACTICO.
ES CAPAZ DE MANTENER UNA CONCENTRACION UNIFORME DE SOLIDOS EN SUSPENSION, MANTENIENDO EL 98% DEL LOTE EN FLUJO.
CAPAZ DE POR EFECTO DE LA AGITACION DE DESHONAR LA SUSPENSION DEL RECIPIENTE, EN QUE SE MANTIENE CONTENIDA.

Prime-mover power and shaft speed (hp/rpm) for solids suspension ($u_d = 10$ ft/min)

Table III

Size of Agitator	Equivalent volume, gal.							
	500	1,000	2,000	5,000	15,000	30,000	75,000	100,000
1	1/150	1/190	2/190	5/125	10/84	20/100	50/68	80/64
			1/100	3/84	7.5/68	15/68	40/64	50/68
				3/68	5/45	10/45	40/56	40/56
2	1/80	1/100	2/125	7.5/125	20/100	40/84	100/100	125/68
			1.5/84	5/100	15/68	30/68	75/68	100/56
				3/56	7.5/37	20/37	50/45	75/37
3	1/190	2/190	2/84	3/37	25/100	60/125	100/68	150/30
			1.5/56		20/56	50/100	100/56	80/20
					15/56	50/84	75/45	80/30
4	1/155	2/155	5/155	7.5/84	30/100	60/84	150/84	300/68
			1.5/100	5/56	25/84	50/68	125/68	150/68
					15/45	40/56	75/37	125/45
5	1/125	1.5/84	3/84	15/155	40/100	75/100	75/30	300/100
			2/125	10/100		60/68	60/20	250/64
				7.5/68	5/45	50/68		150/45
6	1/100	2/100	5/125	10/84	40/84	75/68	250/84	300/68
			1.5/68	3/68	30/68	60/56	200/68	250/56
				3/56	25/56	50/45	150/45	200/45
7	2/190	2/84	7.5/155	15/84	60/125	100/68	350/84	200/30
			1.5/56	7.5/125	10/56	50/100	200/45	150/30
				5/84	7.5/45	40/56	150/37	150/25
8	1.5/84	3/84	7.5/84	25/125	75/100	125/68	300/68	400/56
			2/125	5/56	20/100	60/84	100/56	250/56
				15/68	15/68	50/68	75/45	150/30
9	2/84	7.5/155	15/155	40/155	75/68	75/30	400/56	
		5/125	10/100	30/100	60/56		300/45	
		5/100	7.5/68	25/84	50/45		250/37	
10	5/125	3/68	20/68	40/37	200/30		200/30	
		7.5/125	20/100	60/100	150/84	250/84	600/84	
		5/84	15/84	40/84	125/68	200/68	500/68	
		10/84	30/68	100/56	150/45	350/45		
			25/56	75/45	125/37			

Time-mover power and shaft speed (hp/rpm) for solids suspension ($u_d = 25$ ft/min)

Table IV

Scale of agitation	Equivalent volume, gal								
	500	1,000	2,000	5,000	15,000	35,000	75,000	100,000	
1	1/230	2/190	2/125	5/125	20/100	30/100	75/100	125/68	
		1/190	2/84	3/84	15/68	25/68	50/56	100/56	
		1/100	1.5/84	3/68	10/45	20/68	50/45	75/68	
2	1/190	2/125	3/84	15/155	30/100	50/68	150/64	250/64	
			10/100	25/84	50/68	125/59	200/65		
			7.5/68	20/68	40/56	100/56	150/45		
			5/45	15/45	30/37	75/37	125/37		
3	1/100	1.5/84	5/125	10/84	40/84	75/84	250/84	400/100	
			3/68	30/68	50/56	200/68	200/45		
			2/45	25/56	50/45	150/56	150/37		
				20/37	40/37	125/45	200/37		
4	2/190	2/84	7.5/155	7.5/45	60/125	75/84	300/100	300/68	
		1.5/56	5/100		50/100		150/45	250/56	
			3/68				75/37	150/37	
5	2/155	2/68	7.5/125	15/84	75/125	100/88	400/100	150/25	
		2/56	5/84	10/56	50/84	200/45			
				7.5/37	30/45		150/37	100/25	
6	2/125	3/84	5/56	25/125	60/84	125/68	300/68	400/56	
		1.5/84		20/100	50/68	100/56	250/56	350/45	
				15/68	40/56	75/45	150/30	250/37	
				10/45	30/37	75/37	125/25	200/30	
7	2/84	7.5/155	15/155	30/100	75/68	75/30	400/56		
		5/125	10/100	25/84	60/56		300/45		
		5/100	7.5/84	20/68	50/45		250/37		
		3/68	7.5/68	15/56	40/37		200/30		
8	3/100	7.5/125	10/84	60/155	100/68	250/84	600/84		
		5/84		40/100	75/56	200/68	500/68		
				30/68		150/45	350/45		
9	5/155	10/125	15/84	75/190	150/84	400/100			
		7.5/100		60/125	125/68	350/84			
				50/100	100/56	200/45			
				40/84	75/45	150/37			
10	7.5/155	15/155	30/155	75/125	300/100	600/68			
		5/125	30/100	75/100	250/84	400/56			
			25/125	80/84	200/68	300/68			
		20/100	50/84	150/56	250/56				

