



16
20

**Universidad Nacional Autónoma
de México**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**" SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS DE
ABS VIA MASA-SUSPENSION A NIVEL LABORATORIO "**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

PRESENTA

JAVIER RODRIGUEZ VIQUEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1994

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS DE ABS VIA MASA
SUSPENSION A NIVEL LABORATORIO.**



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes: nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

" Síntesis y Caracterización de Polímeros de ABS vía Masa-Suspensión a nivel laboratorio "

que presenta el pasante: Javier Rodríguez Viquez
con número de cuenta: 8857239-2 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 7 de Abril de 1994

PRESIDENTE	<u>Dr. Rafael Herrera Najera</u>	
VOCAL	<u>Ing. Alvaro Leo Ramírez</u>	
SECRETARIO	<u>M. en C. Ricardo P. Hernández García</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>O. Marina Vargas Rodríguez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>I.O. Gliberto A. Anaya Ventura</u>	

AGRADECIMIENTOS

Sirvan estas líneas para expresar mis más profundos agradecimientos, a quienes con su ayuda y apoyo, contribuyeron de alguna manera, a realizar esta realidad.

A Mis Padres

Mario Rodríguez Aguilar
Ma. Guisela Viquez de R.

A mi Hermana

Laura Rodríguez Viquez

Al Dr. Rafael Herrera Nájera

A la Profra. Margarita Alonso.

A todos los miembros de planta de IRSA Lechería.

A mis amigos y demás Familiares.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS DE ABS
VIA MASA SUSPENSION A NIVEL LABORATORIO:

I N D I C E

	Pág.
RESUMEN -----	1
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS -----	2
I.- INTRODUCCION. -----	3
II.- OBJETIVOS. -----	6
III.- REVISION BIBLIOGRAFICA. -----	8
IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL. -----	26
IV.1 Descripción del Proceso. .	27
IV.2 Detalles del Proceso. ----	31
IV.3 Preparación de Soluciones. .	33
IV.4 Procedimiento Estandar de Análisis. -----	35
IV.5 Seguridad -----	61
V.- RESULTADOS Y DISCUSION. -----	63
VI.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. .	81
VII. BIBLIOGRAFIA. -----	83

R E S U M E N

Se llevó a cabo la síntesis de una serie de terpolímeros de ABS - (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno) vía un proceso de polimerización en masa-suspensión por lotes, a partir de polibutadieno y monómeros de acrilonitrilo y estireno.

La síntesis de estos terpolímeros de ABS, se realizó a nivel laboratorio vía una serie de etapas sucesivas, las cuales tienen lugar en un solo reactor adecuando este para la etapa correspondiente.

Las etapas referidas son las siguientes:

- 1) Disolución del elastómero (polibutadieno) en los monómeros de acrilonitrilo y estireno.
- 2) Polimerización en masa de estireno y acrilonitrilo, también llamada prepolimerización, por la baja conversión aquí alcanzada -- (35%); y
- 3) Polimerización en suspensión de monómeros.

Se caracterizan dichos terpolímeros con base a algunos de los parámetros característicos con que se califican este tipo de productos a nivel comercial y se pudo comprobar la bondad del proceso, por lo cual se declaró implementado el procedimiento para la prueba de nuevos materiales en la síntesis de productos de este tipo.

Utilizando este proceso a nivel laboratorio se pudo comprobar el comportamiento de dos tipos de polibutadienos, y se concluyó que a este nivel no hay diferencia importante en cuanto al tipo de polibutadieno empleado en la síntesis de productos de este tipo.

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS.

	Pág.
TABLA 1.	72
Formulación típica a nivel planta piloto para la obtención de terpolímero de ABS.	
TABLA 2.	73
Condiciones de síntesis a nivel planta piloto para la obtención de terpolímero de ABS.	
TABLA 3.	74
Características de los productos obtenidos en la primera serie experimental.	
TABLA 4.	75
Características de los productos obtenidos (segunda serie experimental) y la manera de referencia se incluyen las características de un terpolímero de ABS comercial.	
TABLA 5.	76
Características de los productos obtenidos en la segunda serie experimental, como poliblend.	
TABLA 6.	77
Características de los productos obtenidos, evaluación comparativa de los hules MCL3 y RL03	
TABLA 7.	78
Características de los productos obtenidos en la evaluación comparativa de los hules, como poliblend.	
TABLA 8.	79
Formulación típica para un ABS 740, para 3 Kgs. de Poliblend.	
FIGURA 1.	80
Diagrama de fases esquemático para el sistema Poliestireno-Estireno-Polibutadieno.	

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

Las dos fuentes de problemas encontradas en los procesos de polimerización a nivel industrial en fase líquida, son el calor liberado, porque - las reacciones son altamente exotérmicas; y el gran incremento de la viscosidad del medio reaccionante durante el curso de la reacción de polimerización.

El calor liberado, así como la baja difusividad térmica de la mezcla reaccionante, pueden ocasionar "disparos" de temperatura, por lo que el proceso es difícil de controlar térmicamente.

Si se tienen grandes variaciones de temperatura durante el curso de la reacción, se puede llegar a tener una distribución de pesos moleculares muy abierta, es decir, con una alta desviación estándar, lo cual puede afectar de manera negativa, las características finales del producto.

Estas dificultades pueden reducirse considerablemente utilizando un sistema de polimerización en suspensión, dado que en este tipo de proceso se facilita la disipación de calor, liberado en las polimerizaciones por adición, gracias al alto calor específico, baja viscosidad de la fase continua y un sistema de agitación vigorosa la cual debe mantener mientras se completa la reacción de polimerización, para formar perlas sólidas.

Este trabajo estriba sobre el proceso de polimerización tipo masa-suspensión, para obtener un terpolímero SAN (Estireno-Acrilonitrilo) modificado con hule (polibutadieno) que le confiere al producto alta resistencia al impacto (flexibilidad).

Este proceso es capaz de producir resinas en forma de perlas, que posteriormente se utilizarán para producir por mezclado en extrusión resinas con diversos grados de resistencia al impacto, al flujo y al calor.

Las principales dificultades de este proceso están en alcanzar y mantener una cierta morfología y un apropiado tamaño de partícula en la fase hule, esto último es importante mantenerlo dentro de cierto rango, ya que así se mejoran las propiedades de resistencia al impacto, dureza y brillo del polímero.

En el proceso comercial para la producción de este terpolímero se distinguen 4 etapas consecutivas que determinan sus características a saber: 1) Disolución del elastómero en una mezcla de estireno-acrilonitrilo; 2) Polimerización en masa de estireno y acrilonitrilo, que se le conoce como prepolimerización, porque la conversión de monómeros se restringe a un 35% en masa, ahí se lleva a cabo el injerto de la estructura rígida - (SAN-Estireno-Acrilonitrilo) en las partículas elastómericas; 3) Polimerización en suspensión, en esta etapa se procura que la conversión de monómeros sea máxima (aproximadamente de 99%); y finalmente, 4) Se destila la mezcla polimérica, para eliminar los monómeros residuales, especialmente el acrilonitrilo, ya que se le asocia o relaciona con la producción de cierto tipo de cáncer.

Las primeras 3 etapas se llevan a cabo en un reactor diferente cada una de ellas bajo condiciones de operación adecuadas para obtener el producto esperado; la destilación se efectúa inmediatamente después de la etapa de polimerización en suspensión, en ese mismo reactor.

Por otro lado dada la infraestructura de planta piloto, era prácticamente imposible, reproducir el proceso comercial en 3 reactores distintos.

Por lo tanto se planteó la escalación del proceso comercial en un solo reactor, donde se llevarían a cabo las tres primeras etapas del proceso; 1) Disolución del elastómero; 2) Prepolimerización; y 3) Polimerización en suspensión, acondicionándolo (formulación y condiciones de operación) cada vez que se pase de una etapa a la siguiente.

El estudio de escalación se inició bajo la presión de obtener un producto (perlas) con propiedades similares al producto comercial (planta), propiedades que en algunos casos y debido a los parámetros de escalación serían diferentes al producto de planta, sin embargo, deberían de servir como base para poder comparar el desempeño y bondades de cada uno de los elastómeros en estudio.

C A P I T U L O I I

OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

Estudio comparativo de dos polibutadienos, con distintas características entre ellos, para ver el desempeño de cada uno de estos elastómeros; en la síntesis de copolímeros de ABS, utilizando como criterio pruebas típicas de evaluación del producto comercial.

Implementar y validar un procedimiento para la síntesis de terpolímeros de ABS a nivel laboratorio, dicho procedimiento deberá contemplar los principales factores del proceso comercial.

Sintetizar los terpolímeros de ABS a nivel laboratorio, utilizando ambos polibutadienos; y caracterizar los productos de acuerdo a los parámetros establecidos, para investigar si existe alguna relación entre las características macro y/o microestructurales de los polibutadienos referidos y las características de los productos obtenidos a partir de ellos.

C A P I T U L O I I I
R E V I S I O N B I B L I O G R A F I C A

III. REVISION BIBLIOGRAFICA

A continuación se hace referencia a trabajos relacionados con el tipo de proceso de polimerización en masa-suspensión, que se utilizó en este trabajo.

Se ha visto que algunos de los problemas encontrados más frecuentemente, en la industria de la manufactura de polímeros en fase líquida, son el calor liberado, porque las reacciones son muy exotérmicas y el gran aumento de la viscosidad del medio de reacción.

El incremento de la viscosidad provoca una disminución de la rapidez de terminación; éste fenómeno, conocido como "Efecto Tromsdorff" o "Efecto Gel", que se considera responsable de reacciones no controlables, debido al aumento excesivo de temperatura de conversión, lo que puede provocar un taponamiento del equipo. ----- (1)

Todas estas dificultades se pueden reducir, utilizando un sistema de Polimerización en Suspensión, por las razones que se mencionan enseguida.

La Polimerización en suspensión, es un medio excelente de disipar y controlar el calor de la polimerización, gracias al agua que suspende a las gotas de monómero-polímero; éstas se comportan como pequeños reactores esféricos-isotérmicos, en los que la reacción se puede completar sin dispararse.

Cuando la reacción termina, las perlas se pueden secar fácilmente, obteniéndose un producto de excelente calidad.

El primer sistema de uso comercial, para la obtención de Poli-cloroacetato de vinilo utilizaba una solución acuosa con electrolitos y emulsificantes (tensoactivos) en concentraciones tales que se evitara la formación de partículas muy finas, tipo látex.

Diversos estudios cinéticos han indicado que la polimerización en suspensión consiste normalmente de polimerizaciones en masa, enfriadas con agua en las que cada gota de monómero, se comporta como si se tratara de pequeños reactores intermitentes con enfriamiento.

En general la cinética de reacción parece no ser afectada por el tamaño de perla ni por el tipo de agente de suspensión empleado.

Cabe mencionar que el efecto de iniciadores y reguladores coincide para las polimerizaciones en masa y suspensión, siempre y cuando éstas sean solubles en el monómero.

El control y medición del tamaño de partícula es importante para ciertas aplicaciones. Tal es el caso de la elaboración de prótesis dentales - por el proceso monómero polímero (en este proceso se moldean "jarabes" de polímero fundido en monómero), en el que se requieren perlas finas de menos de 0.1 mm de diámetro; en cambio, las perlas de uso para extrusión y moldeado deben tener diámetros entre 0.2 y 0.5 mm.

En la producción de poliestireno expansible y de resinas de intercambio iónico se obtienen perlas con diámetro de 1 mm ó más. Entre los factores que afectan el tamaño de partícula se encuentran la geometría del recipiente de reacción el tipo de agitador, su rapidez de rotación así como el nivel de agitación predominante en el sistema. Por ejemplo, los agitadores de impulsor y placas producen perlas más finas que los agitadores de hoja. ---- (2)

El control de las características del producto final en un sistema de polimerización en suspensión depende de las condiciones del proceso, temperatura, tipo y cantidad de iniciador utilizados en dicho sistema polimerizador. Es importante tomar en cuenta el elemento "tiempo de estabilidad" de una suspensión cuando se eligen iniciador y condiciones de operación, ya que los procesos son estables sólo durante ese lapso de tiempo.

La estabilidad de un sistema de suspensión es su "habilidad" de mantener suspendido un monómero en forma de perla y rodeado por un medio acuoso durante un periodo de tiempo prolongado. En los sistemas de suspensión se puede presentar una separación de fases (hidrocarburo-agua), en cuestión de minutos, si la agitación no es regular. ---- (3)

Otra área que depende de muchos factores es el ciclo de polimerización.

Entre dichos factores podemos mencionar como muy importante el tipo de iniciador utilizado, así como las características del vapor de calentamiento y las áreas de transferencia de calor que haya en cada recipiente.

Por lo que respecta a el diseño del reactor y del agitador deben garantizar que no haya esquinas sin agitación en las cuales, pueda ocurrir una coalescencia o precipitación del polímero.----- (2)

Además existen una gran cantidad de factores independientes que pueden ocasionar fallas en la suspensión. Uno de ellos puede ser el agua con alto contenido de sólidos, o de dureza elevada lo que puede causar periodos de inestabilidad en el proceso de suspensión.

La mejor manera de evitar esto es someter al agua a un proceso de intercambio iónico y filtrar con carbón activado si es que se tiene una alta coloración. Los cuerpos coloridos suelen terminar en el producto final - sin importar en que parte del proceso sean introducidos; es por ello que todo material utilizado en el proceso debe ser estable al calor y de baja inicial. ----- (3)

Ahora bien cuando una gota viscosa es suspendida en una fase continua a regimen turbulento, las fuerzas asociadas con dicha fase (fuerzas inerciales y viscosas) actúan sobre toda la superficie de la gota, induciéndola a deformarse. Debido a la deformación experimentada, se crean esfuerzos viscosos y presiones dinámicas dentro de la gota los cuales, junto con las fuerzas superficiales inducidas por la tensión interfacial o, actúan para contrarrestar la deformación y estabilizar a la gota. Cuando la viscosidad de la gota es apreciable los esfuerzos viscosos son mayores que los superficiales, por lo que la estabilidad de la gota estará determinada por sus propiedades reológicas por el contrario, cuando la viscosidad es baja (menor que 10 cp) la estabilidad estará determinada por la tensión interfacial o. Si tanto los esfuerzos viscosos como los superficiales son del mismo orden de magnitud, la estabilidad dependerá de ambos. De lo anterior se aprecia que la distribución de tamaños de partículas de equilibrio, en este caso para una dispersión líquido-líquido, se alcanzará cuando las fuerzas externas sean contrarrestadas por las fuerzas cohesivas.

Si se lleva a efecto una polimerización bajo condiciones uniformes de agitación sin añadir agente de suspensión, la viscosidad de las gotas aumenta con la conversión, disminuyendo la tendencia del tamaño de las gotas y puede ocasionar aglomeramiento de las mismas antes de que la viscosidad sea lo suficientemente grande como para evitar la unión de partículas. Es por ello que las polimerizaciones en suspensión sin agentes de suspensión no son de utilidad comercial. ----- (2)

Los agentes de suspensión que detienen la coalescencia en las polimerizaciones en suspensión son de dos tipos:

- a). Polímeros orgánicos solubles en agua, frecuentemente llamados "coloides protectores" y b). materiales inorgánicos insolubles en agua, finamente divididos. Estos últimos son efectivos únicamente cuando se encuentran presentes en las películas superficiales entre el agua y las gotas de monómero. La frecuencia de coalescencia entre gotas rodeadas por películas de agua con agente de suspensión es menor que en el caso de colisiones entre gotas que carecen de dichos agentes protectores.

Ciertos estudios sobre el mecanismo de acción de los "coloides protectores" han demostrado que la viscosidad en la fase de las películas circundantes es mucho mayor en presencia de agentes de suspensión. Los agentes de suspensión solubles parecen formar una capa protectora tipo gel, la cual conserva separadas a las gotas y que obstaculiza la coalescencia. (2).

En otras palabras, la función de un agente de suspensión es rodear a la gota de monómero, la cual está dispersa en agua debido a la agitación, con una capa monomolecular; esto obstruye la coalescencia entre dos gotas que chocan, pero también inhibe la ruptura de éstas. En un sistema de suspensión que ha perdido su capacidad de suspensión, la aglomeración se da muy rápido ocurriendo una separación de fases; no obstante, si esto sucede en las primeras etapas de la suspensión es posible redistribuir el monómero al reiniciar la agitación, estableciéndose la suspensión. (3)

Los primeros agentes de suspensión usados en procesos comerciales fueron polímeros hidrofílicos o "coloides protectores".

De los agentes de suspensión más útiles en la producción comercial han sido acetatos polivinílicos parcialmente saponificados (alcoholes polivinílicos) y sales alcalinas de copolímeros metacrílicos ácidos. Se ha demostrado que el tamaño de partícula puede ser proporcional a la tensión interfacial prevaeciente en la frontera de las gotas al inicio de la reacción.

Diversas patentes han expuesto el uso de pequeñas cantidades de coloides micelares para reducir la tensión interfacial. No obstante, la adición de agentes de suspensión en exceso es perjudicial para la obtención de perlas, ya que se favorece la polimerización en emulsión con su respectiva formación de látex. Aunque no se han reportado investigaciones precisas sobre la absorción orientada a las fronteras superficiales, se cree que dicha absorción ocurre; por ejemplo, los grupos ester del acetado de polivinilo parcialmente hidrolizado son atraídos por la fase monómero, mientras que los grupos oxhidrilo se orientan hacia la fase acuosa.

Se ha demostrado experimentalmente que el peso molecular del agente de suspensión tiene menor influencia que el número y longitud de los segmentos hidrofóbicos y que el grado de hidrólisis, en la estabilización de una suspensión. Por lo tanto, los polímeros protectores con una relación grupo hidrofílico a grupo hidrofóbico definido ofrecen, con frecuencia, una mejor acción dispersa. Se ha observado que, aún con el uso de agentes de suspensión que forman una monocapa sobre la superficie fronteriza, se presentan efectos emulsificantes; ello permite obtener, mediante el uso de distintos agentes de suspensión en un mismo sistema, polímeros con tamaño de partícula la intermedio entre látex y perlas. --- (2)

Se cree que los agentes de suspensión insolubles obstruyen el acercamiento entre gotas de monómero. Ciertos investigadores observaron la existencia de un "punto identidad" en sistemas con agentes de suspensión insolubles; dicho punto de identidad es un valor de viscosidad, el cual se alcanza a una conversión específica a partir del cual se detiene la coalescencia y la distribución de tamaños de partícula permanece sin cambio apreciable hasta el final de la polimerización.

La adición de pequeñas cantidades de agente de suspensión, puede alterar el punto de identidad.

Se ha demostrado que la coalescencia de gotas con agentes de suspensión insolubles en agua se obstruye debido a que la superficie de las gotas se recubre totalmente del agente de suspensión. La disminución de los tamaños de partícula con el incremento de la velocidad de agitación depende de la presencia de suficiente agente de suspensión.

Dado que la acción dispersante efectiva de los agentes insolubles parece requerir que se cubra la superficie de las gotas de monómero, la cantidad de polvo dispersante requerida en una polimerización dependerá del tamaño de las gotas que se desee obtener. Algunos agentes de suspensión (fosfatos) requieren que se añada una pequeña cantidad de tensoactivo para controlar el ángulo de contacto y, en consecuencia, la acción dispersa por absorción, física ó química de los polvos en las perlas. Cualquier exceso de tensoactiva puede ocasionar pérdidas de polímero en forma de látex fino.--(2)

El fosfato tricalcico (TCP) es un mineral usado como agente de suspensión de tipo inorgánico debido a su tamaño de partícula pequeño y, en consecuencia, a su gran área interfacial (superficie específica de 50 a 100 metros cuadrados por gramo).

El uso de estabilizadores o "promotores de suspensión" (usualmente tensoactivos y, en algunos casos, peróxido de hidrógeno, así como de potasio) mejora las operaciones de suspensión en dos maneras: 1) afectando la tensión interfacial del agua y 2) Por una posible acción sobre la superficie de la perla, en el caso de peróxidos solubles, que acelera la polimerización en la superficie para ayudar a la estabilidad de la suspensión durante la etapa viscosa de la reacción.

En relación con el comportamiento de dispersiones líquido-líquido entantques agitados en condiciones de flujo turbulento nos resulta de especial interés. Si los líquidos inmiscibles se agitan, se forma una dispersión en la cual ocurren ruptura y coalescencia de gotas en forma simultánea. Si la agitación se prolonga por tiempo suficiente, se obtiene un equilibrio dinámico entre ruptura y coalescencia.

El tamaño promedio de las gotas en equilibrio dependerá de las condiciones de agitación, las cuales afectan la dispersión de varias formas.

- I). Las gotas se romperán en zonas de alto esfuerzo cortante, cerca de las hojas del agitador.;
- II). La velocidad turbulenta y las variaciones de presión en la superficie de una sola gota, pueden ser causa de ruptura.
- III). El flujo turbulento puede acelerar o disminuir la coalescencia de gotas.

En una dispersión real, los tres fenómenos ocurren simultáneamente.

La ruptura en regiones de alto esfuerzo cortante es importante en dispersiones muy diluidas, en las cuales la coalescencia es despreciable.

En los casos en que la coalescencia es importante, la influencia del flujo turbulento local en el estado de equilibrio de la dispersión puede ser predominante.

Los fenómenos mencionados en II y III se dan en una microescala y el tamaño medio de partícula estará determinado por lo que ocurra en un volumen de fluido muy pequeño, alrededor de una gota individual. Por lo tanto la influencia directa, de el flujo de escala grande puede ser comparativamente pequeña. Kolmogoroff, postuló la hipótesis de que si el número de Reynolds es grande, las propiedades estadísticas del campo de flujo en un volumen de líquido muy pequeño pueden estimarse a partir del concepto de isotropía local.

En una dispersión agitada, la rapidez de coalescencia de gotas puede acelerarse o retardarse por medio de turbulencia, dependiendo de las propiedades físicas de los constituyentes del sistema.

Las fluctuaciones de velocidad incrementan la rapidez de coaliciones entre gotas e incrementan, por lo tanto, la oportunidad de coalescencia.

Sin embargo, es bien sabido que sólo una pequeña fracción de las colisiones originan coalescencia. Ello se debe a que una delgada capa de líquido, atrapada entre dos gotas que colisionan, actúa como un cojín elástico y puede ocasionar que las gotas se separen.

Si las gotas se adhieren, el espesor de la capa que las separa disminuira gradualmente debido a un fenómeno de difusión.

Cuando la capa ha adelgazado lo suficiente, la frontera entre las dos - gotas puede colapsarse. No obstante, las fluctuaciones de velocidad turbulenta pueden proporcionar suficiente energía a las gotas como para separarlas- antes de que se haya dado la coalescencia. Este efecto puede aumentarse si - se incrementa de manera artificial el tiempo de drenado; una forma de lograr esto es añadiendo un coloide protector a la dispersión.

Claro que la coalescencia se dará rápidamente si se detiene la agita-- ción.

La efectividad en la prevención de coalescencia depende del diámetro - de partícula, ya que las fuerzas de adhesión y las inerciales son funciones de éste. El diámetro mínimo para el cual la energía debida a fluctuaciones de velocidad es igual a la energía de adhesión, depende de la intensidad de agitación y de las propiedades físicas de los constituyentes.

La agitación mecánica somete a las gotas de monómero a un arrastre - viscoso que provoca una elongación hasta adquirir una forma de hilo y una posterior degeneración en gotas más pequeñas. Simultáneamente, a través del fenómeno inverso de coalescencia, las gotas tienden a regresar a la forma - original; esto es, a formar un aglomerado de monómero. En una suspensión mecánica simple (una suspensión estabilizada únicamente por agitación), bajo una rapidez total de corte constante, el equilibrio dinámico se alcanza rápidamente. Los agregados de gotas, las cuales permanecen unidas debido a ligeras fuerzas residuas sin estar fundidas, tienden a dispersarse bajo la - acción del esfuerzo quebrador de un sistema agitado. La defloculación de estos agregados se puede lograr también con el uso de agentes de actividad- superficial. En el progreso de la reacción y el incremento de la viscosidad que acompaña el avance de esta, se da una gran resistencia a la deformación ocasionada por el arrastre viscoso, pero al mismo tiempo se da una mayor tendencia de agregación a través de los choques entre gotas vecinas, esté último fenómeno se puede disminuir con la acción del agente de suspensión el cual se absorbe en la superficie de la gota, formando una capa protectora. ---- (4)

Cabe mencionar que el fenómeno de ruptura-coalescencia de gotas en una polimerización resulta complicado, en su formulación matemática, debido al aumento de la viscosidad con el avance de reacción.

Un concepto importante para el entendimiento y control del proceso de polimerización en suspensión es el de "punto de identificación de partícula" (PIP). Este punto es grado de conversión (porcentaje) después del cual las partículas mantienen su "identidad" por el resto de la polimerización; es decir, cuando ya no hay cambios perceptibles en la distribución de tamaños de partícula. --- (5)

Merz encontró que para la polimerización en suspensión de estireno - usando alcohol polivinílico y una sal sodica de un ácido alquil-aril-sulfónico como agente de suspensión y peróxido de benzoilo como indicador, a 95° C durante 10 horas y 120°C durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno, el "PIP" se alcanzaba a una conversión aproximada de 50%, a un 25% de conversión la mitad de las partículas mantienen su identidad durante el resto de la polimerización.

Ahora con lo que respecta a los procesos de polimerización en masa, la polimerización tiene lugar usando un monómero líquido puro como medio de reacción, y no tener la presencia de un solvente, o bien en fase gaseosa.

El calor generado en este proceso de polimerización en masa es disipado por medio de enfriamiento pero este enfriamiento solo es satisfactorio con cargas pequeñas, de alrededor de 20 a 50 kgs.

Un rasgo muy común de la polimerización en masa, es que están presentes en el proceso fluidos de muy alta viscosidad. Esta alta viscosidad es el resultado, de la disolución del polímero en una fase líquida continua.

Concentraciones importantes, de un polímero con alto peso molecular generalmente aumentan la viscosidad del fluido en un valor de 100,000 o más - comparado con el monómero que no reacciona.

Ahora bien con lo que respecta a la concentración de radicales libres - en este tipo de procesos, si esta se mantiene constante, al igual que la concentración de iniciador, y se incrementa la temperatura, la rapidez de polimerización aumenta más lentamente, pero el peso molecular aumenta.

Si se controla la rapidez de formación de radicales libres, ya sea variando la concentración de iniciador o escogiendo uno con una rapidez de descomposición adecuada para permitir un ligero incremento en la concentración de radicales libres al aumentar la temperatura, se puede aumentar la rapidez de polimerización manteniendo sustancialmente constante el peso molecular.

La concentración de radicales libres presente a cualquier tiempo durante la polimerización puede controlarse, ya sea por medio de una adición incremental de radicales libres al sistema de polimerización conforme la reacción avanza o añadiendo una cantidad predeterminada de un sistema de balanceado, antes de que comience la reacción de polimerización.

Un factor de suma importancia para el control de la rapidez de polimerización y de la rapidez asociada de formación de radicales libres, es el ciclo de polimerización, tiempo-temperatura elegido, --(9)

La característica común de la polimerización en masa es la presencia de un polímero de alto peso molecular en la fase continua. Concentraciones importantes de este polímero, es lo que da lugar a la alta viscosidad, con lo que se tiene un sistema con flujo laminar el cual presenta limitaciones de transferencia de masa y calor.

Dichas limitaciones son atribuidas en primer término a que se tiene un sistema con flujo laminar, como ya mencionamos y segundo a la baja difusividad molecular.

A causa de esta baja difusividad el efecto Gel es muy común en estos procesos. La combinación de la baja difusividad molecular y flujo laminar nos da lugar a tener efectos de segregación en reactores de flujo continuo. --(10), afectando así el peso molecular y la distribución de composición del copolímero.

El poliestireno de alto impacto es el clásico ejemplo de una red semi interpretada, ya que se produce polimerizando un monómero en la presencia de un hule sintético con puntos de mediana dificultad de reacción en su cadena, los cuales sirven como de unión entre las cadenas poliméricas recién formadas y la red polimérica base:

Al poliestireno se le agrega hule de polibutadieno con el fin de aumentar la resistencia al impacto del primero. Como en la mayoría de las mezclas de polímeros el poliestireno y el polibutadieno son incompatibles, por lo que forman dos fases separadas como una dispersión de partículas, donde la fase hule se encuentra en un espacio continuo de poliestireno.

Existen innumerables estudios sobre el mecanismo que sigue el hule para aumentar la resistencia al impacto del poliestireno, Merz ET al - por ejemplo, sugieren que la energía del impacto, manifestada como una grieta propagándose, es absorbida por compresión de las partículas de hule que se encuentran a los costados de la grieta y por ramificación de ésta al encontrarse con una partícula de hule en su camino. Esta absorción de energía depende de la uniformidad con que se encuentren distribuidas las partículas de hule y de la buena adhesión que tengan éstas con la matriz de poliestireno; esta adhesión se ve mejorada con la presencia de cadenas de poliestireno insertadas en el hule, aunque ésta inserción tiende a disminuir la resistencia al impacto del hule, por medio de un incremento en la rigidez de sus partículas.

El tamaño de las partículas de hule es también un aspecto importante sobre la resistencia al impacto aportada, pues el espesor de la grieta que se propaga está relacionado con el tamaño de las partículas de hule que se encuentran en su camino, si son muy pequeñas, no influyen en el progreso y absorción de la grieta, y si son muy grandes, implica una menor cantidad de partículas (considerando la misma cantidad de hule presente), con lo que la probabilidad de la grieta que está propagándose se encuentre con una partícula de hule disminuye.---(6). De aquí se deriva el tamaño óptimo de la partícula de hule, el cual varía entre 0.8 y 3 u de diámetro; donde la limitación superior depende de la apariencia (brillo principalmente) que tenga la superficie del material, y la limitación inferior depende de las características del hule para proporcionar la resistencia al impacto, ya que dependiendo de la configuración estereoespecífica del hule, varía la resistencia al impacto suministradas por partículas de hule de diámetro equivalente.

Las oclusiones de poliestireno dentro de las partículas de hule, aumentan favorablemente el volumen de la fase hule, en un factor que varía de 3 a 8 dependiendo de las características del hule y de las condiciones del proceso utilizado. Wagner y Robeson estudiaron las pérdidas mecánicas obtenidas en muestras de poliestirenos impactos son diferentes concentraciones de hule y diferentes volúmenes de la fase hule, concluyendo que el hule puede ser sustituido hasta en un 22% en volumen de éste valor, las propiedades físicas comienzan a disminuir.

La cantidad de este poliestireno ocluido puede descender si se aumenta la agitación y retrasa la inversión de las fases, además, como la anticipación de la inversión de las fases y el tamaño de las partículas de hule se ven afectados por la intensidad de agitación, se deriva que existe un nivel óptimo del esfuerzo aportado al material para que la inversión de fases se efectúe, y se obtenga de esta forma, un determinado tamaño de las partículas de hule. ----- (7)

Otro aspecto que afecta la dureza del hule y por lo tanto, la magnitud de la resistencia al impacto que puede aportar, es el grado de entrecruzamiento que presenta su red molecular. Wagner y Robeson entrecruzaron progresivamente una muestra de poliestireno impactado conteniendo 6% de hule con azufre, de tal forma que, el Swelling index (el cual es el inverso de la densidad de entrecruzamiento) disminuyó de 12 a 5, la temperatura de transición vítrea del hule aumento de 87°C a 10°C, el módulo a la tensión se incrementó en un 50% y la resistencia al impacto junto con la tensión al cede disminuyeron drásticamente. Keskkula ha generalizado que la temperatura de transición vítrea del hule debe ser inferior a -50°C para obtener una buena resistencia al impacto sobre un amplio margen de temperatura.

El entrecruzamiento en el hule es favorecido por las altas temperaturas ---(8), las cuales generalmente están presentes en las etapas de acabado y de volatilización del proceso de polimerización; por lo que, este proceso debe de estar diseñado de tal forma que, el tiempo de exposición del material a las altas temperaturas éste dentro de los límites -

permisibles para el entrecruzamiento, que por otra parte, es benéfico hasta cierto punto, ya que proporciona mayor rigidez a la red polimérica global.

Con el incremento en la concentración del hule en el polímero, se aumentan propiedades como la resistencia al impacto, la tensión al cede y la elongación del material; sin embargo, se debe tener en mente que la resistencia a la tensión, y el módulo a la tensión disminuirán.

Las características termodinámicas de la polimerización como son el cambio de energía libre (ΔG), el cambio de entropía (ΔS), y el cambio de entalpía (ΔH), son importantes para comprender el efecto de la estructura del monómero sobre la polimerización. Para que ocurra una polimerización bajo determinadas condiciones la energía libre del sistema debe disminuir y la máxima conversión posible a obtener es función de la magnitud de este decremento; más aún el conocimiento del cambio entálpico nos permite mantener la velocidad de polimerización y la longitud promedio de cadena en los niveles deseados, por medio de un control apropiado de las condiciones de proceso. Estas propiedades termodinámicas en la polimerización se refieren solamente a la etapa de propagación, ya que la polimerización consiste de pasos individuales de iniciación y terminación y de un gran número de pasos de propagación.

Los sistemas convencionales de polimerización de estireno tienen una velocidad de polimerización de primer orden con respecto a la concentración de estireno y de medio orden con respecto a la concentración de iniciador.

Sin embargo, con el incremento de la conversión, el medio de reacción se vuelve cada vez más viscoso, con lo cual, se retarda la difusión de las cadenas de polímero, propiciando que la reacción de terminación se ve controlada por esta difusión y que se presente el llamado efecto Gel.

Siempre que la reacción de terminación involucra largos radicales poliméricos, se ve controlada por difusión, aún a bajas conversiones de monómero. La reducción de la movilidad de los radicales poliméricos crea unos efectos muy dramáticos en la velocidad de polimerización y en los pesos moleculares del polímero producido, principalmente a altas conversiones de monómero donde la concentración de polímero causa entrelazamiento de cadenas.

El efecto neto es una gran reducción de la constante de velocidad de terminación de varios ordenes de magnitud, esto resulta en un gran incremento de radicales y una aceleración de la velocidad de polimerización.

El control difusional de las reacciones de terminación debido al entrelazamiento de las cadenas es llamado efecto Gel o efecto Trommsdorff.

Para explicar este fenómeno existen dos teorías:

- a). La terminación entre dos cadenas poliméricas es un proceso de tres pasos:
 - I). Difusión Translacional.- Donde dos cadenas de polímeros se difunden juntas.
 - II). Difusión Segmental.- Cuando las cadenas se acercan lo suficiente se reorientan de tal forma que los extremos reactivos quedan a la distancia necesaria para que la reacción se lleve a cabo.
 - III). La reacción de terminación se efectúa.

Si los pasos de terminación fueran controlados por la difusión segmental, la constante de velocidad de terminación dependería de la longitud de la cadena:

- b). El concepto del entrelazamiento de las cadenas surge arriba de una cierta longitud de cadena, (la llamada longitud crítica de cadena), donde las moléculas de polímero pueden llegar a entrelazarse entre ellas mismas. Es lógico pensar que la velocidad de difusión es mucho más lenta para una molécula entrelazada y que, por lo tanto, pueden existir dos tipos de radicales: los unidos a cadenas entrelazadas y los unidos a cadenas libres.

Como regla general se sabe que la severidad del efecto Gel disminuye junto con la temperatura, y que el efecto gel aumenta la polidispersidad de la distribución de pesos moleculares.

El sistema en la etapa de prepolimerización es de una complejidad tal que involucra la polimerización del estireno en presencia de polibutadieno.

Inicialmente la polimerización es homogénea, sin embargo, a pequeñas conversiones del estireno (1 a 2%), el poliestireno recién formado se precipita formándose un sistema de dos fases, una de poliestireno y otra de polibutadieno, con una distribución equilibrada de estireno entre ellas. Estos dos polímeros son generalmente incompatibles cuando se mezclan sus disoluciones en algún solvente común, debido a sus extremadamente pequeñas entropías de solución.

La figura 1 muestra un diagrama de fases en equilibrio cualitativo para el sistema estireno-poliestireno-polibutadieno.

La reacción está descrita por el vector abcd. En el punto a, la conversión es cero y el sistema es una mezcla homogénea de polibutadieno en estireno.

Conforme se comienza a formar el poliestireno, la mezcla se aproxima al límite de fases en el punto b, en el cual se tiene una mezcla saturada de poliestireno y polibutadieno en estireno.

Conforme la polimerización continúa, se efectúa una separación de fases es rica en poliestireno y la otra rica en polibutadieno. La fase hule hasta este punto ha sido la fase continua y la fase dispersa ha sido el poliestireno; la polimerización continúa en ambas fases después de su separación, mostrando un desmesurado crecimiento de la fase poliestireno con respecto al de la fase hule, que solo puede aumentar debido al crecimiento de las cadenas de poliestireno ocluido en el polibutadieno y a las cadenas de poliestireno que se insertan en las cadenas de hule.

Cuando el cociente de los volúmenes de las fases se aproxima a la unidad, se efectúa una progresiva inversión de las fases (punto c), donde la fase hule se convierte en la fase dispersa y la fase poliestireno en la continua, esto ocurre entre un 15 y un 20% de conversión (dependiendo del tipo de hule presente). En el punto d, la conversión es del 100%, el producto final presenta partículas de hule con 1 a 10 micras de diámetro dispersas en la matriz de poliestireno, y el volumen de la fase hule incrementado aproximadamente 4 veces el volumen original debido a la cantidad de poliestireno ocluido e insertado en ella.

Durante la prepolimerización parte del monómero de estireno es insertado en el hule. Esta inserción tiene un profundo efecto, no sólo sobre las propiedades del producto final, sino también sobre las características de la mezcla de reacción. El copolímero insertado se encuentra localizado en la interfase entre las fases poliestireno y hule, actuando como un agente emulsificante para formar una emulsión tipo aceite en aceite de una estabilidad tan alta, que sólo puede ser coagulada por ultracentrifugación; en cambio, las mezclas mecánicas de poliestireno y polibutadieno sin copolímero insertado son mucho menos estables. La formación de inserciones de poliestireno sobre las cadenas de polibutadieno, logran hacer al hule más eficiente como agente reforzante, para obtener una mucho mayor resistencia al impacto que la que se obtiene con mezclas mecánicas de ambos homopolímeros.

La polimerización de extremos muertos es un término para indicar una polimerización limitada por el iniciador. El término fue propuesto por Tobolsksky, al estar estudiando la polimerización de estireno a bajas temperaturas con diferentes tipos de iniciadores. No obstante Tobolsky y colaboradores despreciaron la presencia del efecto Gel, la iniciación térmica y, más importante aún, sus experimentos fueron realizado abajo de la temperatura de transición vitrea del poliestireno; con lo cual, no es de extrañarse que ellos hayan confundido los efectos. Ellos obtuvieron una solución analítica para la expresión de velocidad al despreciar el efecto Gel y la polimerización térmica, sin embargo, tomaron en cuenta la disminución volumétrica conforme avanza la conversión. Ellos propusieron este esquema como un medio para predecir la eficiencia (f) y los datos cinéticos (k_p) para un iniciador dado, si la conversión límite y el radio $(k_p/k_t)^{1/2}$ son conocidos para un cierto monómero. O'Driscoll y White mostraron que si se toma en cuenta la polimerización térmica, el esquema de Tobolsky no puede ser usado; sin embargo, no pudieron demostrar lo mismo con el efecto Gel.

Tadmor y Biesenberger intentaron obtener una expresión general, llegando a obtener una, en la cual la polimerización de extremos muertos y la polimerización térmica son mutuamente exclusivas.

Más recientemente, Biesenberger y colaboradores, han sugerido que en un disparo de reacción, la polimerización por extremos muertos siempre está presente.

C A P I T U L O I V
D E S A R R O L L O E X P E R I M E N T A L

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV. 1 DESCRIPCION DEL PROCESO.

Como ya se dijo el terpolímero Estireno-Acrilonitrilo-Butadieno, se obtiene vía un proceso denominado de masa-suspensión. Esto es, se requiere de tres etapas donde se llevan a cabo: la disolución del hule, la prepolimerización en masa del copolímero hasta una conversión del 35% y la polimerización en suspensión del producto final. En este trabajo las tres etapas se llevan a cabo en forma sucesiva en un solo reactor, acondicionándolo según sea el caso específico.

A continuación se da una descripción de las principales acciones a seguir para poder llevar a cabo las tres etapas características del proceso.

DISOLUCION DEL ELASTOMERO EN LA MEZCLA DE MONOMEROS DE ESTIRENO Y ACRILONITRILO.

- 1.- Iniciar la preparación de los agentes de suspensión que se usarán en la etapa de polimerización, de acuerdo con el procedimiento dado en la sección IV. 3.
- 2.- De la cantidad total de estireno, apartar 750 grs. para la adición y disolución de los iniciadores y del terpinoleno.
- 3.- Disolver en el estireno, la cantidad de BHT indicada en la formulación.
- 4.- Cargar al reactor con el agitador funcionando a 80 RPM, el estireno con el BHT disuelto.
- 5.- Cargar la cantidad de hule granulado, indicado en la formulación adicionando este en 4 partes, una al inicio y las tres siguientes cada 45 minutos.
- 6.- Cargar el acrilonitrilo indicado en la formulación.
- 7.- Cerrar el reactor y purgar con nitrógeno, presionando a 50 lbs. y depresionando a 2 ó 3 lbs.
- 8.- Iniciar el calentamiento del reactor a 80°C.
- 9.- Al llegar a 80°C anotar en la hoja de control $t = 0$ de disolución (tiempo cero de disolución).

10.- Mantener esta temperatura por espacio de tres horas.

11.- Cumplidas las tres horas de disolución, tomar una muestra de esta disolución (empleando el equipo de seguridad para el manejo de acrilonitrilo), y recibirla en un frasco de vidrio debidamente identificado, - para su análisis posterior.

ETAPA DE PREPOLIMERIZACION

En esta etapa se efectúa la polimerización en masa del copolímero - acrilonitrilo-estireno, siendo esta parte del proceso la que determina la morfología del polímero, lo cual fija la mayor parte de los parámetros de calidad del producto final.

1.- Transcurrido el tiempo de disolución (3 hrs.) incrementar la temperatura de la carga a 96-97°C y ajustar la agitación del reactor a 140 - RPM.

2.- Al llegar la temperatura de la carga a 85°C adicionar al reactor y disueltos en 150 grs. de estireno, las cantidades indicadas en la formu lación, de los iniciadores trigonox B y trigonox FC50.

3.- Al llegar la temperatura de la carga a 96°C, registrar tiempo ce-ro de prepolimerización (t=0 de prepolimerización).

4.- Mantener esta temperatura de reacción por espacio de 4 hrs.

5.- Transcurridos 10 minutos de t=0 de prepolimerización, adicionar al reactor por el calabazo de aditivos y disuelto en 150 grs. de estireno 20 grs. de terpinoleno.

6.- Transcurridos 70 min. de t=0 de prepolimerización, adicionar al reactor por el calabazo de aditivos y disuelto en 150 grs. de estireno - nuevamente 20 grs. de terpinoleno.

7.- Transcurridos 130 min. de t=0 de prepolimerización, adicionar al reactor por el calabazo de aditivos y disuelto en 150 grs. de estireno, - 35 grs. de terpinoleno.

8.- Y finalmente transcurridos 205 min. de t=0 de prepolimerización, - adicionar al reactor por el calabazo de aditivos, y disueltos en 150 grs. de estireno, 14 grs. de terpinoleno.

9.- Completar el tiempo de reacción a 4 hrs. a partir de $t=0$ de prepolimerización.

10.- Durante la reacción de prepolimerización y antes de cumplidas las 4 hrs. de reacción, precalentar la cantidad de agua DI indicada en la formulación, la cual será adicionada en la etapa siguiente, esto es, en la etapa de polimerización en suspensión a 85°C.

ETAPA DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION

En esta etapa se lleva a cabo la polimerización en suspensión del copolímero de ABS.

A continuación se da a conocer una descripción de las principales acciones a seguir para llevar a cabo dicha etapa.

1.- Cumplido el tiempo de reacción de prepolimerización, adicionar el agua DI, previamente calentada a 85°C.

2.- Inmediatamente después llevar la carga a 125°C y ajustar la agitación del reactor a 180 RPM.

3.- Transcurridos 5 min. adicionar los agentes de suspensión previamente preparados de acuerdo con lo descrito en la sección IV.3, verificar que entren al reactor.

4.- Al llegar a 125°C, registrar tiempo cero de suspensión ($t=0$ de suspensión).

5.- Mantener esta temperatura por espacio de 5 min.

6.- Transcurridos los 5 min. a 125°C iniciar el calentamiento de la carga 145°C de tal manera que se llegue a esta temperatura en un lapso de tiempo de 80 minutos.

7.- 15 minutos después de iniciado el calentamiento a 145°C, iniciar la dosificación de 500 grs. de estireno II.

8.- Dosificar por espacio de 60 min.

9.- Al llegar a 145°C mantener dicha temperatura por espacio de 45 min.

10.- Transcurridos los 45 min. a 145°C, iniciar el enfriamiento de la carga a 30°C.

11.- Cuando la carga llegue a 60°C, abrir el reactor y adicionar 25 grs. de sosa.

12.- Adicionar el antiespumante.

13.- Continuar con el enfriamiento de la carga a 30°C.

14.- A 30°C, descargar la perla, lavarla y dejarla escurrir, para posteriormente guardarla en una bolsa de plástico debidamente identificada.

15.- Poner a secar la perla en un secador de charolas, para poder llevar a cabo su caracterización tanto sola (como perla) como polibend (mezclada en extrusión).

IV.2 DETALLES DEL PROCESO

ETAPA DE DISOLUCION

Se presiona con nitrógeno con el fin de eliminar el oxígeno remanente - en el reactor. Por otro lado la adición del hule al reactor se lleva a cabo en 4 partes, para evitar que haya aglomeraciones y no se disuelva adecuadamente.

ETAPA DE PREPOLIMERIZACION

Durante la etapa de prepolimerización, la reacción se efectúa en masa, teniendo al principio una solución de hule disuelta en estireno-acrilonitrilo, la cual se va calentando hasta alcanzar una temperatura predeterminada, donde se agrega el catalizador (iniciadores) y se comienza a dosificar el agente de transferencia de cadena (reguladores de peso molecular), a este momento se le denomina $t=0$ y es el punto donde se comienza a contar el tiempo del proceso de prepolimerización.

Durante el calentamiento hacia la temperatura de prepolimerización la temperatura de la chaqueta del reactor no debe exceder o ser mayor de 120°C esto es debido a que el material presenta una viscosidad tal que aumenta exponencialmente y esto hace que se comporte como un fluido newtoniano con una velocidad en la zona próxima a la pared menor que en el centro, esto ocasiona que el material en la pared esté expuesto a mayores temperaturas durante más tiempo que el resto de la solución provocando que el polibutadieno se entrecruce excesivamente consigo mismo o con las cadenas de poliestireno insertado y se formen las zonas no elásticas denominadas puntos duros.

ETAPA DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION

Durante esta etapa la agitación es un factor de especial importancia, ya que provoca el rompimiento mecánico de la melaza y favorece el que los agentes de suspensión la cubran inmediatamente formando las perlas y evitando así que se vuelvan a aglomerar.

Al concluir el agotamiento de la carga se alimenta al reactor el antiespumante, para evitar la formación de espuma originada por la disminución de la presión durante el enfriamiento.

La finalidad de agregar sosa es para obtener el PH necesario para precipitar a los agentes de suspensión y facilitar su separación durante el lavado de la perla.

IV. 3 PREPARACION DE SOLUCIONES

AGENTE DE SUSPENSION No. 1 (AS-1)

La función de esta solución (AS-1) es romper la melaza formada en la prepolimerización, en pequeñas gotas donde esa melaza seguirá reaccionando, además de estabilizar la suspensión principalmente a altas temperaturas.

Los agentes de suspensión (tomar D, Airvol 523 y PDR14) se agregan lentamente al recipiente donde se prepara el AS-1, es importante que así sea, ya que son poco solubles en agua y tienden a formar grumos, que no se disuelven ni aumentando la agitación.

La temperatura óptima de disolución de estos agentes es 80°C porque la solubilidad del PDR 14 en agua tiende a aumentar con el aumento de temperatura hasta un máximo de 80°C, en este punto la solubilidad comienza a disminuir con el aumento de temperatura hasta un máximo de 80°C, en este punto la solubilidad comienza a disminuir con el aumento de temperatura, además de favorecer o acelerar la disolución los agentes de suspensión que componen el AS-1.

A manera de ejemplo, se reportan las cantidades utilizadas para preparar y tratar la muestra de AS-1.

1.- Cargar en un vaso de precipitados de 2 lts. la cantidad de agua - DI especificada en la formulación y poner a calentar a 80°C en una parrilla de calentamiento.

2.- Arrancar el agitador a 100 RPM.

3.- Verificar el peso del agente de suspensión PDR-14 en una balanza-analítica y cargarlo muy lentamente al vaso de precipitado (pp) de 2 lts. con el objeto de evitar la formación de grumos.

4.- Una vez disuelto el PDR-14, verificar el peso del agente de suspensión Airvol 523, y cargarlo muy lentamente al vaso de pp para con esto evitar la formación de grumo.

5.- Una vez disuelto en Airvol 523, verificar el peso del agente de suspensión tomar D en una balanza analítica y agregarlo muy lentamente al vaso de pp para no formar grumo.

6.- Mantener la agitación por espacio de 2 hrs. a 80°C y observar si se forman grumos en el seno de la solución, de ser así desechar esta solución y preparar una nueva solución de agente de suspensión uno.

AGENTE DE SUSPENSION No. 2

La función de estas sales es actuar sinérgicamente con el AS-1 para romper la melaza generada o proveniente de la etapa de prepolimerización, disminuyendo así la solubilidad del PDR-14 en el agua y forzándolo por este modo a concentrarse en el interfase monómero-agua, con lo que estabiliza la suspensión.

A continuación se enlistan las acciones a seguir para llevar a cabo la preparación del agente de suspensión 2, el cual está constituido por: Sulfato de Sodio, Nitrito de Sodio y agua DI.

1.- Cargar en un vaso de precipitados la cantidad de agua DI especificada en la formulación, y poner a calentar en una parrilla de calentamiento a 80°C.

2.- Arrancar el agitador a 100 RPM.

3.- Checar la temperatura constantemente mediante un termómetro de mercurio, con la finalidad de mantener la temperatura a 80°C, esto aplica también para el agente de suspensión 1.

4.- Verificar el peso de sulfato de sodio en una balanza analítica y agregarlo al vaso de pp con el agua DI para su disolución.

5.- Una vez disuelto el sulfato de sodio, verificar el peso de nitrito de sodio en una balanza analítica y agregarlo al vaso de pp para su disolución.

6.- Mantener la agitación y la temperatura a 80°C y observar la disolución completa de las sales, de no ser así y transcurridas 2 hrs., desechar esta solución, y preparar una nueva solución de agente de suspensión 2.

IV. 4 PROCEDIMIENTO ESTANDAR DE ANALISIS CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS ABS.

En esta sección se da una descripción de los parámetros que se utilizan para calificar un terpolímero de ABS, esto es los procedimientos de análisis para poder llevar a cabo su caracterización.

IMPACTO IZOD.

El objetivo de esta prueba es la determinación de la resistencia al impacto izod de material termoplástico a 23°C, esta prueba consiste en romper una barra ranurada con el golpe de un péndulo al caer. Esta barra debe de estar previamente acondicionada, recortada y ranurada para que los resultados sean válidos.

Para esta prueba se necesitan un mínimo de 6 especímenes.

La resistencia al impacto será la relación de la cantidad de energía requerida para romper el espécimen sobre el largo de la ranura en el mismo.

I. Descripción del equipo .

- 1.- Impactómetro Wiedemann, máquina de impacto del tipo péndulo.
- 2.- Impactómetro Tinius-Olsen 6b, también del tipo péndulo.
- 3.- Ranuradora, para el ranurado de las barras; se cuenta con 2 de ellas.
- 4.- Micrómetro para medir largo y ancho de la ranura, cada ranuradora - tiene uno, con subdivisiones de 0.001 pulgadas.

II. Especímenes de prueba.

Dimensiones.- Deben ser 6 barras. 3 del lado del punto de inyección y 3 del lado opuesto.

Para obtener los especímenes de prueba.

- 1.- Se enfrían los especímenes después de inyectados por lo men. 15 - minutos en el medio ambiente.
- 2.- Se cortan por la mitad para tener barras de 2.5 pulgadas de largo - y se les rebaja el punto de inyección con una navaja de molinero (usando -

cuantes de neopreno si es necesario); se acondicionan en agua entre 20 y 30° C por lo menos 30 minutos, se secan.

3.- Se ranuran con la máquina ranuradora, colocando las barras en el soporte y pasándolas lentamente bajo la cuchilla.

4.- Mida el ancho de la barra en la ranura con el micrómetro, si no cumplen con 0.4 mas menos 0.002 pulgadas son desechadas.

5.- Mida el largo de la ranura y anote el promedio de éstas, se identifica como G.

6.- Las barras ya recortadas y ranuradas se acondicionan otros treinta-min. en agua y se secan perfectamente.

III. Métodos .

a). Impactómetro Wiedenann.

1.- Factor de corrección, éste se obtiene antes y después de efectuada la prueba.

1.1. Ajustar el indicador a 2lb-ft.

Nota: en esta parte colocado el espécimen

1.2. Quitar la traba y accionar el disparador para que el péndulo caiga libremente.

1.3. Anotar esta lectura como A y volver a sujetar el péndulo sin mover el indicador.

1.4. Soltar el péndulo con el disparador, el indicador se moverá (no anotar esta lectura). Volver a colocar el péndulo sin mover el indicador y soltarlo anotando la lectura como B.

1.5. En la gráfica de factores de corrección, se unen con una línea-recta los respectivos valores de A y B (las escalas D y E no se utilizan).

1.6. En la escala C se toma el promedio de las lecturas de los especímenes y utilizando la recta anterior se lee en la escala A el factor de corrección, anotándolo como F. Este valor se utiliza en los cálculos.

2.- Desarrollo de la prueba.

- 2.1. Sujetar el péndulo con el gancho sujetador y coloque la traba del disparador.

Nota: El indicador se coloca a 2 lb-ft.

- 2.2. Coloque el espécimen con el extremo recortado hacia arriba y la ranura de frente a la trayectoria del péndulo, apretando el tornillo a 5 lb.

- 2.3. Quitar la traba y soltar el péndulo con el disparador, anotar la lectura.

Nota: Las lecturas deben de estar dentro del 80% inferior de la escala o sea, menos de 1.6 lb-ft.

- 2.4. Repetir desde 2.1 hasta obtener 6 resultados.

Nota: Tres de ellos del extremo de punto de inyección y 3 del extremo contrario.

b). Impactómetro Tinius-Olsen.

1.- Calibración.

- 1.1. Girar la parte interna del indicador al contrario de las manecillas del reloj suavemente hasta tope.

- 1.2. Dejar el péndulo libremente accionando el disparador y volver a sujetarlo.

- 1.3. La parte inferior del indicador se ha movido en la dirección de las manecillas del reloj, se alinean las marcas de los indicadores manipulando sólo la parte externa tratando de no tocar la varilla ni la parte del indicador, únicamente la circunferencia externa.

- 1.4. Si el indicador marca el cero en la escala, el aparato está calibrado y se puede empezar la prueba.

- 1.5. Si el indicador no marca cero en la escala, girar suavemente con una llave española 7/16" la tuerca que aprieta el eje del péndulo hacia el lado que se necesite y repetir la misma operación desde el punto 1.1. hasta que se logre el punto 1.4.

2.- Desarrollo de la prueba.

- 2.1. Colocar el indicador interior hasta el tope del lado izquierdo
- 2.2. Seleccionar la escala dependiendo del tipo de material que se pruebe y colocar las pesas correspondiente.
- 2.3. Sujetar el péndulo con el gancho sujetador.
- 2.4. Se coloca el espécimen con el extremo recortado hacia arriba y la ranura de frente a la trayectoria del péndulo y se aprieta firme--mente.
- 2.5. Soltar el péndulo con el disparador.
- 2.6. Alinear la parte exterior del indicador con la interior por medio--de las dos marcas.
- 2.7. Hacer la lectura correspondiente y anotar los resultados.
- 2.8 Repetir desde el punto 2.1. hasta obtener 6 resultados (3 de ellos--del extremo del punto de inyección y 3 del extremo opuesto).

IV. Cálculos.

a). Impactómetro Wiedmann:

1.- Tomar el promedio de las 6 lecturas e identificarlo como R.

2.- Resistencia al impacto izod.

2.1. Capacidad del impacto 2 lb-ft (sin pesas).

$$\text{Impacto Izod lb-ft/pulg} = R-F/G$$

Donde: R es el promedio de las lecturas en lb-ft

F es el factor de corrección lb-ft.

G es el largo promedio de la ranura en la barra.

Usando pesas se tiene:

Con las de 4 lbs. -ft I.I. = $2R-F/G$

Con las de 8 lbs. -ft I.I. = $4R-F/G$

Con las de 16lbs-ft I.I. = $8R-F/G$

b) Impactómetro Tinius Olsen:

1.- Hacer el promedio aritmético de las 6 lecturas (R).

2.- Obtener la resistencia al impacto izod de la siguiente ecuación:

$$\text{Impacto Izod (lb-ft/pulg)} = \frac{\text{Promedio aritmético de lecturas (lb.pulg)}}{(12\text{pulg/ft}) \times (\text{largo de la ranura pulg})}$$

O sea:

$$\text{Impacto Izod} = R/12 \times G$$

V. Método para impacto izod sin ranura.

Cuando se solicite el impacto sin ranura, el único cambio es que la posición de la barra en las mordazas del aparato será con la ranura colocada al lado opuesto del golpe. Acondicionamiento, mediciones y cálculos serán iguales al impacto con ranura.

PREPARACION DE PUNTOS DUROS.

1. Seguridad.

1.1. Al operar los frascos mezcladores, la extrusora de 1-1/2", use el siguiente equipo de seguridad personal.

- a). Lentes de seguridad
- b). Ropa de trabajo
- c). Zapatos de seguridad

2. Objetivo y Resumen de la Prueba.

- 2.1. El objetivo de este procedimiento es mostrar como se preparan en el laboratorio con los diferentes polímeros de estireno.
- 2.2. El procedimiento consiste en mezclar los materiales en los frascos mezcladores, extruir (de acuerdo con la formulación dada en la tabla 8), ya peletizado obtener tiras en la misma extrusora para ver los puntos duros.

3. Descripción del Equipo.

- 3.1. Extrusora de 1-1/2"
- 3.2. Navaja de molinero

4. Reactivos.

- 4.1. Muestra problema (terpolímero de ABS).
- 4.2. Estereato de Zinc
- 4.3. Ionol

5. Procedimiento.

- 5.1. Purgar la extrusora con estereato de magnesio, hasta que el extrudado salga completamente libre de impurezas.
- 5.2. El material obtenido de la extrusora (pelet), vuélvase a extruir cambiando el dado de tres orificios por el de cinta, usando las siguientes condiciones.
- 5.3. Primera zona ----- 250°C
Segunda zona ----- 250°C
Dado ----- 240°C
RPM ----- 50

Sin agua en el gusano

Temperatura de la tina, ambiente.

Medio de enfriamiento de las tiras, aire.

5.4. Finalmente obtener 15 cintas de 15 cms. de largo y 1.5-1.6 cms.- de ancho.

5.5. Entregarlas al laboratorio de plásticos para su calificación final.

5.6. La evaluación o calificación final de las cintas se lleva a cabo; contando manualmente los puntos que tiene la cinta por ambos lados, la suma de estos valores nos da el valor de puntos duros de cada cinta.

Para posteriormente, el promedio aritmético de todas las cintas nos da el valor global de puntos duros de nuestra muestra problema. (terpolímero de ABS).

DETERMINACION DE VISCOSIDAD EN SOLUCION MEK.

1. Seguridad.

- 1.1. Use el equipo de seguridad personal normal de laboratorio: ropa de trabajo, lentes y zapatos de seguridad.
- 1.2. Tenga precaución con el manejo de los solventes, si le caen en la piel, lave la parte afectada con abundante agua.
- 1.3. Evite inhalaciones prolongadas de los vapores de los solventes.
- 1.4. Mantenga los solventes alejados de fuentes de calor, flama abierta o chispas.

2. Objetivo y Resumen del Análisis

- 2.1. El objetivo de este análisis es determinar la viscosidad en solución de materiales de poliestireno con una solución de Metil Etil-Cetona (MEK) de 2 g/l, por medio de la pipeta Fenske.

3 Descripción del equipo.

- 3.1. Pipeta Kenske No. 50 .
- 3.2. Balanza analítica con precisión de 0.0001 grs.
- 3.3. Cronómetro con división de 0.1 seg.
- 3.4. Agitador de Wrfist action.
- 3.5. Baño de agua con temperatura constante, (25 más menos 0.1°C).
- 3.6. Bureta de 50 ml.
- 3.7. Frascos de 4 onzas (120 ml) de boca ancha con tapa roscada.
- 3.8. Equipo normal de laboratorio

4. Reactivos necesarios.

- 4.1. MEK, grado reactivo
- 4.2. Acetona para el lavado de la pipeta.

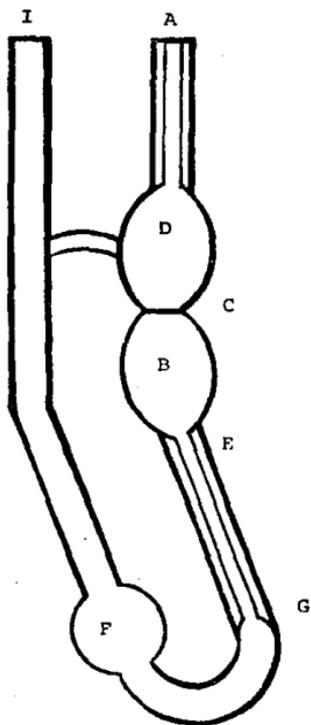
5. Método.

- 5.1. En una charola previamente tarada, pese con exactitud de 0.1 mgr. entre 80 y 90 mgrs. de muestra problema.
- 5.2. Transfiera la muestra a un frasco de boca ancha, anotando en el frasco la cantidad exacta que pesó en 5.1.
- 5.3. Divida el peso de la muestra entre dos.
- 5.4. Mida en ml., (con la bureta), la cantidad de MEK del valor obtenido en 5.3, y este volumen vacíelo al frasco de la muestra.
- 5.5. Tape el frasco, colocando una hoja de papel aluminio en la parte interna de la tapa, para evitar que el solvente actúe sobre está ocasionando errores en los resultados.
- 5.6. Coloque el frasco en agitador Wrist action y dejélo agitar hasta completa disolución.
- 5.7. Tome una pipeta Fenske, revísela cuidadosamente. No debe presentar polvo, pelusa, partículas extrañas, humedad, etc. Además el capilar debe de estar completamente libre de toda clase de obstrucciones, (ver figura anexa para localizar sus partes).
- 5.8. Coloque, como filtro, un algodón en el extremo "A" de la pipeta, procurando que quede bien ajustado en el diámetro interior, para evitar que pase material sin filtrar o suelte pelusa.
- 5.9. Invierta la pipeta e introduciendo el extremo "A" con el filtro dentro del frasco de la solución: succione la solución a través de la pipeta hasta paroximadamente 5 mm. arriba del final del capilar (5 mm arriba de la marca "G"), esta succión se efectúa con la manguera, de la bomba de vacío, colocada al extremo "I" de la pipeta.
Nota: Regule la aplicación de vacío, pues pueden formarse burbujas si éstas se forman repita desde 5.7, con una pipeta seca.
- 5.10. Tapando el extremo "I" con un dedo, ajuste el nivel de la solución hasta la marca "G", saque la pipeta del frasco con cuidado e inviertala a su posición original, quitando el filtro.

- 5.11. Revise cuidadosamente la solución dentro de la pipeta viéndola a contra luz, la existencia de impurezas, pelusa o partículas extrañas hace necesario repetir desde 5.7.
- 5.12. Ponga el agua del baño a temperatura constante de 25°C más menos-0.1°C, coloque la pipeta con la solución dentro del agua, sujetándola con las pinzas de tal manera que el bulbo "B" quede abajo - del nivel del agua del baño y la pipeta en posición vertical.
- 5.13. Deje que la solución en la pipeta se estabilice, a 25°C durante - 15 minutos.
- 5.14. Succione la solución, con la manguera de vacío, por el extremo - "A" de la pipeta, hasta que la solución este aproximadamente 5 mm- arriba de la marca "C". Evite la formación de burbujas regulando- la aplicación de vacío.
Si estas se forman, elimínelas pasando varias veces la solución - del bulbo "B" al "F".
- 5.15. Deje de aplicar el vacío y permita que la solución fluya libremen- te a través del capilar de la pipeta. Con el cronómetro, tome el- tiempo en segundos, en que el nivel superior de la solución pasa- de la marca "C" a la "E".
(La exactitud del tiempo no debe ser mayor de 0.2 seg.)
- 5.16. Repita desde 5.14 hasta que se obtengan tres resultados, en la que la diferencia, entre ellos, no sea mayor de 0.2 seg.
Anote el promedio de los tres tiempos. Este será el valor de T_s , (tiempo de la solución) y debe expresarse en segundos.
- 5.17. Efectúe las operaciones indicadas desde 5.7 hasta 5.16, sólo que- en vez de usar la solución, utilice MEK (metil-til-cetona) única- mente. Este será el valor de T_r (tiempo de referencia), deberá ex- presarse también en segundos.

$$V_{MEK} = (T_s) \frac{(VR)}{T_r}$$

Figura No. 1



PIPETA FENEKE

DETERMINACION DE MANOMERO RESIDUAL DE ESTIRENO.

I. Seguridad.

- 1.- Para manejar el clorofórm, el benceno, el monómero de estireno, la MEK y el metanol deben de usarse guantes de hule de adherencia.
- 2.- El monómero de estireno y el metanol son muy tóxicos. En caso de salpicaduras sobre la piel, deben lavarse con agua y jabón en forma abundante. Si hay salpicaduras sobre el equipo, deben lavarse con grandes cantidades de agua.
- 3.- El clorofórm, la MEK, el benceno y el metanol deben mantenerse alejados de fuentes de calor y flama abierta, pues son extremadamente-inflamables.

II. Objetivo y Resumen del análisis.

Determinación de monómero de estireno. Debido a la diferente absorción de luz de monómero de estireno y el polímero a 292 μ , es posible medir el monómero residual que existe en el polímero. Como las impurezas que contiene el polímero influyen en esta medición, se hacen lecturas a 287.5 y 296.5 μ para poder obtener así la absorción que tienen las impurezas. En estos valores se corrige la lectura a 292 μ , obteniendo la absorbancia real debida al monómero. Con una curva de calibración preparada previamente, se encontrará directamente por medio de absorbancia real, el porcentaje de monómero de estireno contenido en el polímero.

III. Descripción del equipo.

- 1.- Espectrofotómetro Perkin-Elmer para mediciones de transmitancia, absorbancia o concentración en el rango de 190 a 850 μ , con barrido automático de longitud de onda.

- 2.- Registrador Hitachi con 8 rangos de ordenada, 6 velocidades de carta y barrido del espectro sincronizado con el espectrofotómetro.
- 3.- Celdas de silice de 10 mm de paso óptico.
- 4.- Agitador magnético
- 5.- Agitador de Wrist action
- 6.- Estufa de circulación forzada de aire.
- 7.- Equipo estandar de laboratorio.

IV. Reactivos necesarios.

- 1.- Cloroformo
- 2.- Benceno
- 3.- Metil-Etil-Cetona
- 4.- Metanol anhidro
- 5.- Solución "A" de monómero de estireno: pese 1.00 gr. de monómero de estireno en matraz aforado de 100 ml. y disuelva con cloroformo o benceno, según sea el solvente que se va a usar en la preparación de la curva de calibración.

V. Método.

- 1.- Preparación de polímero purificado.
 - 1.1. En un matraz de 500 ml, ponga 250 ml de MEK y 10 grs. de polímero.
 - 1.2. Coloque el matraz en un agitador de wrist action y agítelo - hasta completa disolución del polímero. En caso de que no se disuelva completamente, deje que la solución del polímero se agite durante 8 hrs. y continúe desde 1.3.

- 1.3. Una vez que se ha disuelto el polímero o agitado 8 hrs., ponga la solución en un embudo de separación. Haga gotear lentamente esta solución en 500 ml de metanol ahidro, el cual debe de estar agitado agitado magnéticamente.
Así se precipitará.
- 1.4. Una vez que se ha agotado toda la solución del embudo de separación, proceda a filtrar el precipitado que se obtuvo, en el filtro buchner con papel Whatman No. 40. Lave después el precipitado 2 ó 3 veces con metanol.
- 1.5. Pase el precipitado a una hoja de papel aluminio, extendiéndolo perfectamente. Pongalo dentro de la estufa de circulación de aire a 70°C durante media hora, removiendo ocasionalmente el polímero para evitar que se adhiera al papel aluminio.
- 1.6. Ya una vez seco el precipitado, disuelva en 200 ml de MEK. Ya disuelto, agregue 300 ml de MEK y homogenice. Si se nota que el polímero no disuelve en los primeros 200 ml iniciales de MEK después de 2 hrs. de agitación, agregue 150 ml más del solvente y agite durante 8 hrs.
Después de este tiempo agregue otros 150 ml de mek y homogenice.
- 1.7. Esta solución se coloca en un embudo de separación y se gotea lentamente en 1 lt. de metanol ahidro. Este goteo debe ser lento para evitar que se aglomere el polímero que se esta precipitando. El metanol debe estarse agitando magnéticamente.
- 1.8. Una vez que se ha agotado la solución del embudo de separación, proceda a filtrar el precipitado de la misma forma que en 1.4.
- 1.9. Pase después el precipitado a una hoja de papel aluminio, extendiéndolo perfectamente.
- 1.10. Póngalo en la estufa con circulación de aire a 50°C durante 20 min. Después de este tiempo, remuevalo con una espátula limpia, y pongalo en la estufa de nuevo, pero ahora 15 min. a 70°C Pasado este tiempo, pulveríceilo lo mejor posible con una espátula y vuelvalo a meter a la estufa 20 min a 70°C, removiéndolo ocasionalmente para evitar que se pegue.

Después de este tiempo saquelo y coloquelo en un recipiente seco - dentro de un desecador.

El polímero así obtenido debe de estar en forma de polvo. En caso de estar en forma de masa sólida, repita de 1.6 a 1.10, hasta obtenerlo en forma de polvo.

2.- Preparación de la curva de calibración:

2.1. Polímero modificado con hule.

2.1.1. En cuatro matraces volumétricos de 100 ml ponga las - cantidades de polímero purificado y solución "B" de - acuerdo a la tabla siguiente:

Estandar	Grs. de polímero	ml. de solución "B"	Número
1 (blanco)	0.5000	-----	----
2	0.4980	2.0	0.4
3	0.4960	4.0	0.8
4	0.4960	6.0	1.2
	0.4940		

2.1.2. Agregue 60 ml aproximadamente de benceno en cada matraz. Tápelo perfectamente y pongalos en un agitador-wrist action durante unas 14 hrs.

2.1.3. Una vez transcurrido este tiempo, afores a 100 ml con benceno, homogenizando el contenido de cada matraz. Si la solución de los matraces esta turbia, filtre a través de papel whitman No. 40.

2.1.4. Encienda y calibre el aparato (ajuste de 0%T y 100%T)

2.1.5. Ponga los controles del aparato en la forma siguiente:

Control	Posición
Slit (P)	1.5 nm
Response (S)	MED
Lamp (O)	UV (hacia adentro)
Scan speed (V) aparato	30 nm/minuto
Scan speed (II) registrador	30 nm/minuto
Wavelength (K)	281.5 nm/minuto

2.1.6. Calibre a 0% T.

2.1.7. Ponga una celda con benceno en el receptáculo para la referencia y el matraz número 1 (blanco) en el de la muestra.

Nota: Al llenar cada celda, previamente enjuáguela un mínimo de 2 veces con la misma solución y una vez llena - limpie perfectamente las paredes exteriores con solvente.

2.1.8. Calibre a 100% T.

2.1.9. Ponga el switch scan (w) en la posición on, el selector holonometric range en 100% T y el control de longitud de onda (k) en 300 nm.

2.1.10. Saque la celda del blanco, vacíela y llénela después con el estandar No. 2.

2.1.11. Ponga el switch Mode 1 del registrador en la posición scan y permita que el control de longitud de onda avance unas 20 unidades, asegurándose que el barrido inicie en una raya vertical de la carta.

2.1.12. Repita el paso anterior con los estandares 3 y 4 y obtenga las gráficas correspondientes, utilizando siempre la misma celda que para el estandar número 1.

- 2.1.13. Obtenga de la gráfica los valores de % T a 287, 291.5 y 296 nm (tome en cuenta que la plumilla en el sentido de 100 % T hacia 0 % T, que el inicio del barrido fué en 300 nm y termino en \pm 280 nm, y que cada centímetro de carta corresponde a 10 unidades de longitud de onda).
- 2.1.14. Con la transmitancia a 291.5 nm, obtenga la absorbancia correspondiente de la tabla de absorbancia contra transmitancia.
- 2.1.15. Saque el promedio de las transmitancias a 287 y 296 nm y determine la absorbancia de este promedio (A_m).
- 2.1.16. Determine la absorbancia debida al monómero (A), restando (A_m) a la absorbancia a 291.5 nm:

$$A = A_{291.5} - A_m$$

- 2.1.17. Finalmente grafique A (Abcisas) contra % de monómero residual (ordenadas).

3.- Procedimiento de la muestra:

- 3.1. Pese en balanza analítica 0.5 grs. de polímero, vacie en un matraz volumétrico de 100 ml.
- 3.2. Agreguele 60 ml. de benceno. Tápelo perfectamente y colóquelo en un agitador wrist action. Agite hasta completa disolución de la muestra.
- 3.3. Una vez disuelto el polímero, proceda a aforar con benceno a 100 ml, homogenizando el contenido del matraz. Encienda el aparato y calibrelo.
- 3.4. Vierta la solución de muestra a una celda del espectrofotómetro, enjuagando previamente la celda unas cuatro o cinco veces con la misma solución. Limpie perfectamente las paredes de la celda con solvente y colóquela en el receptáculo para la muestra.

- 3.5. Siga el procedimiento desde 2.1.5. hasta 2.1.9 poniendo en la - referencia una celda con benceno.
- 3.6. Haga un barrido de longitud de onda desde 300 hasta 280 nm, pa-- sando el switch Mode (1) del registrador a la posición Scan, per mitiendo que la carta avance 2 cm. Asegúrese que el barrido ini- cie en una raya vertical a la carta.

VI. Cálculos.

- 1.- Obtenga la absorbancia debida al monómero (A), en la forma como - se indica en 2.1.13. a 2.1.16.
- 2.- Lea directamente de la gráfica el % de MR correspondiente a esa - A.

MELT INDEX Y REOMETRIA EN: EL MELT INDEX.

Seguridad.

Use el equipo de seguridad obligatorio para el laboratorio.

Objetivo y Resumen de la Prueba .

Esta prueba está enfocada a medir la velocidad de flujo como cantidad de material termoplástico extruido a través de un orificio para muestras - del mismo polímero, bajo condiciones fijas de temperatura y presión, y pue de indicar la uniformidad de otras propiedades.

El polímero es estruido a través de un orificio por medio de presión- aplicada por un peso muerto. Para determinar Melt Index se obtiene el peso del extruido para un intervalo de 10 min. usando el peso muerto necesario.

Si lo que se desea es la curva reológica se tendrá que graficar la - relación de deslizamiento contra el esfuerzo de deslizamiento.

Descripción del equipo.

- 1.- Plastómetro de extrusión (Melt-Index).
- 2.- Switch térmico de mercurio calibrado a 200°C, marca primco.
- 3.- Termómetro, modelo T-171-5, rango de 198 a 200°C, marca primco.
- 4.- Pistón de acero inoxidable y punta de acero monel. El pistón tie ne 2 marcas separadas 4 mm, están en tal posición, que la marca inferior coincide con la marca superior del cilindro del plastómetro cuando entre la base del pistón y la parte superior del la do, que está dentro del cilindro, existe una distancia de 48 mm, con un diámetro de entre 0.3726" -0.3134".
- 5.- Peso que produce una determinada carga de acuerdo con las necesi dades de la prueba.
- 6.- Varillas para limpiar orificios.
- 7.- Cronómetro

- 8.- Balanza Analítica.
- 9.- Tijeras
10. Otro equipo estandar de laboratorio.

Material Para Limpieza.

MEK.

Procedimiento.

- 1.- Vea que el aparato Melt Index tenga (fig.1) puesto el termómetro y switch térmico (5) para 200°C.
- 2.- La limpieza debe de hacerse con el aparato tan frío como sea posible. Moje un poco de algodón con solvente (MEK=Metil-Etil-Cetona) con la varilla de 3/8", (15) meta el algodón al orificio del cilindro y haga que el algodón frote las paredes del orificio del cilindro. Saque el algodón. Se debe de usar la menor cantidad de solvente posible.
- 3.- Repita el inciso hasta que el algodón salga completamente limpio.
- 4.- Limpie el dado con solvente. Cheque el orificio con el medidor "go-no-go". Si el dado está dentro de la tolerancia (0.0827"), coloque en el cilindro. Se sabe que esta dentro de la tolerancia si al introducir el lado "go-no" al orificio, no entra y al meter el lado "g" entra, pero no queda flojo. En caso de que no este dentro de la tolerancia, elimínelo y use otro.

Coloque el dado en su lugar dentro del cilindro.

Nota: Cuando el aparato este a alta temperatura se debe limpiar con algodón seco. Usando guantes de lona y una espátula quite, hasta donde sea posible el material pegado al pistón.

- 5.- Coloque el pistón (G) en el cilindro.
- 6.- Prenda el switch (1) y coloque las resistencias (2) en 90. Deje - calentar el cilindro a 200°C, el tiempo que dura es aproximadamen - te 20 minutos. La temperatura debe ser controlada a $200^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ lo cual se logra bajando las resistencias a 40.
Se debe tener en cuenta que en caso de hacer Melt Index es necesas - rio hacer una sola determinación; para el caso de reometría se - requieren 3 determinaciones.
- 7.- Pese 5 grs. de muestra
- 8.- Saque el pistón del cilindro.
- 9.- Coloque el embudo (10) en la boca superior del cilindro, cargue - la muestra en dos o tres incrementos. Al final use la varilla de - 3/8" (15) para meter toda la varilla al orificio y no se quede en el vástago del embudo.
No se debe presionar el material que está dentro del orificio, - esto puede causar burbujas en el extrudado (se debe de empujar - con una varilla hasta la salida del vástago del embudo). El tiem - po de carga debe ser de 30 seg. máximo.
- 10.- Coloque el pistón y sin carga espere 5 minutos para obtener una - fusión total del material, colocando la pesa correspondiente de - pendiendo de lo que se requiera, Melt-Index o Reometría.
- 11.- Prenda el cronómetro y deje que el pistón asiente lentamente al - colocar la pesa correctamente.
- 12.- Deje salir el extrudado por espacio de 20 segundos si se trata - de ABS y SAN y 30 segundos en el caso de lustrx.
- 13.- Transcurrido el tiempo indicado en el inciso anterior, corte el - extrudado por medio de unas tijeras, debe de ser un corte limpio.
- 14.- Al tiempo adecuado y dependiendo del tipo de material y prueba - solicitada, Melt-Index o Reometría, corte el extrudado y guardelo.
- 15.- Quite la pesa, saque el pistón y dado.
- 16.- Meta la herramienta de limpieza (8) por la parte inferior del - orificio del cilindro, haga presión de tal forma que por la parte superior salga el material y el dado.

- 17.- Usando guantes de lona, quite hasta donde sea posible el material pegado al pistón y el dado, es necesario sacar el material del orificio del dado use la broca (9).
- 18.- En caso de que únicamente se requiera la determinación del Melt Index pase al inciso, 19, en caso de que se quiera hacer reometrías se deben de repetir los incisos del 7 al 17, usando el peso y tiempo de extrudado correspondiente.
- 19.- Deje enfriar el pistón y el dado y cuando estén frios, pongálos en el solvente (MEK) para después limpiarlos.
- 20.- Apague el switch (1), deje enfriar el aparato y límpielo. (incisos 2 y 3).
- 21.- Pese el extrudado hasta la cuarta cifra decimal.
- 22.- En caso de que se requiera reología es necesario determinar peso específico al compuesto.

Cálculos.

Para obtener Melt-Index es necesario calcular gramos de extrudado - por 10 minutos.

$$\begin{aligned} \text{M.I.} &= \text{gr. de extrudado} \times 10 / \text{tiempo en minutos} \\ &= \text{gr. de extrudado por } 10' . \end{aligned}$$

Para obtener reometría es necesario que a las tres determinaciones se les haga los siguientes cálculos:

Esfuerzo de deslizamiento (tp);

$$tp = 0.488 s \text{ (lb/in}^2\text{)}.$$

donde s = peso de la pesa en kilogramos.

Relación de deslizamiento $(d_b/d_c)_p$:

$$d_b/d_c)_p = 18.45 \text{ w/et (seg)}$$

donde:

W = peso del extrudado en gramos.

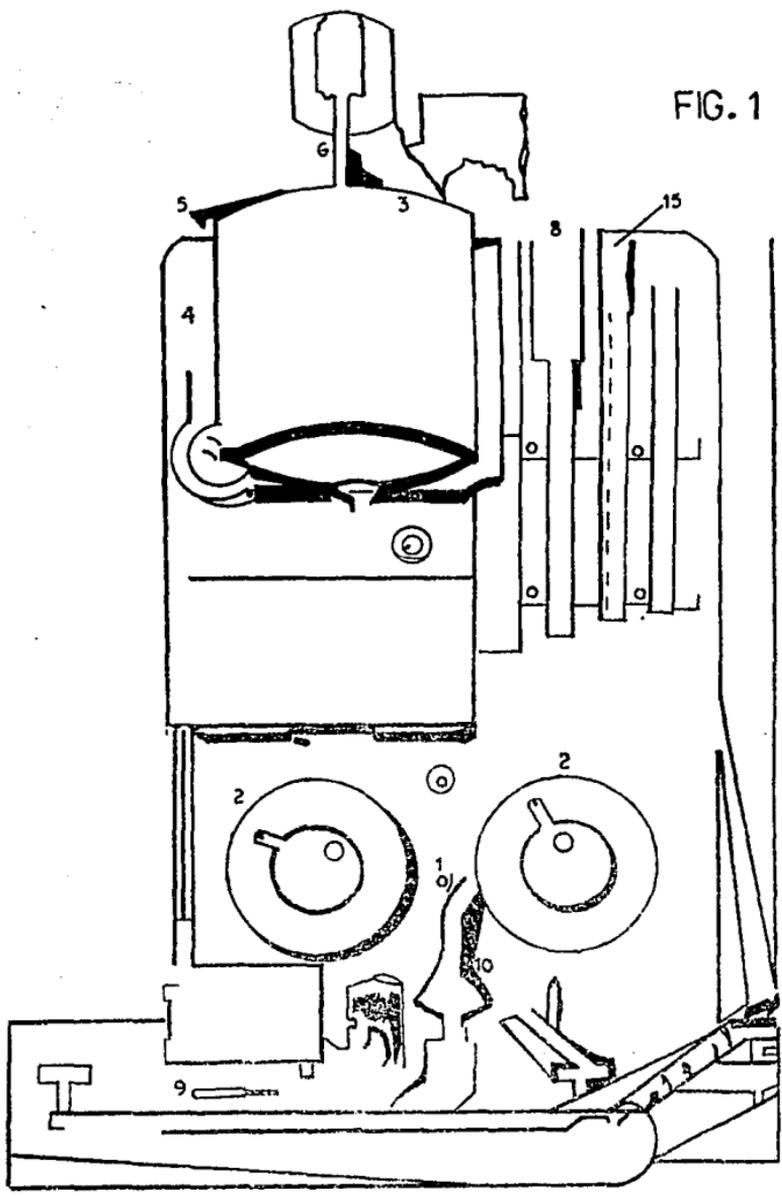
e = peso específico

t = tiempo (minutos)

Precauciones y Recomendaciones.

- 1.- En el caso de que el extrudado salga con un exceso de burbujas se debe repetir la prueba.
- 2.- Tenga cuidado al colocar la pesa en el pistón, para mayor seguridad no suelte la pesa hasta estar seguro que ha entrado parte del pistón (1" mínimo) en el orificio del cilindro.
- 3.- Para el caso de reometría es necesario graficar los tres valores de relación de deslizamiento en el eje de las abscisas y los tres valores de esfuerzo de deslizamiento en el eje de las coordenadas, con lo anterior se obtiene la curva que caracteriza al material.. Usa papel de escala normal.

FIG. 1



FLUJO MELT INDEX EN REOMETRO MIR.

Seguridad.

Use el equipo de seguridad obligatorio para el laboratorio.

Objetivo y Resumen de la Prueba.

Esta prueba esta enfocada a obtener en el instron una carga (fuerza) en libras, la carga o fuerza obtenidos del flujo de un polímero en condiciones específicas es una de las propiedades más importantes que caracterizan el comportamiento de un material en los procesos de moldeo y extrusión.

Descripción del equipo.

- Instrumento de pruebas Instron.
- Reómetro básico con controlador de temperatura
- Celda de carga de 0 a 1000 lbs. de capacidad
- Capilar de extrusión de 2" de largo por 0.05" de ancho (nominales).

Método.

Condiciones de la prueba:

Temperatura = 205°C

Velocidad carro (émbolo) 0.1 pulg/min

Velocidad de gráfica = 2 pulg/min.

Selector de carga = de acuerdo al material.

Una vez montado el aparato y calibrado, cargue el material y empáquelo perfectamente con una barra de bronce, procurando que el volumen del material en el barril llegue a las dos terceras partes del mismo.

Coloque la barra émbolo en el soporte del carro tractor y baje esta manualmente, hasta que la carga en la gráfica marque 20 lbs.

Deje el material en calentamiento de 10 a 15 minutos.

Purgue el capilar bajando el carro tractor manualmente y deje que salga el material hasta que el control de longitud marque menos de 3", la carga en la gráfica no debe pasar de 500 lbs.

Después de purgar suba manualmente el carro tractor, hasta que en la gráfica de 10 lbs.

Oprima el botón de baja y la prueba se estará realizando.

Cuando la plumilla de la gráfica se ha estabilizado (esto es ya no se mueve de suposición o el movimiento es mínimo), arranque el mecanismo de la grafica y deje que corra 2".

Pare la gráfica y oprima el botón de retorno para que el carro tractor regrese a su posición original. La prueba está terminada.

Limpie el barril del reómetro

Calculos.

La carga en libras en cualquier punto de la gráfica será:

$$MIR = U_g S_c = \text{fuerza en libras}$$

Donde:

U_g = Unidad de la gráfica desde la línea de cero.

S_c = Número indicado por el selector de carga.

Precauciones y Recomendaciones.

Siempre opere el instrón con el recorrido del carro tractor bien definido y limitado con los interruptores de seguridad. Con el fin de dañar la celda de carga.

IV. 5 SEGURIDAD

El proceso de producción de terpolímero de ABS en planta (D-4 de Lechería), ha demostrado ser seguro en todas sus etapas, sin embargo, en planta piloto el proceso es nuevo y no se tiene registro de intentos anteriores de síntesis por lo que se deberá tener suma precaución durante la ejecución de estas pruebas y hacer hincapié en cualquier desviación que se presente, ya que se han cuestionado y revisado aspectos de seguridad, sin embargo, las siguientes recomendaciones tendientes a lograr una operación segura, deberá seguirse en caso de emergencia:

a). Revisar y seguir los procedimientos de emergencia, existentes en planta piloto para los casos de derrame de monómeros, manejo de acrilonitrilo y disparo de reacción.

b). Se considera disparo de reacción cuando la temperatura de la carga exceda, por más de 4°C la temperatura de control, sin importar la etapa de que se trate; o bien, que se registre un aumento en el amperaje, el cual no deberá ser mayor de 3 amp.

c). Para el caso particular de esta serie experimental, en caso de presentarse disparo de reacción, seguir los lineamientos generales que a continuación se exponen:

c.1. Meter enfriamiento directo al reactor.

c.2. Parar el agitador si éste esta por arriba de 3.5 amp., si no es así, dejar agitando el reactor, lo cual permitirá una remoción más adecuada del calor.

c.3. Preparar una solución de Dowfax (aproximadamente 100 grs. de Dowfax en 2 lts. de agua) y adiccionario lo antes posible al reactor por el calabozo de aditivos.

c.4. Observar la evolución del amperaje, temperatura y presión, y de ser necesario, hañar con agua fría el exterior del reactor para mejorar la remoción del calor.

c.5. Controlada la emergencia, dejar enfriar el reactor completamente y depresionarlo por venteo, antes de intentar abrigo.

C A P I T U L O V

RESULTADOS Y DISCUSION

V. RESULTADOS Y DISCUSION

Como ya se aludió, los procesos de disolución del elastómero, prepolimerización y polimerización en suspensión se llevaron a cabo en un solo-reactor in-situ, acondicionandolo de acuerdo al proceso en turno, y no en tres tanques diferentes como se hace en el proceso comercial; sin embargo, esta no es una limitación importante, porque se trata de evaluar comparativamente a los hules y mientras ambos sean sometidos a las mismas condiciones de síntesis, la comparación es posible.

Como punto de referencia se toma una formulación típica de terpolímero de ABS a base de RL03, y se operó el reactor en condiciones de reacción similares a las que se manejan en cada una de las tres etapas ya mencionadas del proceso comercial.

La evaluación se hizo en términos de parámetros característicos que se utilizan para calificar el producto comercial, y que se considera pueden estar relacionados con las características del tipo de elastómero que se utilice y con las condiciones del proceso de síntesis; dichos parámetros fueron los siguientes:

Flujo Mel Index (FMI), % en peso de acrilonitrilo (%AN), Viscosidad en solución (VMEK), flujo Reométrico (MIR), Tamaño de partícula de Hule-(TPH), Puntos Duros (PD), Impacto Izod en muestras de 1/2 x 1/2 de área transversal (I.I. 1/2 x 1/2), Impacto Izod en muestras de 1/2 x 1/8 de área transversal (I.I. 1/2 x 1/8) e Índice de amarillamiento ASTM 1925 - (YI1925).

Debido a que las propiedades que pueda exhibir una muestra de este terpolímero están determinadas por la formulación que se utiliza para prepararlo, así como por las condiciones de síntesis y de caracterización, se puso especial cuidado en mantener una formulación única, cambiando solamente el tipo de elastómero (MCL3 ó RL03) a utilizar, amén de que las condiciones de operación del reactor, preparación de la muestra (inyección) y su caracterización fuesen las mismas también para todas y cada una de las muestras.

En la tabla 1 se presenta la formulación típica usada en planta piloto para la síntesis de terpolímeros de ABS (bajo las condiciones de reacción, inyección de reactivos, duración de cada etapa, etc., establecidas finalmente), en ellas se identifican aquellos componentes que intervienen en cada una de las etapas del proceso de fabricación del producto en estudio.

Dos diferencias notables ambos elastómeros, son su distribución de peso molecular y su peso molecular promedio en número; diferencias debidas a que los procesos de fabricación de dichos polímeros no son las mismas.

Síntesis de terpolímeros de ABS

Por lo que respecta a la síntesis de este producto en planta piloto se llevaron a cabo cuatro series de pruebas, cada una de ellas con un objetivo diferente, pero todas orientadas hacia la evaluación de los hules y son las que a continuación se enlistan:

- 1).- Condiciones de síntesis en planta piloto para la producción de terpolímero de ABS.
 - 2).- Síntesis de terpolímero de ABS a partir de MCl3 ó RL03 que son los polibutadienos en estudio.
 - 3).- Reproducibilidad en la síntesis de terpolímero de ABS a partir de MCl3.
 - 4).- Elaboración de polibdenos de ABS a partir de los terpolímeros obtenidos en planta piloto.
1. Condiciones de síntesis en planta piloto para la producción de Terpolímeros de ABS.

Debido a que no se tenían antecedentes respecto a la síntesis de este producto en planta piloto, la primera serie experimental se efectuó para definir las condiciones de operación del reactor que permitieran obtener partículas de terpolímero de ABS (perlas). En el reactor No. 2 de planta-piloto (IRSA Lecheria) se llevaron a cabo in-situ los procesos siguientes: I). Disolución del elastómero, II). Prepolimerización; y III). Polimeri-

zación en suspensión, sin destilación de monómero residual, para simplificar el ya de por sí complicado proceso. El contenido de monómero residual (en particular acrilonitrilo) es un parámetro importante en la calificación del producto comercial, especialmente cuando dicho terpolímero se destina a la fabricación de artículos que van a estar en contacto directo con alimentos; sin embargo, no es un parámetro importante para la evaluación que se persigue y, por consiguiente no se procura su eliminación exhaustiva.

En esta serie de pruebas se ajustaron tanto la formulación para la síntesis de este tipo de terpolímeros, particularmente la cantidad de algunos aditivos, tales como catalizador, agente de suspensión, etc. y las condiciones de operación del reactor, políticas de adición de reactivos, agitación, perfiles de temperatura, etc., para obtener perlas con características similares al producto comercial.

En la tabla 1 se mostró una formulación típica en la obtención de terpolímeros de ABS, y a continuación, en las tablas 2 y 3, se reportan algunos de los ajustes que se hicieron al proceso y algunas características de los productos obtenidos, respectivamente.

En esta primera etapa del trabajo permitió definir la formulación y las condiciones de síntesis de este tipo de terpolímeros bajo las cuales se empezó la evaluación comparativa de los hules a nivel planta piloto; condiciones que se presentan en la tabla 2.

2. Síntesis de terpolímeros de ABS a partir de RL03 ó MC13.

Una vez definidas las condiciones de operación del reactor a nivel piloto, se prepararon cinco lotes de dicho terpolímero; tres a base de RL03 y dos a base de MC13; todo bajo las mismas condiciones, cambiando únicamente la masa de un hule (RL03) por otra igual de MC13 para establecer una comparación directa entre ambos elastómeros.

La tabla 4 y 5 muestran las características de los productos obtenidos a partir de cada uno de los elastómeros en evaluación; también se incluye a manera de referencia, las características de un terpolímero de - ABS comercial.

Los datos de las tablas 4 y 5 indican que: 1) el producto comercial y los de planta piloto no son iguales, pero todos son esencialmente terpolímeros de ABS reúnen las características de ese tipo de productos; 2) bajo las condiciones de síntesis utilizadas, no hay diferencia entre un terpolímero obtenido a partir de cualquiera de los dos elastómeros en estudio.

También es importante mencionar que en esta serie de condiciones - predominantes en cada una de estas fueron las siguientes:

Carga No. 1

Se utilizó el elastómero R103. La agitación durante la disolución - fue de 80 RPM. La adición de hule se llevó a cabo en 4 partes, una al - inicio y las restantes cada 45 min. El tiempo de disolución fué de 3 horas. Durante la etapa de prepolimerización el control de temperatura osciló entre 91 y 97°C. El tiempo de duración de la etapa de prepolimerización fué de 3.5 horas. La temperatura de prepolimerización fué de 94°C y la agitación durante esta etapa fué de 140 RPM. La dosificación de los 613 grs. de estireno se realizó en 50 min.

Durante la etapa de suspensión la agitación fué de 180 RPM y los - agentes de suspensión se adicionaron 5 min. después de haber adicionado el agua DI.

Se obtuvo perla de tamaño muy grande, y también se observó la presencia de pedazos de hule, lo cual es indicativo de que no se llevó a ca bo una buena disolución.

Carga No. 2

Esta carga se realizó bajo las mismas condiciones de la carga No. 1 - pero cuando faltaban 20 min. para terminar la dosificación de estireno empezó a incrementarse el amperaje del agitador hasta un valor de 3.2 amperes por lo que la carga se perdió. Las posibles causas de esta pérdida son:

Los agentes de suspensión no entraron totalmente al reactor.

Se observó que la pérdida de suspensión fue cuando el flujo de estireno dosificado era máximo, lo cual indica que en esa etapa la perla estaba todavía muy blanda y se empieza a disolver con el estireno que está entrando al reactor.

Otra posible causa de esta pérdida es que durante la etapa de prepolimerización no se haya alcanzado la conversión deseada (debido a que el control de temperatura fue muy bueno y normalmente es muy difícil de conseguirlo, debido al aumento drástico de viscosidad que tiene lugar durante esta etapa.).

En base a las observaciones de la carga anterior se realizaron las siguientes modificaciones:

- Realizar la prepolimerización a una mayor temperatura (96-97°C).
- Aumentar el tiempo de la etapa de prepolimerización de 3.5 a 4 horas.
- Disminuir la cantidad de estireno dosificado de 613 500 grs. (los otros 113 grs. se adicionarán al inicio).
- Aumentar el tiempo de dosificación de estireno de 50 a 60 min.
- Verificar que los agentes de suspensión estén entrando al reactor

Se repitió la carga No. 2, realizando las modificaciones enlistadas y se obtuvo perla de muy buen tamaño y muy uniforme.

Carga No. 3

Esta carga se realizó bajo las mismas condiciones de la carga No. 2 (modificada y su comportamiento fue muy similar y se obtuvo perla con características similares a la anterior.

Carga No. 4

Esta carga se llevó a cabo en condiciones similares a las dos anteriores pero ahora utilizando el elastómero MC13. El comportamiento durante la síntesis fué similar al que se tuvo en la síntesis con RL03.

Se obtuvo perla de muy buen tamaño aunque un poco deforme, esta deformación se debe tal vez a la presión que se alcanzó en las adiciones de agua DI y agentes de suspensión a través del calabazo de adición de reactivos, por lo que es recomendable depresionar el reactor después de cada adición.

Carga No. 5

Esta carga se realizó en las mismas condiciones que las cargas anteriores y usando MC13 como precursor, pero aquí se estuvo depresionando el reactor después de cada adición de agua y agentes de suspensión.

Cabe mencionar que una vez realizadas las modificaciones hechas al proceso (a partir de la carga No. 2) no se observó inestabilidad en la suspensión (precipitación de los sólidos), ni aumentos bruscos de temperatura en ninguna de las etapas de síntesis, todo lo cual es indicativo de que tanto la formulación como las condiciones de síntesis fueron las adecuadas, sin que ello implique que sean las óptimas. Por lo tanto estas condiciones de síntesis y formulación fueron las que se tuvieron en el resto de las series experimentales de este proyecto.

La diferencia que existe en la macroestructura del MC13 respecto a la del RL03 no impactó en las características de los terpolímeros porque, en las condiciones de síntesis experimentadas, el tamaño de partícula de hule (TPH) obtenido en los terpolímeros sintetizados usando hule MC13 ó RL03 fueron prácticamente iguales.

Es conveniente señalar que la diferencia que se observa entre el producto comercial y los obtenidos en planta piloto, cualesquiera de ellos, en términos de MIR, PD, etc. se deben como ya se dijo, a que los procesos de síntesis son diferentes, especialmente en aspectos relaciona-

dos con el patrón de agitación y el de intercambio térmico; aspectos-- que deberán investigarse a fondo cuando se persiga un escalamiento más preciso. No obstante, los valores de dichos parámetros se encuentran en un rango tal que permiten afirmar que no hubo diferencias importantes entre un terpolímero obtenido a partir de cualquiera de los dos hules en estudio o análisis.

3. Reproducibilidad en la síntesis de terpolímeros de ABS a partir de MCl3.

El hecho de que no se hubieran encontrado diferencias importantes entre un terpolímero obtenido a partir de RL03 y otro obtenido con MCl3 fué corroborada con otra serie de cuatro pruebas a base de MCl3. En la tabla 6 y 7 se muestran las características de esas 4 pruebas, donde se observa que se consiguió buena reproducibilidad en prácticamente todos los parámetros.

Es conveniente señalar que en esta serie de pruebas se obtuvo una gran cantidad de puntos duros, independientemente que las cargas se hubieran cortado a mano (para no darle excesivo trabajo mecánico) y no por medio de la cortadora de planta comercial que fué como se procesaron todas las corridas. Se sabe que son varias las causas que pueden originar puntos duros, algunas de las cuales pueden atribuirse a las características del elastómero ó a las condiciones de síntesis.

Entre las primeras están el contenido de gel y la resistencia a la disolución del elastómero, características que están relacionadas directamente con las pruebas de "GEL" y "Tiempo de disolución", sin embargo, tanto el contenido de Gel como la resistencia a la disolución pueden descartarse como responsables de la producción de puntos duros por que ambos hules, tienen valores muy similares en ambas características, además de que, como ya se mencionó, ninguno mostró tener problemas durante el proceso de disolución.

Por lo que respecto a causas que pueden considerarse relacionadas con el proceso de síntesis, hay tres que pueden haberse presentado durante esta serie de pruebas: puntos calientes en las paredes del reactor, agitación no homogénea y/o insuficiente y viscosidad de la solución elastómerica relativamente alta, las cuales al combinarse pueden haber favorecido la reticulación del elastómero. Sin embargo, se pudo establecer categóricamente la causa de la formación excesiva de puntos duros en esta serie de pruebas. Evidentemente, este es uno de los aspectos que deberán tratarse cuando se escale el proceso masa-suspensión.

En términos generales, y si se toma como referencia el terpolímero de ABS comercial, el contenido de puntos duros de todos los terpolímeros piloto (usando uno u otro hule como precursores) mostraron valores de puntos duros muy similares, por las razones ya mencionadas.

4. Elaboración de polibdeno de ABS a partir de los terpolímeros obtenidos en planta piloto.

Con el propósito de observar el comportamiento de un terpolímero de ABS comercial y el de los terpolímeros obtenidos en planta piloto en un ABS final, se prepararon y caracterizaron poliblend de ABS, de acuerdo con una formulación típica, para un ABS740 (tabla 8); los valores de parámetros característicos de los ABS que se probaron se muestran en las tablas 5 y 7.

En estas tablas puede observarse que todos los ABS tienen características similares, independientemente del terpolímero de ABS utilizado como precursores en su preparación. Este resultado indica también que los terpolímeros obtenidos en planta piloto fueron prácticamente iguales, independientemente del tipo de elastómero utilizado, por lo que se puede concluir que el tipo de elastómero empleado en la síntesis de este tipo de productos no afecta en forma considerable.

ETAPAS	MATERIAS PRIMAS	%	GRS.
I.- DISOLUCION	Estireno		6,660
	Hule	3	1,552
	Acrlonitrilo		3,288
	BHT	0.0278	3.33
II.- PREPOLIMERIZACION	Trigonox B	0.730	8.76
	Trigonox FC-50	0.025	3.00
	Terpinoleno total	0.785	89.00
III.- SUSPENSION	Agua DI		14,000
	AS-1		---
	AS-2		---
	Estireno II		500.00
AGENTE DE SUSPENSION 1	Agua DI		2,000
	PDR-14 CHX	0.0593	8.61
	Airvol 523	0.072	10.45
	Lomar D	0.0953	13.80
AGENTE DE SUSPENSION 2	Agua DI		2,000
	Sulfato de Sodio	0.73	96.36
	Nitrito de Sodio	0.0036	0.50
	Estireno total		7,160
	Acrlonitrilo total		3,288
	Hule total		1,552
	Agua DI total		18,000
	Total de Monomeras		10,448

Tabla I Formulación típica a nivel planta piloto para la obtención de terpolimero de ABS. También se muestran o identifican los componentes que intervienen en cada una de las etapas del proceso de síntesis de este tipo de producto.

		Resumen experimental				
Condiciones de operación	carga 1	carga 2	carga 3	carga 4	carga 5	
RPM, Disolución	100	100	100	100	100	
RPM, Prepolimerización	140	100	140	140	140	
RPM, Suspensión	180	200	180	180	180	
Sistema de agitación	susp. + ancla	susp. + ancla	susp. + ancla	susp. + ancla	susp. + ancla	
Tiempo de adición de A.S.	20 min.	con agua	5 min.	20 min	5 min	
Relación agua/monómero	1.5	1.5	2	2	2	
Relación Estireno 1/Estireno 2	13.32	13.32	13.32	10.68	10.68	
Tiempo de disolución	3 hrs	3 hrs	3 hrs	3 hrs	2.5 hrs	
Tiempo de prepolimerización	de 3.5 hrs	3.5 hrs	3.5 hrs	3.5 hrs	3.5 hrs	
Terpinoleno total	planta	planta	planta	planta	planta	
Dosificación de terpinoleno	de 1 c/h	1 c/h	1 c/h	1 c/h	1 c/h	
Resultado cualitativo.	perla mediana	perla mediana	perla mediana	perla mediana	perla chica	

Tabla 2 Condiciones de síntesis del terpolímero de ABS a nivel planta piloto.

-Todas las cargas de la 1 a la 5 se realizaron utilizando el elastómero RL03 como precursor en la síntesis de este terpolímero.

Notas:

Susp. = suspensión.

A.S. = Agente de Suspensión

Caracterización	Referencia	carga 1	carga 2	carga 3	carga 4	carga 5
TPH	1.5	4.46	n/d	n/d		
FMI	3.77	3.43	0.239	0.6	no fluye	
Viscosidad MEK	0.422	0.339	n/d	n/d		
MIR	226	146	110	265	727	
% AN	22.65	20.39	20.43			
RAN	167	2400	1200			
SMR	0.23	6.11	17.16			

Tabla 3 Características de los productos de la primera serie experimental.

Todas las cargas se llevaron a cabo utilizando hule RL03 como precursor en la obtención del terpolímero de ABS.

TPH = Tamaño de partícula de hule.

FMI = Flujo melt index.

Viscosidad MEK = Viscosidad en solución de metil-etil-cetona.

MIR = Melt index en reómetro.

%AN = % de Acrilonitrilo.

RAN = Acrilonitrilo residual.

SMR = Monómero de estireno residual.

n/d = No disolvió.

Clave experimental	FMI	% AN	V. MEK	MIR	TPH	P.D.	I.I. 1/2 x 1/2	I.I. 1/2 X 1/8	Y.I 1925
carga 1	4.108	20.76	0.376	132	2.78	85	3.592	4.87	ok
carga 2	4.135	21.08	0.348	145	3.04	77	3.94	5.44	ok
carga 3	2.771	21.02	0.312	140	1.97	55	2.81	3.92	ok
carga 4	3.274	21.48	0.321*	160	2.18*	65	2.34	3.14	ok
carga 5	4.847	21.06	0.348	120	2.81	71	2.34	3.17	ok
Parámetros	STD.	P-01	P-02	P-03	P-04	P-05	P-06		
FMI	3.77	3.433	0.239	0.598	N.F.	3.018	3.681		
%AN	22.65	20.39	20.43	20.82	23.28		23.0		
RAN PPM	167	2400	1200*	305	6800	4300			
SMR %	0.23	6.11	17.29*	1.12	0.59	4.45			
VMEK	0.422	0.339	N.D.	0.30*	0.68*	0.36*	0.348		
MIR	226	146	110	265	727	165	180		
TPH	1.5	4.4	N.D.	N.D.	N.D.	3.72	2.35		
I.I. 1/2 x 1/2		3.45	5.32						
I.I. 1/2 x 1/8		2.98	4.58						

Tabla 4 Características de los productos obtenidos (segunda serie experimental) y a manera de referencia se incluye las características de un terpolimero de ABS comercial.

FMI = Flujo Melt Index

% AN = Porcentaje de Acrilonitrilo.

VMEK = Viscosidad en solución.

MIR = Melt Index en Reómetro.

TPH = Tamaño de Partícula de Hule.

P.D. = Puntos Duros.

I.I. 1/2 x 1/2 = Impacto Izod usando probetas de 1/2 x 1/2 pulgadas de área transversal.

I.I. 1/2 x 1/8 = Impacto Izod usando probetas de 1/2 x 1/8 pulgadas de área transversal.

YI = Amarillamiento ASTM 1925.

RAN = Acrilonitrilo Residual.

SMR = Monómero Residual de Estireno.

N.F. = No flujo.

N.D. = No disolvió.

* = No disolvió bien.

Parámetro	Carga 1	Carga 2	Carga 3	Carga 4	Carga 5
I.I. 1/2 x 1/2	5.109	4.834	5.189	5.149	5.513
I.I. 1/2 x 1/8	5.580	5.456	5.873	5.934	6.378
FMI "G"	0.486	0.483	0.539	0.403	0.432
TC	4274	4495	4425	4344	4236
TR	5017	5151	4880	4720	4673
%EC	2.003	2.315	2.803	2.993	2.627
%ER	40.516	53.155	70.635	62.712	44.121
Modulo	353,042	342,915	459,398	338,888	334,889
MIR	262.0	283.0	293.0	300.0	298.0
PD	OK 79	OK 102	OK 80	OK 68	OK 167

Tabla No. 5 Características de los productos obtenidos como poliblend de la segunda serie experimental

PARAMETROS :

I2 : IMPACTO IZOD USANDO PROBETAS DE 1/2 x 1/2.

I8 : IMPACTO IZOD USANDO PROBETAS DE 1/2 x 1/8.

FMI "G" : FLUJO MELT INDEX.

TC : TENSION AL CEDE.

TR : TENSION A LA RUPTURA.

%EC : ESFUERZO DE CEDENCIA.

%ER : ESFUERZO DE RUPTURA.

MODULO : MODULO DE YOUNG.

MIR : FLUJO MELT INDEX EN REOMETRIA.

¶I : INDICE DE AMARILLAMIENTO.

PD : PUNTOS DUROS.

Clave experimental	FMI "I"	% AN 22-25	RAN 200PPM	SMR 1.2 %	V MEK 0.3-0.4	MIR 165-245	TPH 1.2-1.7	PD 20MÁX
CA-4	4.340	20.68	592	3.95	0.336	138	2.15	OK F/E
CA-5	4.849	20.73	1988	3.73	0.290	113	6.53	OK F/E
CA-6	4.286	21.50	730	3.85	0.250	172	2.29	OK F/E
CA-7	5.302	19.57	6893	4.40	0.254	122	2.47	OK F/E

TABLA 6 CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS ; EVALUACION COMPARATIVA DE LOS HULES MC13 y RL03.

CLAVE EXPERIMENTAL : Todas las cargas se realizaron utilizando hule MC13 como precursor.

FMI "I" : Flujo Melt Index del Instron.

% AN : Por ciento de AcriloNitrilo.

RAN : Acrilo Nitrilo Residual.

SMR : Monómero de Estireno Residual.

V MEK : Viscosidad en solución. (MEK Metil Etil Cetona)

MIR : Melt Index en Reómetro

TPH : Tamaño de Partícula de Hule

PD : Puntos Duros.

PARAMETRO	CA-4	CA-5	CA-6	CA-7
I 2	5.256	5.229	4.375	4.129
I 8	6.321	6.254	5.309	6.352
FMI "G"	0.383	0.430	0.399	0.403
TC	4.987	4.846	4.836	4.641
TR	4.464	4.577	4.566	4.142
% EC	2.439	34.027	3.223	2.838
% ER	71.163	78.620	70.742	70.646
MODULO	317.425	308.039	209.814	340.874
MIR	262.5	283	293	250
Ψ I	OK	OK	OK	OK
PD	OK	OK	OK	OK

Tabla 7 Características de los productos obtenidos ; como poliblend.

PARAMETROS :

I 2 : IMPACTO IZOD CON PROBETAS DE 1/2 X 1/2

I 8 : IMPACTO IZOD CON PROBETAS DE 1/2 X 1/8.

FMI "G" : FLUJO MELT INDEX.

TC : TENSION AL CEDE.

TR : TENSION A LA RUPTURA

% EC : ESFUERZO DE CEDENCIA.

%ER : ESFUERZO DE RUPTURA.

MODULO : MODULO DE YOUNG

MIR : FLUJO MELT INDEX EN REOMETRIA.

Ψ I : INDICE DE AMARILLAMIENTO.

PD : PUNTOS Duros.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

COMPONENTE	PORCENTAJE %	CANTIDAD (Kgs)
SGL - 40	53	1.59
CLP-610	16.4	0.492
CN - 87	30.6	0.918
ADITIVOS		
LOXIOL	0.3	0.009
ESTEREATO DE Mg.	0.3	0.009
IRGANOX-1076	0.05	0.0015

Tabla 8 Formulación típica para un ABS 740 , para 3 kg. de polyblend.

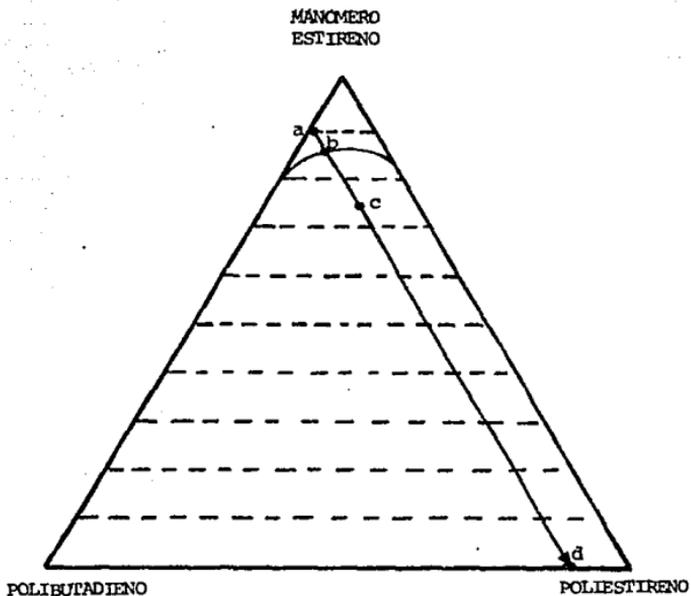


DIAGRAMA DE FASES ESQUEMATICO PARA EL SISTEMA
POLIESTIRENO - ESTIRENO - POLIBUTADIENO.

<u>Punto</u>	<u>Descripción</u>
A	MEZCLA INICIAL DE REACCION
B	LIMITE DE FASES
C	INVERSION DE FASES
D	CONVERSION COMPLETA

Figura No. 1

C A P I T U L O V I
C O N C L U S I O N E S Y R E C O M E N D A C I O N E S

VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se llevó a cabo la comparación entre dos hules con características - diferentes entre sí, en la producción a nivel planta piloto de un terpolímero de ABS, y se concluyó que bajo las condiciones ensayadas y en términos de parámetros característicos del producto comercial, tales como impacto Izod, TPH, VMEK, RAN, SMR, PD, el terpolímero de ABS obtenido a - partir de un hule u otro no implica I). cambio en la formulación del terpolímero, II). cambio en el proceso de fabricación de terpolímero, III) - diferencia en las características del producto obtenido; ni tampoco IV) - diferencia en las características de un ABS producido a partir de los terpolímeros en evaluación para su producción.

Por lo tanto, se recomienda llevar a cabo una prueba a nivel comercial para producir este terpolímero, utilizando estos elastómeros para poder ver a ciencia cierta, las bondades de los mismos.

También se recomienda continuar la práctica de llevar a cabo el proceso de escalamiento y continuar con las pruebas a nivel planta piloto, - para optimizar dicho escalamiento del proceso piloto al proceso comercial, de tal manera que se pueda contar con un procedimiento mucho más confiable para la evaluación de los componentes que intervienen en la fabricación de productos de este tipo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Chiue, W.Y. Carrat, G.M. Soong, D.S.
"A computer model for the Gel effect in free radical polymerization"
Macromolecules, Vol. 16, No. 3, 1983.
- 2.- Munzer, M. Trommsdorf, E.
"Polymerizations in Suspension"
Ed. Schildknecht, J. Wiley and Sons, New York, 1977
- 3.- Bishop, Richard.
"Practical Polymerization for polystyrene."
Cahners Publishing Company Inc., U.S.A., 1971
- 4.- Winslow F.H., Metreyek W.
"Particle size in Suspension Polymerizations".
Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, 1951
- 5.- Merz, E.H.
"Particle identity point in Suspension Polymerization"
Journal of applied polymer science, Vol. 3. 1960.
- 6.- Richard D. Sudduth.
J. Appl polym. sci. 1978
- 7.- Freeguard, G.F.
Br. Polym, J. 1974
- 8.- Ruffing, N.R.
etal, U.S. pat., to dow Chemical Co., Marcha, 1966
- 9.- Doak, Kenneth W.
"Styrene Polymerizations Process."
U.S. Pat., Oct. 1959.
- 10.- Nauman, E.B.
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1974

- Keskkula, H.
Applied Polymer Symposium 15.
- Merz, E.H.G.C. Claver and M. Baer.
J. Polym. Sci. 1956
- Wagner, E.R. and Robeson, L.M.
Rubber Chem. Technol, 1970.