

2. Ej. No. 74



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMEN DE TITULACION
FACULTAD DE QUIMICA

POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN SUSPENSION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:
JUAN ANTONIO MUÑOZ HERNANDEZ

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN SUSPENSION

I.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

II.- GENERALIDADES.

2.1 Tipos de poliestireno.

2.2 Propiedades físicas del poliestireno.

2.3 Usos del poliestireno.

III.- PROCESOS DE POLIMERIZACION.

3.1 Polimerización en masa.

3.2 Polimerización en suspensión.

3.3 Polimerización en emulsión.

IV.- POLIMERIZACION DE ESTIRENO

4.1 Naturaleza de la reacción de polimerización.

4.2 Mecanismo.

V.- POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN SUSPENSION.

5.1 Descripción del proceso

5.2 Especificaciones del producto.

5.3 Equipo corriente abajo.

5.4 Materias primas

VI.- TRABAJO EXPERIMENTAL.

6.1 Objetivo.

6.2 Diseño experimental.

6.3 Equipo empleado.

6.4 Materias primas.

6.5 Formulación.

6.6 Condiciones de operación.

6.7 Procedimiento de operación.

6.8 Análisis practicados al producto.

6.9 Interpretación de los resultados.

VII.- CONCLUSIONES.

VIII.- BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Actualmente los plásticos han adquirido una gran importancia ya que continuamente están sustituyendo a otros materiales tradicionalmente empleados, como por ejemplo : madera, acero, vidrio, aluminio, etc., obteniéndose productos con características iguales ó mejores y más económicos. El poliestireno es uno de los plásticos más utilizados debido a sus excelentes propiedades físicas y bajos costos de producción, lo que hace que su empleo sea cada vez mayor.

El objetivo de esta tesis es mostrar como se realiza la polimerización de estireno por el proceso de suspensión para producir poliestireno cristal, las materias primas empleadas y su función dentro del proceso. Además indicar las principales variables que intervienen en la estabilidad de la suspensión, así como el equipo empleado hasta obtener el poliestireno listo para su venta. Se presentarán los estudios realizados en un reactor piloto con el propósito de observar la influencia de la concentración del catalizador sobre el tiempo de polimerización, peso molecular promedio y tamaño de partícula promedio del polímero obtenido.

También se mencionarán los principales procesos de polimerización de estireno a nivel industrial y sus principales características.

CAPITULO II

GENERALIDADES

Ya que el poliestireno es obtenido por la polimerización del monómero de estireno, es necesario hacer una brève referencia a este compuesto.

En 1839 E. Simon, publicó un artículo en el " Annalen " describiendo la destilación de un material balsámico, natural llamado Storax (líquido ámbar), en una vasija de cobre con una solución de carbonato de sodio, que por medio de la destilación se separaba en agua y un aceite esencial. Describe el aceite esencial como " claro como el agua y teniendo un olor no desagradable, diferente al Storax pero no distinto al del naftaleno puro, es soluble en alcohol, éter y tiene una refracción con la luz de manera similar al creosote. El inicio de los procesos modernos para la producción a gran escala del estireno comenzó con los estudios publicados en 1866 por Berthelot sobre varios hidrocarburos - entre los cuales estaba el estireno.

Cerca de 1930 la Dow Chemical Company empieza a interesarse en la fabricación de estireno. Básicamente el benceno y el etileno han sido la materia prima para la producción del etilbenceno. Con su alto conocimiento en el cracking de productos del petróleo ésta compañía aplicó rápidamente sus conocimientos en el campo de los compuestos aromáticos. La preparación del estireno fue llevada a cabo por el paso de vapores de etilbenceno sobre vapor que fue sobrecalentado - suficientemente para proporcionar el calor de la pirolisis.

Con la adición de inhibidores adecuados se obtiene el estireno puro por destilación fraccional.

El poliestireno, es una de las resinas sintéticas más antiguas conocidas. Fue preparado por E. Simon en 1839. La polimerización del estireno es una reacción en cadena, que se lleva a cabo por la acción de la temperatura y es incrementada considerablemente mediante el empleo de catalizadores, tales como : peróxidos orgánicos, ozónidos, compuestos que forman fácilmente radicales libres y la luz. El poliestireno puede prepararse por todas las técnicas de polimerización conocidas. La presencia de disolventes tales como - el etilbenceno, tolueno, tetracloruro de carbono y benceno durante la polimerización de estireno, retardan la velocidad de polimerización y disminuyen el peso molecular del polímero.

El poliestireno es un sólido a temperatura ambiente, - es reblandecido y fluye cuando se expone a altas temperaturas y presiones. Puede ser moldeado en la forma deseada, - también puede ser maquinado por métodos similares a los usados con metales.

2.1 TIPOS DE POLIESTIRENO

Existen varios tipos de poliestireno, en primer lugar tenemos el poliestireno de aplicación general, el cual se divide en tres tipos :

- I.- Poliestireno de alto flujo , que consiste en un polímero de bajo peso molecular y contiene un plastificante que lo hace más blando.

2.- Poliestireno de usos generales, es un polímero de peso molecular medio, el cual puede llevar pequeñas cantidades de plastificantes.

3.- Poliestireno de alto peso molecular, es un poliestireno que presenta mejores características para la distorsión por efecto de la temperatura y tiene un flujo bajo.

Se han desarrollado otros tipos de poliestireno que en realidad son copolímeros, que son obtenidos utilizando otros monómeros además del estireno ó mezclando el poliestireno con otros polímeros, estos poliestirenos modificados pueden clasificarse como :

- 1.- Resistentes al calor.
- 2.- Resistentes a solventes.
- 3.- Resistentes al impacto.

La espuma de poliestireno, ha tenido muchas aplicaciones desde hace algunos años. Estas espumas son obtenidas por la acción de un agente espumante contenido en el poliestireno.

2.2 PROPIEDADES FISICAS DEL POLIESTIRENO

El poliestireno es un material termoplástico, transparente, duro, rígido, de bajo peso específico y completamente exento de olor y sabor. Su adaptabilidad para el moldeo por inyección y extrusión, combinado con su bajo costo y poca densidad, da por resultado piezas moldeadas de bajo costo unitario. Tiene muy baja absorción de humedad y exten--

sas posibilidades de colorido.

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

En la figura 1, se puede apreciar la variación de las propiedades físicas del poliestireno con respecto al peso molecular promedio y el contenido de volátiles.

El oxígeno del aire que está sobre la masa que se esta polimerizando puede reaccionar con el monómero, para formar aldehídos y peróxidos que reaccionan con las cadenas en crecimiento, actuando como inhibidores ó catalizadores dependiendo de su concentración y la temperatura. El oxígeno en cantidad suficiente hace que el monómero se ponga amarillo, razón por la que en ocasiones se emplea una atmósfera de nitrógeno, sobre las reacciones de polimerización. La temperatura de polimerización produce un señalado efecto en la mayor parte de las propiedades físicas. A medida que la temperatura aumenta la resistencia a la tensión disminuye, aumenta la elongación, disminuye el módulo de elasticidad,

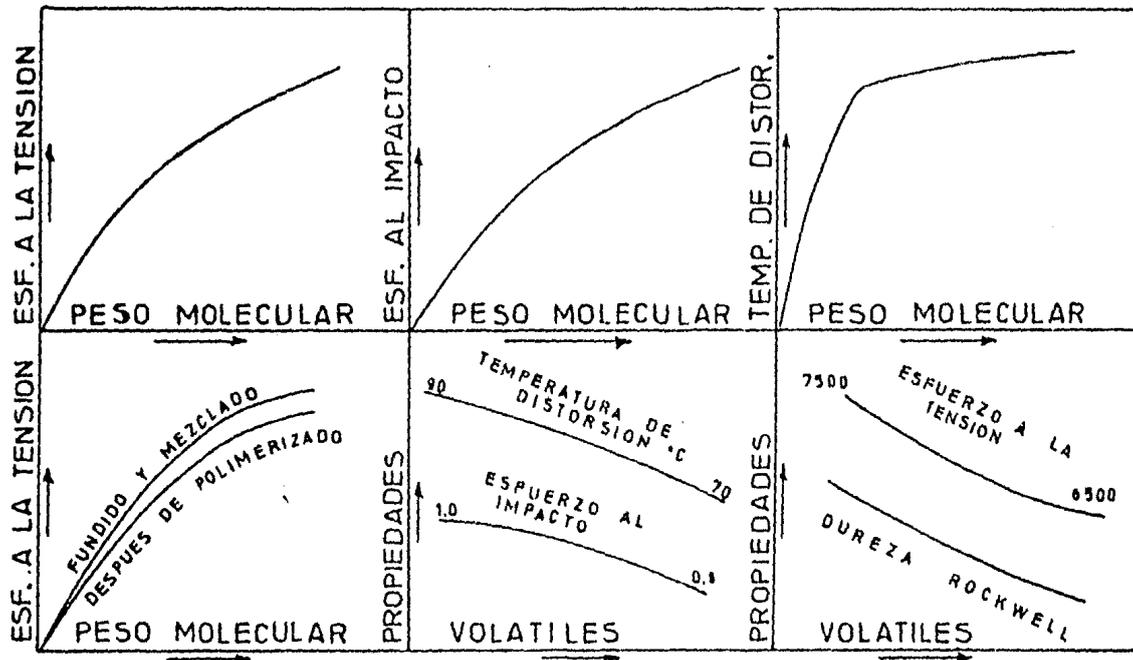


FIG. 1 INFLUENCIA DEL \overline{PM} Y VOLATILES EN LAS PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO

decrece la resistencia a la flexión, pero la resistencia al impacto varía poco.

La exposición del poliestireno a la luz causa amarillamiento, que puede ser minimizado con la ayuda de aditivos. La resistencia a los agentes químicos esta limitada, ya que pueden ocurrir las reacciones características del grupo fenilo, tales como: cloración, nitración, friedel - crafts y sulfonación, que dan por resultado la ruptura de la cadena. Además es soluble en solventes comunes, como el tolueno, benceno y acetona. La tabla 1 muestra, algunas propiedades físicas del poliestireno para usos generales.

2.3 USOS DE POLIESTIRENO

Su transparencia y capacidad para transmitir la luz al rededor de secciones curvas, hacen que se utilice en ventanas para equipo refrigerante, en barras para alumbrado indirecto de instrumentos, lentes para goggles de seguridad y lentes para instrumentos de poca fuerza. Debido a su bajo factor de potencia y a su carencia de higroscopicidad, hacen que el poliestireno sea apropiado para el aislamiento de radiofrecuencia. Su bajo costo, el gran número de colores en que pueden adquirirse y la facilidad para moldearlo por inyección, han hecho del poliestireno el material termoplástico más utilizado en la fabricación de una gran cantidad de artículos para el hogar. Los usos del poliestireno son limitados para algunas aplicaciones, que requieren la exposición prolongada a la luz del sol y a los agentes atmosféricos que lo tornarían amarillento. Incluso con tipos resistentes al calor, la exposición a temperaturas superiores a 100 °C., excluye el uso de poliestireno.

Tabla 1.- PROPIEDADES FISICAS DEL POLIESTIRENO
PARA USOS GENERALES.

PROPIEDAD	UNIDADES	RANGO
Densidad	g/cm ³	1.052-1.060
Opacidad (en cristal)	%	10
Indice de refracción	n _D ²⁵	1.59-1.60 ₄
Conductividad térmica	cal/cm ² /seg/°C/cm	2.4-3.3x10 ⁻⁴
Calor específico	cal/g	0.32
Temperatura de distorsión a 37-7 Kg/cm ²	°C	82-88
Flamabilidad	cm/min	1.27-2.55
Absorción de agua (24 Hr)	%	0.03-0.04
Máxima temperatura re- comendada de servicio	°C	65-85
Resistencia al impacto	g-m/cm ²	13.6-21.8
Resistencia a la compresión	Kg/cm ²	800-1100
Deformación en compresión	%	4.5-5.5
Resistencia a la flexión (ruptura)	Kg/cm ²	500-1300
Deformación flexión (ruptura)	%	0.1-0.2
Resistencia a la tensión (ruptura)	Kg/cm ²	300-600
Módulo de elasticidad en tensión	Kg/cm ²	(2.8-3.5)10 ⁴
Dureza Rockwell	-	M65-M90

Con el desarrollo del poliestireno modificado (copolímeros), con propiedades diseñadas para que sean útiles en nuevas aplicaciones, encontramos el poliestireno en juguetes, piezas de refrigerador, gabinetes de radio y televisión, cajas de acondicionamiento de aire, objetos caseros de todo tipo, envases, cajas ornamentales, difusores de luz en interiores, recipientes para helados y refrescos, además de muchos otros artículos.

Es necesario elegir el tipo de poliestireno adecuado, para obtener las propiedades deseadas en la pieza moldeada, además las propiedades del poliestireno deben ser consideradas cuando se construye el molde, teniendo en cuenta los factores que influyen en las tolerancias dimensionales.

CAPITULO III

PROCESOS DE POLIMERIZACION

El poliestireno puede ser producido comercialmente por tres distintos tipos de proceso, dependiendo del estado físico del sistema de polimerización. En orden decreciente de importancia industrial son: Polimerización en bulto ó masa, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión. Un resumen de los diferentes tipos de proceso, así como sus características se encuentra en la tabla II. Cuando un tipo de poliestireno puede ser fabricado por varios métodos, la elección se debe basar principalmente, en un análisis de costo de equipo involucrado, así como el volumen y costo de producción.

3.1 POLIMERIZACION EN MASA

El poliestireno puede ser obtenido por procesos de polimerización en masa, en forma continua ó por lotes, siendo los principales problemas el alto calor exotérmico de la reacción y la elevada viscosidad de las soluciones concentradas de poliestireno en estireno. La reacción de polimerización es por radicales libres y la iniciación puede ser puramente térmica ó catalizada, utilizando peróxidos generadores de radicales libres.

3.1.1 PROCESO CONTINUO

Un proceso de polimerización en masa modificado incluye una pequeña cantidad de solvente, como el etilbenceno pu

TABLA II.- TECNICAS DE POLIMERIZACION

METODO	SISTEMA DE POLIMERIZACION.	VENTAJAS	DESVENTAJAS	FACTORES DE COSTO.
Polimerización en solución por lotes.	Estireno - diluido -- con solvente.	Mucho mejor control de temperatura.	El solvente reduce el peso molecular y la velocidad de reacción.	Secado del polímero. Recuperar solvente. Recipientes de polimerización.
Polimerización en suspensión.	Agua usada como medio con agentes estabilizantes. Catalizadores para la polimerización.	Sin dificultades con el calor de polimerización. Recipientes de polimerización simples. El material volátil puede ser reducido a bajos niveles con los adecuados catalizadores y programa de temperatura.	Posible contaminación con el agua y agentes estabilizadores. Operación por lotes.	Catalizadores. Estabilizadores. Lavado y secado del polímero. Peletizado del polímero seco.

METODO	SISTEMA DE POLIMERIZACION.	VENTAJAS	DESVENTAJAS	FACTORES - DE COSTO.
<p>Polimerización en emulsión.</p>	<p>Agua usada como medio con agentes emulsificantes para obtener partículas extremadamente pequeñas.</p>	<p>Rápida reacción sin dificultades con el calor de polimerización. Muchas copolimerizaciones no son posibles por otras técnicas. Adaptables a polimerización continua. Utilidad del látex. Recipientes de polimerización simples. El polímero tiene más alta temperatura de distorsión (10°C) que obtenido en la polimerización en masa.</p>	<p>Contaminación del polímero con agua y agentes emulsificantes. Deficiente claridad y color del polímero. Amplia distribución de peso molecular.</p>	<p>Catalizadores. Estabilizadores. Coagulantes Lavado y secado del polímero. Peletizado del polímero seco.</p>

METODO	SISTEMA DE POLIMERIZACION.	VENTAJAS	DESVENTAJAS	FACTORES - DE COSTO.
Polimeriza <u>ción</u> en ma <u>sa</u> por lo <u>tes</u> .	Monómero - de estireno puro.	Sencillez. Alta clar <u>idad</u> . Excelentes propieda <u>des</u> eléc <u>tricas</u> .	Pobre con <u>trol</u> de tem <u>peratura</u> . Distribu <u>ción</u> de peso molecu <u>lar</u> amplia.	Recipien <u>tes</u> de polimeriza <u>ción</u> . Equipo de manejo y - molienda.
polimeriza <u>ción</u> en ma <u>sa</u> /solu <u>ción</u> conti <u>nua</u> .	Monómero - de estireno alimentado conti <u>nuamente</u> - al reactor.	Producto - más unifor <u>me</u> . Alta clar <u>idad</u> . Excelente color.	Problemas - mecánicos - en el mane <u>jo</u> del polí <u>mero</u> terminado debido a su alta - viscosidad.	Equipo cos <u>to</u> so. Baja velo <u>cidad</u> de - producción por unidad volumen de equipo.

ra aumentar la transferencia de calor y disminuir la viscosidad. Tal proceso es denominado como polimerización en solución.

Estos dos procesos son importantes para la producción de homopolímeros de estireno y de algunos copolímeros incluyendo los de alto impacto. En general las mezclas reaccionantes para la producción de homopolímeros tienen menor viscosidad, que la mezcla de polímeros de alto impacto, debido a que es necesario disolver el polibutadieno (hule que proporciona la resistencia al impacto), antes de llevar a cabo la polimerización. Normalmente los equipos son diseñados para producir ambos tipos de poliestireno, dando así más flexibilidad a la planta.

El peso molecular promedio es afectado significativamente por la temperatura de polimerización, concentración del catalizador y solvente (si es usado). La polimerización en masa del estireno en forma continua, puede ser llevada a cabo en dos pasos. Una prepolimerización que consiste en la polimerización parcial del estireno en reactores tipo autoclave con agitación, continuando después en los reactores de torre ó directamente en estos últimos se puede realizar la polimerización completa. También es posible utilizar los reactores autoclave como recipientes finales de polimerización.

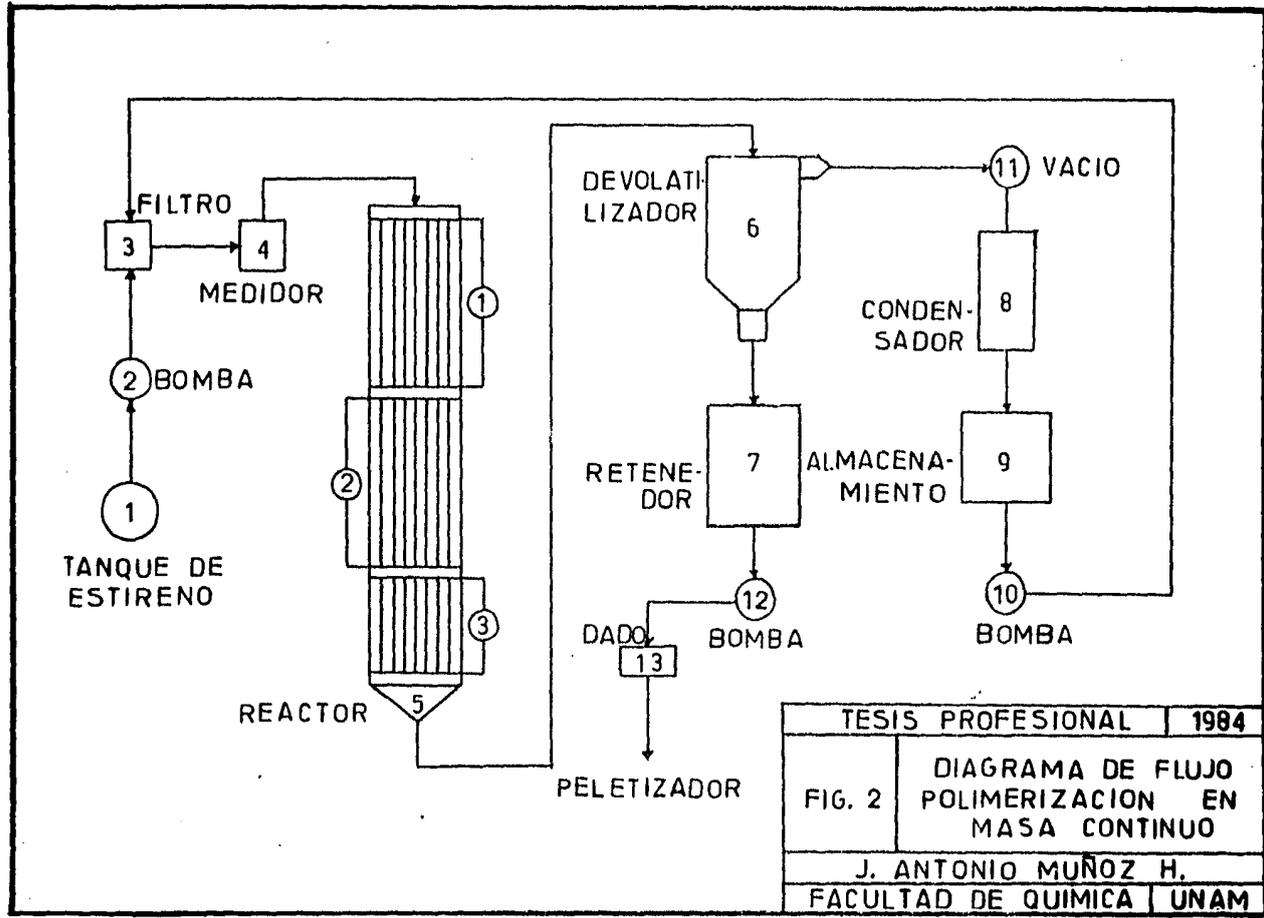
Los reactores autoclave son fabricados generalmente de acero inoxidable y cuando van a ser operados con altas concentraciones de polímero, emplean algunas modificaciones para mejorar la transferencia de calor, por ejemplo :

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

Los reactores de torre son ampliamente usados, para la producción de homopolímeros y copolímeros de estireno. Se pueden diseñar para todos los niveles de polimerización, incluyendo mezclas reaccionantes de altas viscosidades. Generalmente son fabricados de acero inoxidable y puede estar provistos de medios de agitación, para mejorar los coeficientes de transferencia de calor. De igual forma se puede utilizar un solvente, para reducir la viscosidad de la mezcla. Su diseño mecánico puede ser similar al de un cambiador de calor ó a una extrusora.

En este proceso la polimerización no es completa, por lo que se hace necesario el uso de devolatilizadores, para separar el monómero sin reaccionar el polímero, así como el solvente si es usado.

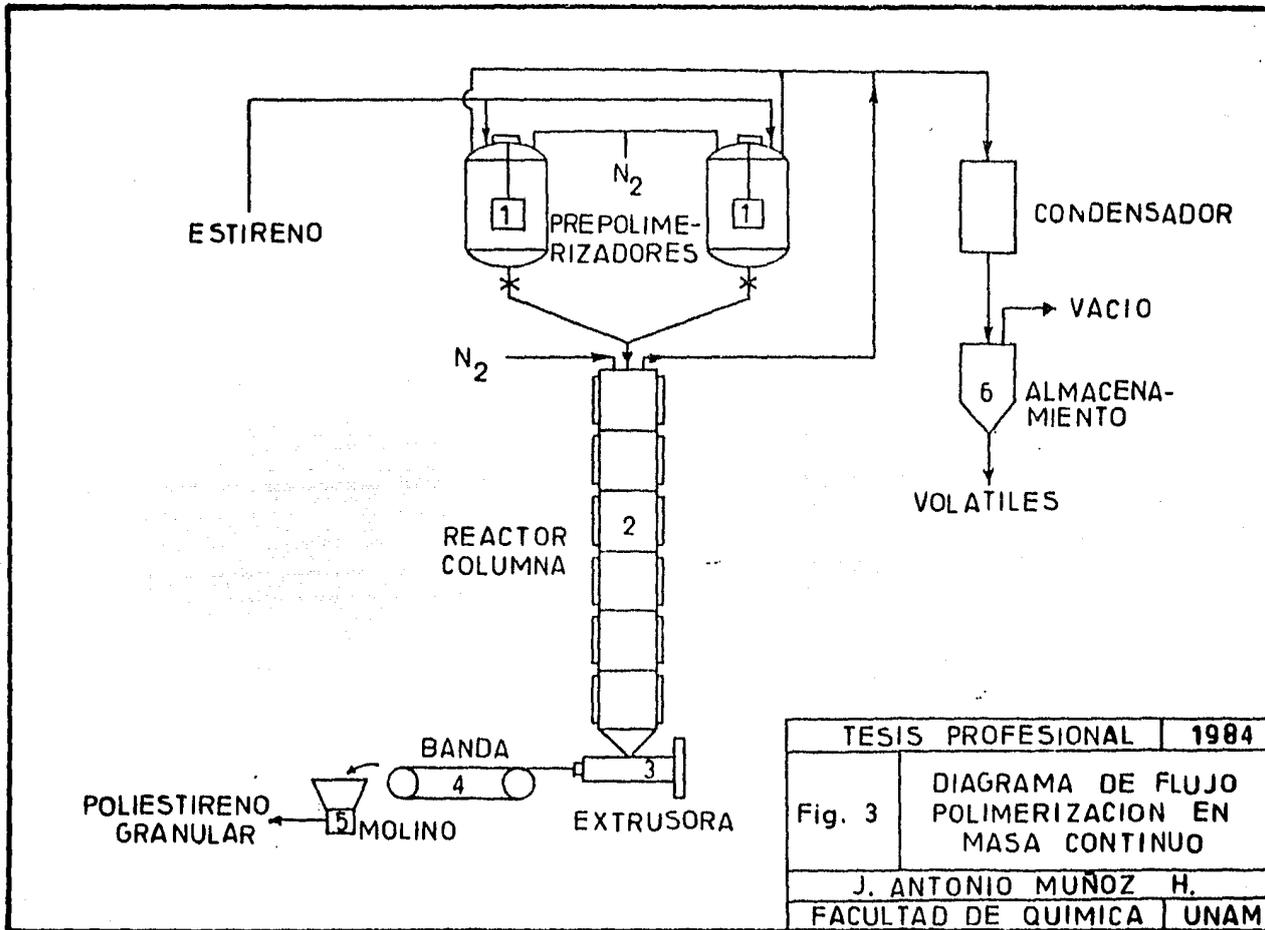
La figura 2 muestra un ejemplo de este tipo de proceso que utiliza un reactor de tubos vertical. El monómero de -



TESIS PROFESIONAL		1984
FIG. 2	DIAGRAMA DE FLUJO POLIMERIZACION EN MASA CONTINUO	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM

estireno es transportado del tanque de almacenamiento (1), por medio de una bomba dosificadora (2), pasando por el filtro (3) y un medidor de flujo (4) a la parte superior del reactor de tubos, que está dividido en tres zonas. La primera se mantiene a 100°C y tiene un tiempo de residencia de trece horas, la temperatura de la segunda zona es de 135°C y en un tiempo de residencia de cinco horas, alcanza una conversión de 90%. La polimerización se completa en la tercera zona, donde la alta temperatura reduce al mínimo la cantidad de monómero sin reaccionar. La mezcla reaccionante pasa a un devolatilizador (6), donde se separa el monómero residual por medio de un sistema de vacío (11) y después se condensa (8) y almacena (9), para que sea alimentado nuevamente, utilizando una bomba dosificadora (10). El poliestireno libre de monómero cae dentro de un recipiente retentador (7), de donde es forzado a pasar por un dado (13), usando una bomba de engranes (12). El poliestireno en forma de tiras que sale del dado, se enfría en una tina con agua, se corta en pequeños pelets y finalmente se almacena ó envasa.

Otro ejemplo es mostrado en la figura 3, en donde el estireno es alimentado continuamente a los prepolimerizadores (1), que son mantenidos a 80°C y con un tiempo de residencia de 55 horas, se alcanza una conversión de 30 %. Después la mezcla reaccionante es alimentada a la parte superior del reactor de columna (2), en donde la polimerización es terminada. El reactor está dividido en seis zonas independientes, que son calentadas por medio de vapor sobrecalentado, a temperaturas entre 100 y 180°C , excepto la última que es calentada a 220°C por medio de resistencias eléctricas. A esas temperaturas la polimerización se lleva a -



TESIS PROFESIONAL		1984
Fig. 3	DIAGRAMA DE FLUJO POLIMERIZACION EN MASA CONTINUO	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM

cabo suavemente y con velocidad considerable. La alta temperatura final de la columna garantiza la completa polimerización. Después de un tiempo promedio de residencia de 30 horas, el polímero deja la columna a través de un extruder (3) y es transportado sobre una banda de acero, enfriada -- con agua y aire (4), a un molino (5), donde es granulado.

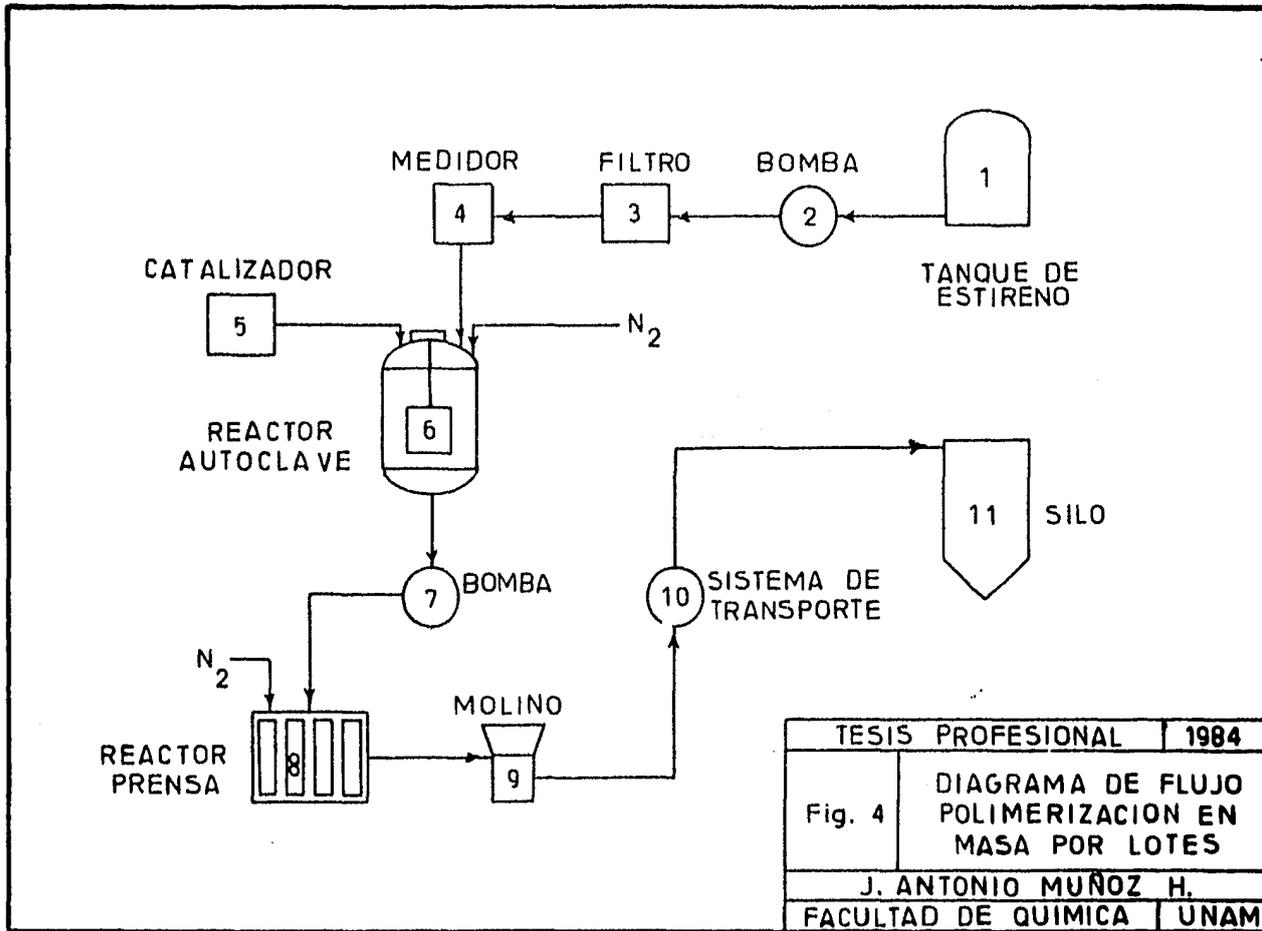
Todos los componentes volátiles son eliminados del polímero por medio del sistema de vacío (6).

Aunque estos sistemas operan bajo condiciones muy variables, particularmente la temperatura, las propiedades -- del poliestireno producido son marcadamente constantes, una vez que el equilibrio dinámico del sistema ha sido alcanzado.

3.1.2 PROCESO POR LOTES

Uno de los métodos para polimerizar estireno que ha sido usado por mucho tiempo, es el proceso que utiliza como reactor un equipo similar a un filtro prensa. En la cámara de polimerización el calor de la reacción es controlado por enfriamiento en las superficies exteriores de los platos, -- colocados a ambos lados del marco que normalmente es de un espesor de cinco pulgadas.

La figura 4 muestra un diagrama de flujo de este proceso, en el cual el estireno es alimentado del tanque de almacenamiento (1), por medio de una bomba centrífuga (2), a un reactor prepolimerizador (6), pasando por un filtro (3), y un medidor de flujo (4). Este reactor tipo autoclave con -- agitación, está construido de acero inoxidable y previsto de un sistema de control de temperatura de la masa reaccio-



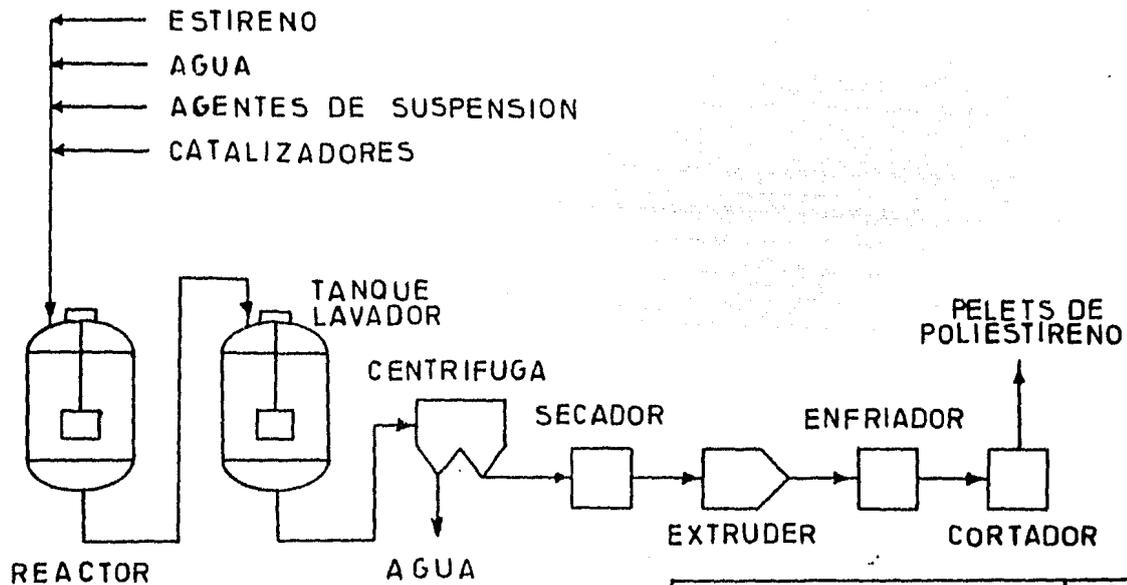
nante que incluye la chaqueta a través de la cual circula agua caliente ó fría.

Después de adicionar el estireno se agrega el iniciador de la polimerización así como plastificantes y otros aditivos (5). Se calienta la carga a 90 °C aproximadamente y después de alcanzar una viscosidad fijada de antemano, la melaza es transportada al reactor prensa (8), por medio de una bomba de engranes (7), llenando todas las cavidades del reactor. Estos reactores son capaces de manejar 9 000 kilogramos de polímero por carga. El control de la reacción en el reactor prensa es llevado a cabo manualmente. Conforme la reacción avanza la temperatura se eleva y cuando alcanza los 115 °C, se alimenta agua que pasa por la superficie exterior de los platos para mantener la temperatura entre 120 - 125 °C. Después que la exóterma de la reacción ha pasado se suspende el agua y se alimenta vapor para elevar la temperatura de la cámara de polimerización a 160 °C aproximadamente, manteniéndola durante dos horas para agotar el monómero residual. A continuación los platos son enfriados y la placa de poliestireno removida utilizando un malacate y transportada al molino (9).

El poliestireno granular es enviado a los silos de almacenamiento (II) por medio de un soplador (10). Posteriormente es extruido para colorearlo ó mezclarlo con otros materiales, también puede envasarse tal como sale del molino.

3.2 POLIMERIZACION EN SUSPENSION

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



TESIS PROFESIONAL		1984
Fig. 5	DIAGRAMA DE FLUJO POLIMERIZACION EN SUSPENSION	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM

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

Este proceso es generalmente por lotes y se utilizan reactores tipo autoclave enchaquetados con agitación, fabricados en acero inoxidable o de acero al carbón vidriados en el interior. El uso casi universal del agua como medio de suspensión limita un poco la temperatura de reacción. Se utilizan iniciadores solubles unicamente en el monómero.

Coloides protectores ó agentes de suspensión son necesarios para impedir la aglomeración de las gotitas durante la polimerización. Estos estabilizadores pueden ser de dos clases:

- 1) Polímeros orgánicos solubles en agua como por ejemplo al alcóhol polivinílico, metil cáululosa y pectina.
- 2) Compuestos inorgánicos, insolubles en el agua y estireno, tales como el óxido de zinc, silicatos de magnesio y fosfato tricalcico, finalmente molidos, casi siempre son utilizados con un surfactante.

La figura 5, muestra un proceso de polimerización por suspensión típico. Las cantidades de cada materia prima y las condiciones de operación varían dependiendo de la aplicación del producto. Normalmente las relaciones agua: estireno están entre 1:1 y 2:1 y se utiliza de 1:0 al 5.0 % de estabilizador. La cantidad de iniciador (peróxidos orgánicos), así como la temperatura de polimerización determinan el peso molecular.

Después de adicionar las materias primas al reactor la suspensión se calienta a la temperatura de polimerización - y después de 10 horas aproximadamente se alcanza una conversión cercana al 95%. En este punto las gotitas de poliestireno están completamente duras. A continuación la temperatura se eleva y mantiene a 135 °C , durante dos horas para disminuir la concentración de monómero residual a menos de 0.1 % y posteriormente se enfría el reactor.

La suspensión es transferida al tanque lavador, el polímero es separado del agua y agentes de suspensión, se seca y posteriormente es extruido obteniéndose finalmente en forma de pelets. Este proceso será tratado más ampliamente en el capítulo cinco.

La contaminación del polímero por residuos del catalizador ó agentes de suspensión puede limitar la utilidad de este proceso el cual es utilizado cuando otros procesos no son económicos ó se va a producir perlas de poliestireno expandible, resinas de intercambio iónico ó materiales con -- temperaturas de distorsión relativamente altas.

3.3 POLIMERIZACION EN EMULSION

La importancia de los procesos por emulsión ha decrecido significativamente para los homopolímeros de estireno, - durante los últimos treinta años. Algunos polímeros, especialmente los de alto peso molecular y los resistentes a al

tas temperaturas son fabricados por procesos en emulsión. -

Generalmente los reactores para la polimerización en suspensión pueden ser usados para los procesos de emulsión. -

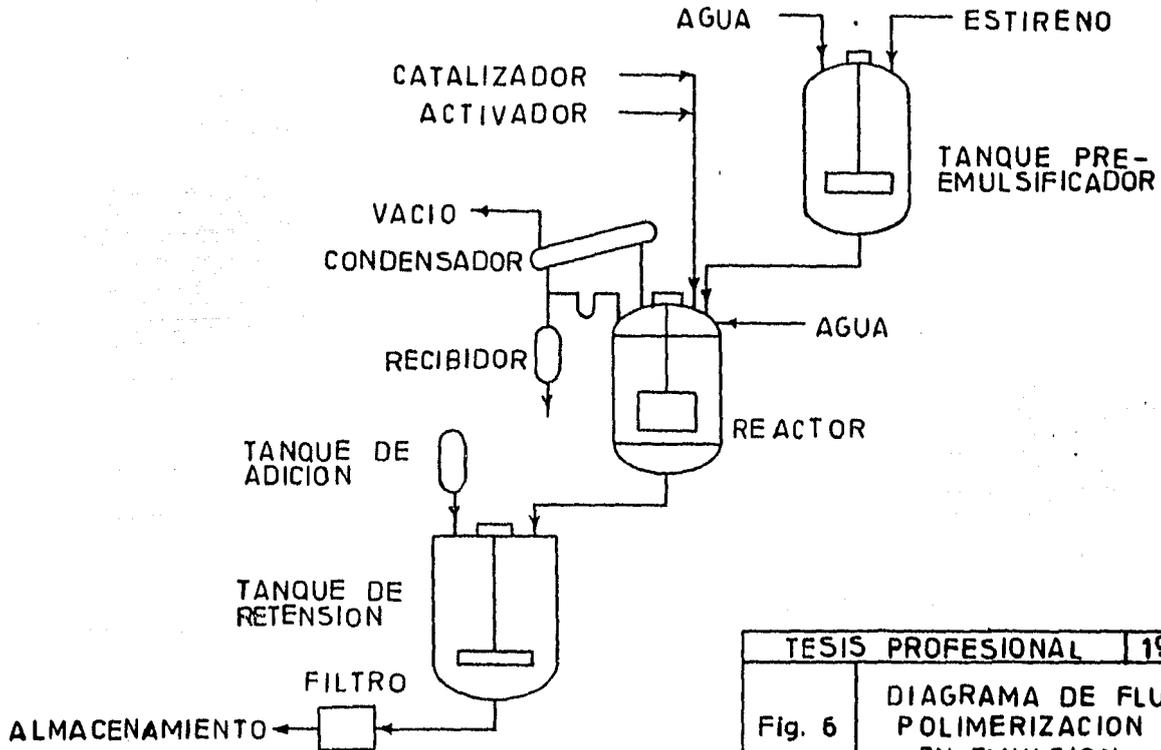
El agua utilizada como medio de dispersión permite un excelente control de la temperatura. Se logran velocidades de polimerización considerablemente altas a bajas temperaturas, obteniéndose simultáneamente altos pesos moleculares.

La contaminación del polímero con los agentes emulsificantes y estabilizadores es el más serio problema de este proceso.

En general el primer paso de la polimerización por emulsión es similar al de suspensión, primero se forma una dispersión de gotitas muy finas ($500 - 5\ 000 \text{ \AA}$), en agua por medio de una agitación muy intensa. El proceso de dispersión es ayudado por agentes coloidales protectores como por ejemplo: pectinas, alcohol polivinílico, glicol celulosa metil celulosa. También se utilizan agentes modificadores de la tensión superficial tales como: lauril, sulfato de sodio, abietato de amonio, oleatos, estearatos y jabones en general. El catalizador normalmente usado es el persulfato de potasio ó el peróxido de hidrógeno, los cuales son solubles en agua. Por lo tanto la iniciación de la reacción se realiza en la interfase agua - estireno. En muchas ocasiones es ventajoso controlar el pH de la emulsión.

Al final de la reacción el látex obtenido es coagulado por calentamiento, enfriamiento, adicionando ácidos ó alcohol. El polímero coagulado es lavado vigorosamente para

eliminar materiales extraños y después secado. También puede utilizarse en forma de látex para fabricar pinturas. La figura 6 muestra un diagrama de flujo para producción de homopolímeros y copolímeros de estireno por el proceso de emulsión por lotes.



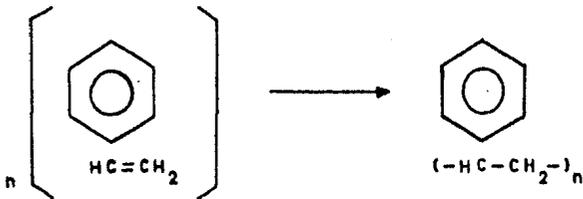
TESIS PROFESIONAL		1984
Fig. 6	DIAGRAMA DE FLUJO POLIMERIZACION EN EMULSION	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM

CAPITULO IV

POLIMERIZACION DE ESTIRENO

4. I.- NATURALEZA DE LA REACCION DE POLIMERIZACION:

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



Aunque la naturaleza exacta de la polimerización de estireno no es rigurosamente conocida, el polímero puede ser caracterizado por su grado promedio de polimerización (el valor de n) ó más precisamente por la distribución de los valores de n . La polimerización se produce por calor únicamente y/o, con ayuda de catalizadores, así como en presencia de materiales relativamente inertes tales como solventes, cargas, pigmentos, plastificantes, etc. Además forma una variedad de copolímeros con otros monómeros.

TABLA III.- VELOCIDAD DE POLIMERIZACION Y PESO MOLECULAR, DEL ESTIRENO A VARIAS TEMPERATURAS DE POLIMERIZACION. (NO CATALIZADA)

TEMPERATURA DE POLIMERIZACION. (°C)	VELOCIDAD - INICIAL DE POLIM. (%Hr)	VISCOSIDAD AL 10 % EN TOLUENO. (cps)	PESO MOLECULAR PROMEDIO
60	0.089	3000	2,250,000
70	0.205	1400	1,400,000
80	0.462	650	880,000
90	1.02	360	610,000
100	2.15	200	420,000
110	4.25	120	310,000
120	8.5	75	230,000
130	16.2	48	175,000
140	28.4	30	130,000
160	-	14	83,000

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

- a) El doble enlace desaparece.
- b) El calor generado en la reacción es de 160 cal/gr, casi equivalente al de hidrogenación del doble enlace.
- c) La densidad se incrementa de 0.905 a 1.045 gr/ml - en función también de la conversión.
- d) El índice de refracción se incrementa de 1.5439 a 1.5910, en función de la conversión.

- e) El peso molecular aumenta de 104 a 100,000 más ó - menos dependiendo de las condiciones de polimerización. Ver tabla III.
- f) Las propiedades generales, cambian de un líquido - aromático químicamente reactivo con propiedades fisiológicas similares al benceno a un polímero amorfo, no tóxico, inerte, sólido y alto peso molecu--lar.

Desde el punto de vista mecanismo existen dos diferentes métodos de polimerización de estireno. El más importante comercialmente y que será presentado aquí, es el de radicales libres, el otro método depende de reacciones iónicas.

Las características generales de la polimerización de estireno puro por radicales libres son las siguientes:

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

La curva de velocidad de polimerización, --- muestra tres distintos períodos cuya naturaleza -

está determinado por las condiciones de polimerización.

- a) Un período lento al principio de la reacción, conocido como inducción el cual está asociado con la presencia de inhibidores y otras impurezas que actúan como retardadores.
- b) Un período de polimerización relativamente rápido que persiste hasta casi el final de la reacción, en el cual la velocidad de la reacción depende exponencialmente de la temperatura. En la figura 7, se muestra como varía la conversión en función del tiempo a diferentes temperaturas (polimerización térmica). El período de inducción está prácticamente ausente en estos ejemplos. La dependencia de la velocidad inicial de polimerización térmica está dada por la ecuación:

$$\text{Velocidad inicial (\%/Hr)} = 10^{10.55} 10^{-4170/T^{\circ}\text{K}}.$$

- c) Al final la velocidad de reacción decrece conforme el monómero es agotado, este efecto es más notorio a bajas temperaturas y con monómeros impuros. En la figura 9 se muestra que arriba de un 80% de conversión, la velocidad de reacción disminuye significativamente. Esto tiene un gran impacto en el producto terminado, ya que el monómero residual actúa como plastificante en el polímero disminuyendo la temperatura de distorsión, haciéndolo más quebradizo con el tiempo cuando el monómero se evapora, además favorece el amarillamiento del polímero cuando es expuesto a altas temperaturas ó a la luz del sol debido a su sensibilidad a la oxidación. Generalmente es impráctico continuar la polimerización por

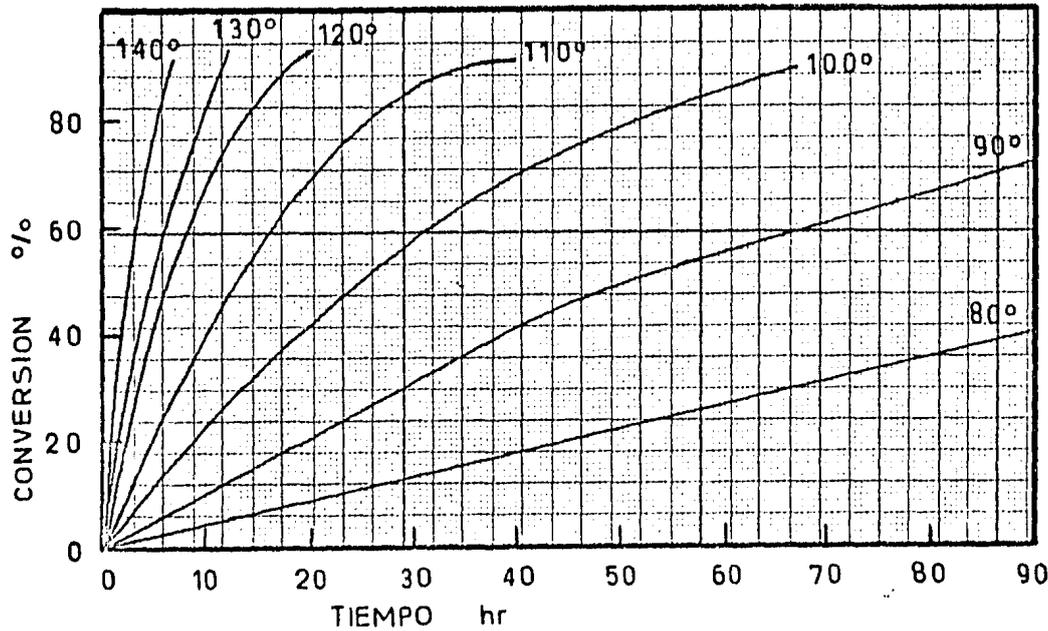


FIG. 7.- CONVERSION DE ESTIRENO A POLIESTIRENO A VARIAS TEMPERATURAS EN FUNCION DEL TIEMPO.

períodos tan largos de tiempo, un corto tratamiento final a altas temperaturas es equivalente, a un largo período a bajas temperaturas. El uso de catalizadores especiales en la polimerización, así como la devolatilización del producto terminado son los métodos utilizados para obtener bajo contenido de monómero residual.

- 2.- Como se observa en la tabla III, la temperatura no solo afecta la velocidad de reacción, sino también el peso molecular del producto. La figura 8 muestra la relación que existe entre la velocidad inicial de polimerización y el peso molecular, en la polimerización térmica. Una relación similar pero en diferente línea puede obtenerse para la polimerización catalizada.
- 3.- La reacción total no corresponde a un orden cinético simple con respecto al monómero. A altas temperaturas (170°C) la reacción es cercana al segundo orden hasta el 70% de conversión, a 127°C , la reacción es de primer orden para el 85% de polimerización, a 75°C el 65% de la reacción obedece un orden cinético cero. A temperaturas entre 25 y 50°C , el orden aparente es negativo. La polimerización de estireno en solución es de segundo orden con respecto al monómero en el rango de $30-150^{\circ}\text{C}$.
- 4.- La adición de compuestos puede afectar seriamente la velocidad de polimerización, el peso molecular ó ambos, esos compuestos están clasificados en la siguiente forma:

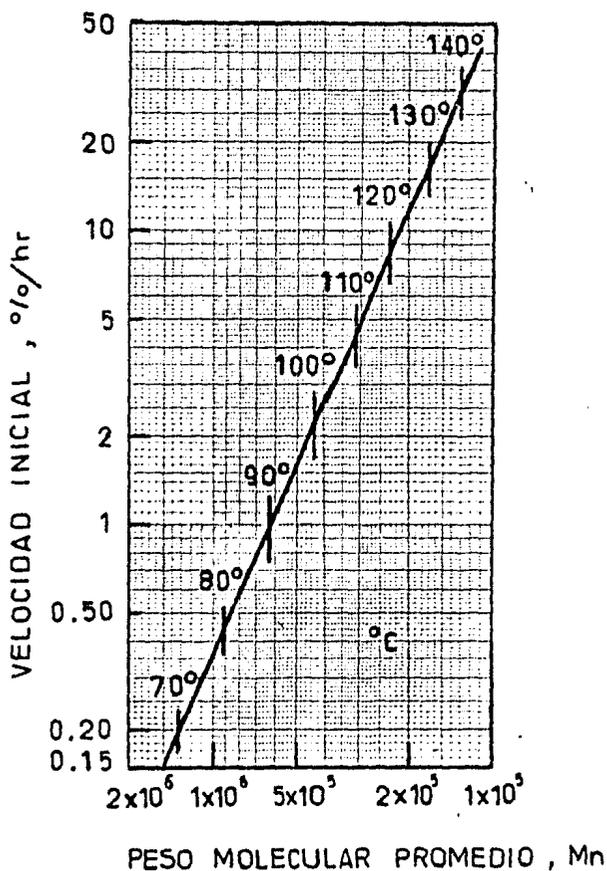


Fig. 8. RELACION ENTRE LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACION Y EL PESO MOLECULAR A VARIAS TEMPERATURAS.

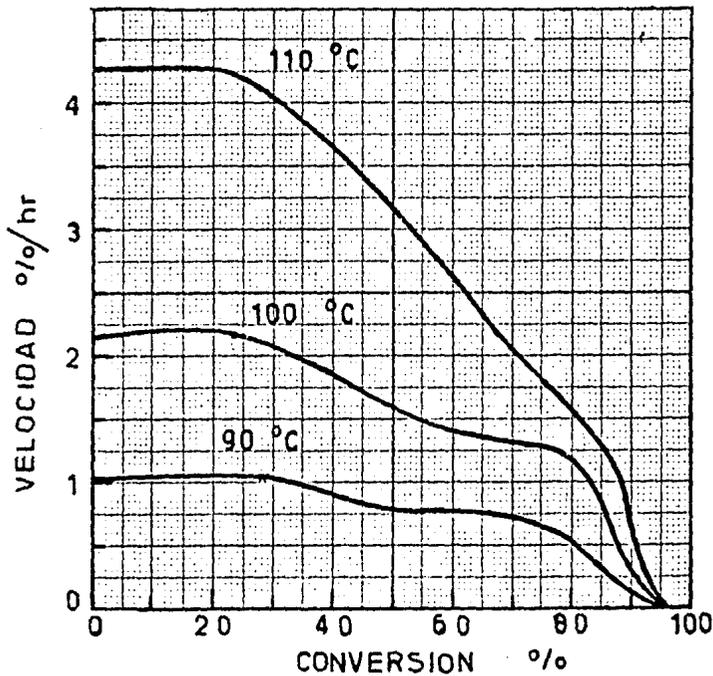
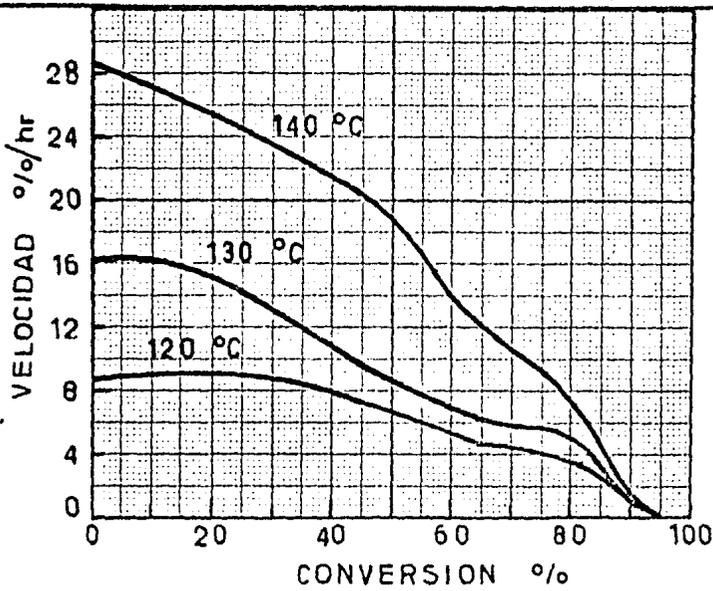


Fig. 9
VELOCIDAD DE POLIMERIZACION TERMICA EN FUNCION DE LA CONVERSION, A VARIAS TEMPERATURAS.

- 4
- a) **GENERADORES DE RADICALES LIBRES.**- Son compuestos - los cuales rompen un enlace en forma homolítica por acción del calor, luz u otra radiación para formar radicales libres reactivos. Ejemplos típicos son: peróxido de benzoílo, terbutil peroctato, perbenzoato de terbutilo y azo, bis, isobutilo nitrilo. Su efecto sobre la polimerización, es incrementar la velocidad de polimerización y al mismo tiempo disminuir el peso molecular del polímero. En la figura 10, se muestra el efecto del tiempo, temperatura y catalizador sobre el peso molecular promedio.
- b) **AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA.**- Casi todos los compuestos químicos caen dentro de esta categoría.- El efecto aislado de un agente de transferencia de cadena es reducir, el peso molecular del polímero - sin afectar la velocidad de polimerización. Sin embargo muchos compuestos también disminuyen la velocidad de reacción. Ejemplos típicos son los alkil mercatanos, étil benceno y varias olefinas no polimerizables.
- c) **RETARDADORES E INHIBIDORES.**- El efecto de estos compuestos es reducir la velocidad de polimerización - (retardadores) ó suprimir completamente la reacción (inhibidores). Por razones prácticas la distinción es hecha entre los dos efectos sin embargo por mecanismo la diferencia esta en el grado de la reacción. Como se mencionó anteriormente los agentes de transferencia de cadena también afectan como retardadores. Inhibidores típicos son el terbutil catecol, benzoquinona, hidroquinona, azufre y sales férricas la figura 11 muestra la diferencia entre inhibido-

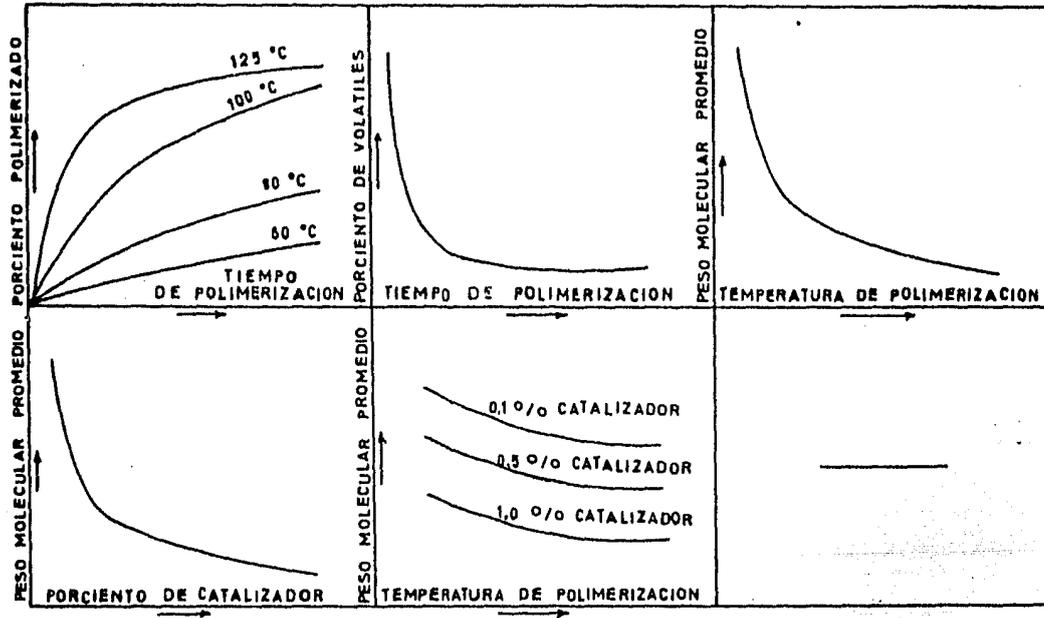


Fig. 10. REPRESENTACION DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACION.

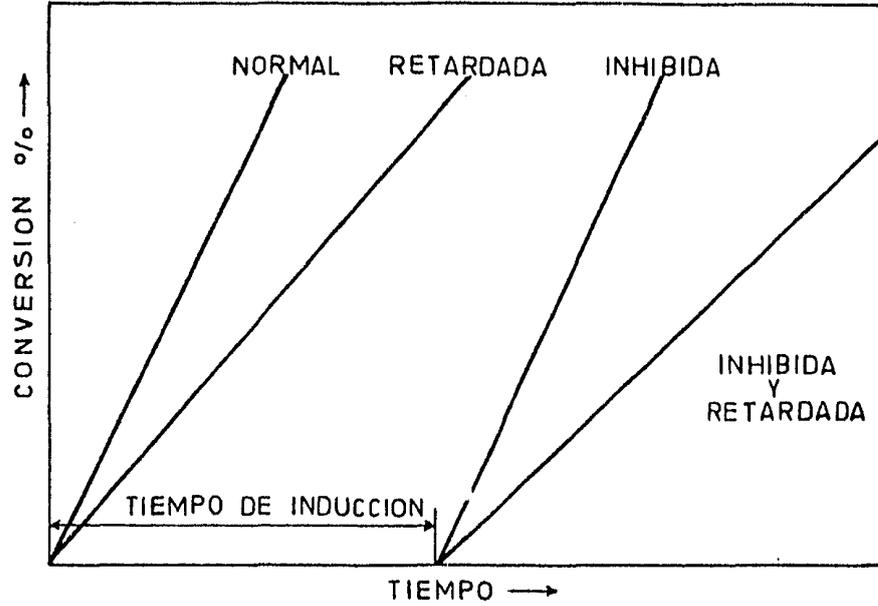


Fig. 11. ILUSTRACION DE INHIBICION Y RETARDACION.

res y retardadores.

El monómero de estireno preparado comercialmente, es enviado con 10 ppm aproximadamente de un --- inhibidor para suprimir la polimerización térmica durante su manejo y almacenamiento.

4.2 MECANISMO

Desde el punto de vista radicales libres simples, la secuencia de eventos a través de los cuales el estireno es convertido en polímero de alto peso molecular puede ser dividida en cuatro pasos distintos que son: generación de radicales libres iniciadores, iniciación de la cadena, propagación ó crecimiento y terminación de las cadenas.

INICIACION DE LA CADENA.

El paso esencial de la reacción de polimerización, es la iniciación ó creación de centros activos los cuales pueden ser formados por los siguientes métodos:

- a) Iniciación Térmica.— La naturaleza de la reacción, de iniciación espontánea no ha sido bien definida en la actualidad. Se ha propuesto un mecanismo para la activación térmica pura, el cual involucra -- una reacción de iniciación bimolecular llevada a cabo por la colisión de dos moléculas de monómero para producir un diradical.



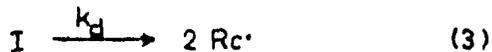
Por lo tanto la velocidad de iniciación será expresada por la ecuación.

$$r_i = k_d (M)^2 \quad (2)$$

En donde r_i = Velocidad de iniciación

k_d = Constante de velocidad para la descomposición térmica

- b) Iniciación Catalizada.- Este método para la iniciación de la polimerización de estireno depende de la adición de un generador de radicales libres ó iniciador, el cual también es denominado como catalizador aún cuando no lo es ya que queda integrado a la cadena de polímero. En general todos los iniciadores siguen la reacción:



En donde la descomposición térmica unimolecular del iniciador I produce dos radicales Rc· los cuales inician la polimerización. La diferencia entre los diversos tipos de iniciadores es básicamente debida a lo siguiente:

- 1.- Las condiciones bajo las cuales la descomposición homolítica ocurre afecta la reacción. Para muchos casos es principalmente una función de la temperatura, aunque en algunas ocasiones la naturaleza del solvente es importante.

- 2.- El radical primario R_c puede descomponerse produciendo un radical de diferente reactividad.
- 3.- Pérdida del iniciador debido a reacciones de atrapamiento siendo esto reflejado en la llamada eficiencia del iniciador.

La velocidad de iniciación será:

$$r_i = \frac{d(M_0)}{dt} = 2k_d f(I) \quad (5)$$

En donde: f = Eficiencia del catalizador

k_d = Constante de velocidad para la descomposición del iniciador.

(I) = Concentración del iniciador

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

- c). **Iniciación Fotoquímica.**- Los rayos ultravioleta son muy efectivos para la iniciación fotoquímica debido a que una molécula de monómero puede ser activada por la absorción de luz, produciéndose la siguiente reacción:



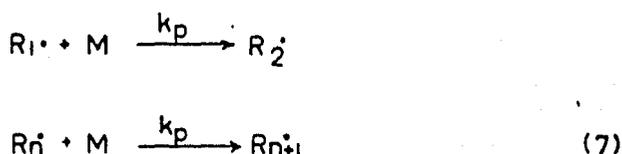
Este tipo de activación del monómero de estireno es muy poco utilizado ya que el estireno puede ser fácilmente polimerizado por otros medios.

PROPAGACION

El crecimiento de la cadena de polímero consiste en la

rápida adición de las moléculas de estireno a el radical libre, esta adición conserva a el radical libre el cual continúa funcionando como un centro activo. La velocidad de propagación es muy rápida comparada con la velocidad de iniciación y produce cadenas de polímero de alto peso molecular.

La reacción de propagación se puede representar de la siguiente forma:



Suponiendo que todos los radicales libres tienen la misma reactividad:

$$r_p = -\frac{d(M)}{dt} = k_p (R \cdot) (M) \tag{8}$$

$$(R \cdot) = \Sigma (R_n \cdot)$$

- En donde:
- r_p = Velocidad de propagación
 - k_p = Constante de velocidad para la propagación
 - $(R \cdot)$ = Concentración total de radicales libres
 - (M) = Concentración de monómero.

Por medio de experimentos se ha observado que el tiempo -

requerido para el crecimiento de unas mil unidades de monómero en una cadena de poliestireno a alta temperatura (140 °C) esta entre 10^{-3} y 10^{-2} seg.

TERMINACION DE LA CADENA

Existen dos reacciones importantes por medio de las cuales un radical de polímero creciendo se convierte en molécula muerta. Dos radicales pueden terminarse mutuamente por combinación ó desproporciónación.



En donde: P = Molécula de polímero muerta

k_{tc}, k_{td} = Constante de velocidad para las dos reacciones

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

La velocidad de desaparición de radicales libres es dada por:

$$r_t = -\frac{d(R \cdot)}{dt} = 2(k_{tc} + k_{td})(R \cdot)^2 = 2k_t (R \cdot)^2 \quad (11)$$

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

La velocidad neta de cambio en la concentración de radicales libres esta dada por la ecuación:

$$\frac{d(R\cdot)}{dt} = r_i - 2 k_t (R\cdot)^2 \quad (12)$$

Suponiendo el estado estable en el cual la velocidad a la que se generan los radicales libres es igual a la velocidad a la que son consumidos, la velocidad de cambio en la concentración de los radicales libres sera igual a cero, por lo tanto:

$$(R\cdot) = \left(\frac{r_i}{2 k_t} \right)^{1/2} \quad (13)$$

La velocidad de propagación es esencialmente la misma -- que la velocidad total de desaparición de monómero, ya que el número de monómeros usados en la ecuación 4 es muy pequeño -- comparado con el utilizado en la ecuación 7. Entonces sustituyendo la ecuación 13 en la 8 tenemos:

$$r_p = k_p (M) \left(\frac{r_i}{2 k_t} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Si la polimerización es iniciada térmicamente:

$$r_p = \left(\frac{k_p^2 k_d}{2 k_t} \right)^{1/2} (M)^2 \quad (15)$$

Si la polimerización es iniciada catalíticamente:

$$r_p = \left(\frac{k_p^2 k_d f}{k_t} \right)^{1/2} (M)(I)^{1/2} \quad (16)$$

Por lo tanto la velocidad total de polimerización catalítica en las primeras etapas de la reacción (hasta el 30% de conversión), será proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador y si f es independiente de (M) , también será proporcional a la concentración de monómero. A conversiones mayores la viscosidad de la mezcla reaccionante se incrementa y se observa una desviación de la cinética de primer orden, produciéndose un incremento en la velocidad de reacción y peso molecular, denominado autoaceleración ó efecto gel. Este efecto es debido a una disminución en la velocidad a la cual las moléculas de polímero se difunden a través del medio viscoso, reduciendo la facilidad de que dos radicales de polímero creciendo se junten y terminen. Como la velocidad de terminación disminuye, el número de cadenas creciendo se incrementa, el tiempo de vida de los radicales de polímero aumenta también, dando como resultado un incremento en la velocidad de propagación y peso molecular.

A conversiones muy altas (95%) y después de que la propagación ha sido controlada por la difusión, la velocidad de polimerización cae a valores muy bajos.

La longitud cinética de las cadenas v es definida como el número de unidades de monómero consumidas por centro activo y es obtenida así :

$$v = \frac{r_p}{r_i} = \frac{r_p}{r_t} \quad (17)$$

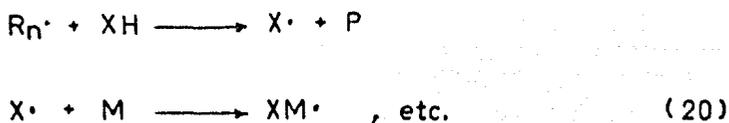
Tenemos que:

$$v = \frac{k_p(M)}{2k_t(R\cdot)} \quad (18)$$

Eliminando la concentración del radical libre con la ecuación 13 y sustituyendo la ecuación 5, tenemos :

$$v = \frac{k_p(M)}{2(k_t k_d f)^{1/2} (I)^{1/2}} \quad (19)$$

Si no se llevan a cabo otras reacciones que las discutidas, la longitud cinética de las cadenas puede ser relacionada con el grado promedio de polimerización \bar{X}_n , para la terminación por combinación $\bar{X}_n = 2v$ y para la terminación por desproporciónación $\bar{X}_n = v$. Esto es cierto para algunos sistemas, pero otros presentan grandes desviaciones obteniéndose -- más moléculas de polímero por centro activo. Estas desviaciones son resultado de las reacciones de transferencia.



Donde X puede ser monómero, iniciador, solvente y otro agente de transferencia de cadena adicionado. La transferencia con el polímero es omitida ya que no se produce una nueva molécula de polímero.

El grado de polimerización es por lo tanto:

$$\begin{aligned} \bar{X}_n &= \frac{\text{Velocidad de Propagación}}{\sum \text{Velocidades de todas las reacciones que producen polímero}} \\ &= \frac{r_p}{fk_d(I) + k_{tr,M}(M)(R \cdot) + k_{tr,S}(S)(R \cdot) + k_{tr,I}(I)(R \cdot)} \end{aligned} \quad (21)$$

En donde los terminos en el denominador representan la -- terminación por combinación y transferencia con el monómero, - solvente e iniciador respectivamente. Si la terminación es -- por desproporsionación el primer término será $2fk_d(I)$.

Si las constantes de transferencia son definidas como:

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}, C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad (22)$$

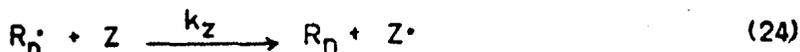
Y suponiendo la terminación por combinación; tenemos:

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{k_t r_p}{k_p^2 (M)^2} + C_M + C_S \frac{(S)}{(M)} + C_I \frac{k_t r_p^2}{k_p^2 f k_d (M)^3} \quad (23)$$

Este análisis supone que los radicales formados en el pro- ceso de transferencia son tan reactivos como el radical origi- nal de otra forma se obtendrá retardación ó inhibición.

Un retardador es definido como una substancia que puede - reaccionar con un radical para formar productos incapaces de - adicionar monómeros. Si el retardador, es muy efectivo, no se forma polímero y ésta condición es llamada inhibición y la --- substancia inhibidor.

La cinética de la polimerización en presencia de inhibido- res ó retardadores puede ser descrita así:



En donde

Z = inhibidor

Se supone que el radical Z• no inicia la polimerización - y es terminado sin regeneración de Z . En directa analogía con la ecuación 23 tenemos que:

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{k_t r_p}{k_p^2 (M)^2} + C_z \frac{(Z)}{(M)} \quad (25)$$

\bar{x}_n puede definirse también como la relación del número total de unidades monoméricas presentes con respecto al número total de macromoléculas.

$$\bar{x}_n = \frac{\sum i N_i}{\sum N_i} \quad (26)$$

Donde N_i = Número de macromoléculas de la especie i
i = Grado de polimerización de la especie i

Ya que:

$$i = \frac{M_i}{M_0} \quad (27)$$

Donde: M_i = Peso molecular de la especie

M_0 = Peso molecular del monómero

Sustituyendo tenemos que:

$$\bar{x}_n = \frac{\sum M_i N_i}{M_0 \sum N_i} \quad (28)$$

Se define el peso molecular número promedio como:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (29)$$

Por lo tanto:

$$\bar{M}_n = X_n M_0 \quad (30)$$

En la polimerización isotérmica iniciada y por lotes, la velocidad de descomposición del iniciador de acuerdo a la ecuación 3 será:

$$-\frac{d(I)}{dt} = k_d (I) \quad (31)$$

Integrando, el resultado es:

$$(I) = (I)_0 e^{-k_d t} \quad (32)$$

Sustituyendo la ecuación 32 en la ecuación 16 e integrando tenemos:

$$-\ln \frac{(M)}{(M)_0} = 2 k_p \left(\frac{f(I)_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} (1 - e^{-k_d t/2}) \quad (33)$$

La ecuación anterior describe adecuadamente la conversión de monómero a polímero en función del tiempo hasta una conversión del 35%. A mayores conversiones la viscosidad de la mezcla reaccionante llega a ser tan alta que las reacciones de terminación son controladas por la difusión de las cadenas creciendo (efecto gel) y k_t disminuye apreciablemente, incrementando la velocidad de polimerización.

CAPITULO V

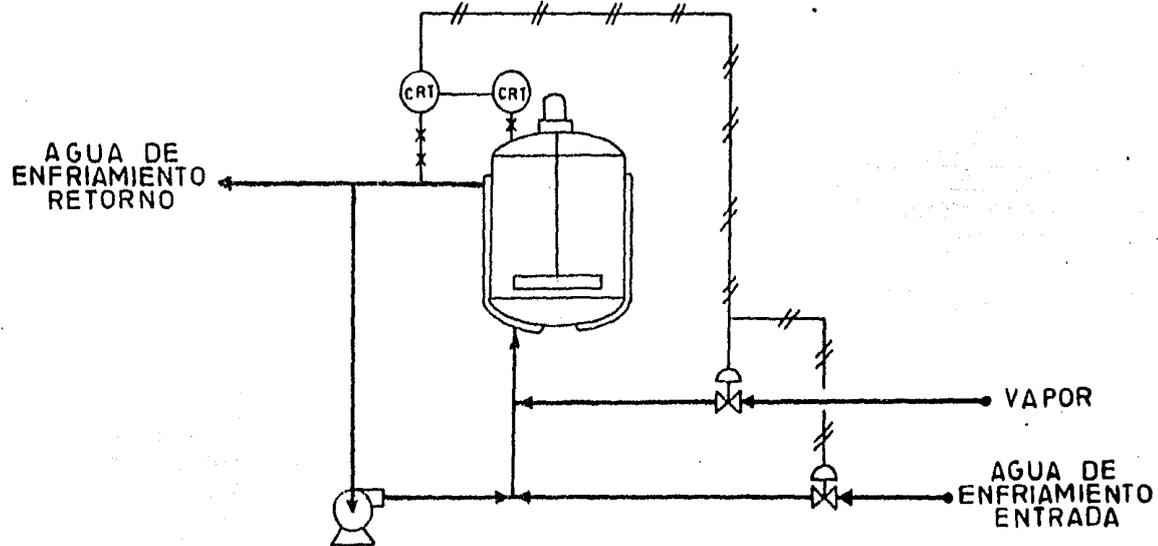
POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN SUSPENSION

El proceso de polimerización por suspensión es normalmente por lotes utilizando reactores tipo autoclave provistos de agitador, baffles y una chaqueta a través de la cual circula agua caliente ó fría para controlar la temperatura durante la polimerización. El diseño mecánico de los reactores puede variar considerablemente dependiendo del tipo de producto que va a fabricar, condiciones de operación, capacidad, etc. Los reactores son normalmente fabricados en acero inoxidable ó acero al carbón vidriado en el interior. Los reactores vidriados tienen la ventaja de ser químicamente inertes y menores cantidades de polímero se adhiere a las paredes (el cual reduce la transferencia de calor) y además es más fácil removerlo. La principal desventaja es que se estrellan fácilmente.

Una de las principales variables en la polimerización, por suspensión es la temperatura de reacción y es controlada generalmente por un sistema de instrumentación en cascada ya que proporciona mayor sensibilidad y control. En la figura 12 se muestra un diagrama de flujo del sistema de control en cascada con bomba de recirculación.

5.1 DESCRIPCION DEL PROCESO

El proceso de polimerización es llevado a cabo generalmente a presión atmosférica, lo cual permite que se pueda muestrear la carga fácilmente por la entrada hombre del reactor para observar la estabilidad de la suspensión, du--



TESIS PROFESIONAL		1984
Fig. 12	DIAGRAMA DE FLUJO SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA DEL REACTOR	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM

rante la polimerización. Sin embargo esto limita la temperatura máxima de operación ya que por ejemplo en la ciudad de México, el punto de ebullición del agua es de 92°C.

El proceso está constituido de las siguientes etapas:

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

La figura 13 muestra el perfil de temperatura en función del tiempo, el ciclo de polimerización oscila entre 12 y 16 hrs. a una temperatura comprendida entre 50 y 80 °C.

Los componentes básicos de una suspensión son:

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

El proceso depende de la formación de gotas de estireno en el agua ocasionadas por la agitación del reactor, y con la ayuda de pequeñas cantidades de agentes de suspensión, se evita la coalescencia de las gotas de monómero, mientras la polimerización transcurre por la acción de los catalizadores y la temperatura. Cada gota de monómero, recubierta por agente de suspensión, se comporta como un pequeño reactor de polimerización en masa. Como el tamaño de las gotas es pequeño, el calor de la reacción se disipa fácilmente en el agua y el control de la temperatura del reactor es relativamente fácil, como consecuencia del alto calor específico del agua empleada y los altos coeficien--

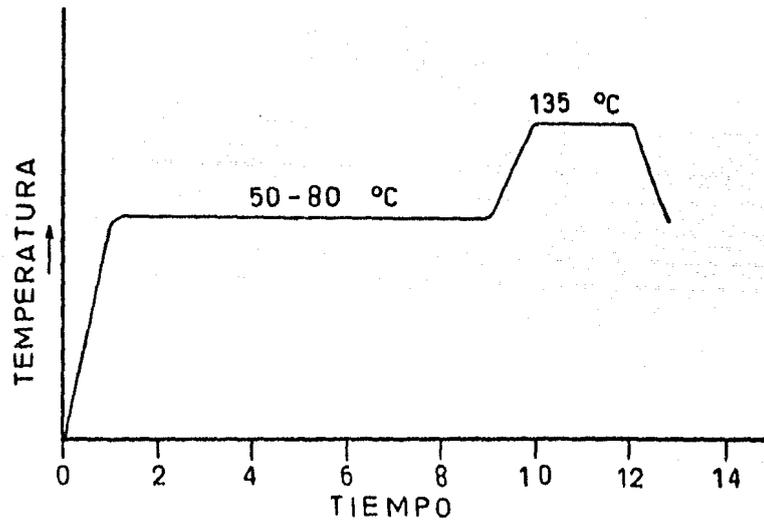
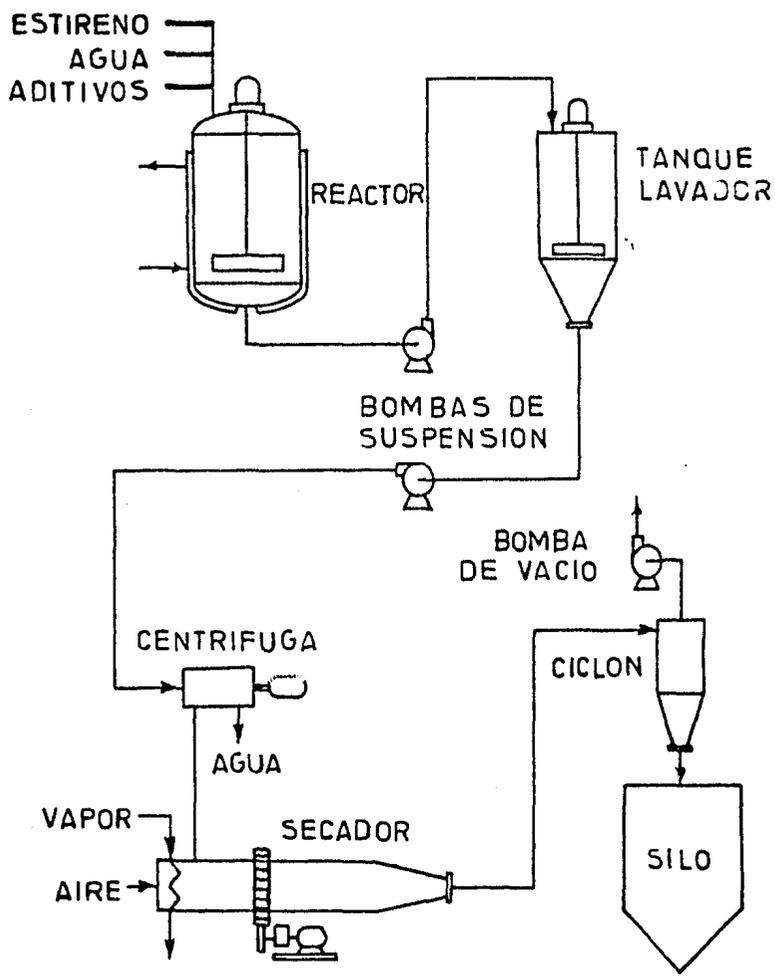


Fig. 13. PERFIL DE LA TEMPERATURA DE POLIMERIZACION

tes de transmisión de calor en la pared del reactor, debido a la baja viscosidad del sistema. La relación en peso entre el monómero y el agua varía entre 50:50 y 25:75. Valores -- más bajos están limitados económicamente y más altos son ex-- cluidos porque la cantidad de agua, es insuficiente para con-- tener las gotas individualizadas.

En la figura 14 se muestra un diagrama de flujo del -- proceso de polimerización. El agua de la calidad adecuada es cargada al reactor, se adicionan los agentes de suspen-- sión y se inicia la agitación. Posteriormente se carga el estireno, iniciadores, aditivos y se calienta la carga a la temperatura de polimerización. La agitación controlada de la carga dispersa el monómero en forma de pequeñas gotas. -- La reacción de polimerización es fuertemente exotérmica y -- una vez iniciada, requiere remover el calor generado, para mantener la temperatura constante.

Al inicio de la polimerización, la agitación del reac-- tor mantiene las perlas de estireno a un tamaño muy pequeño debido a su baja viscosidad. Conforme la polimerización se efectúa, la conversión de estireno a poliestireno en cada -- perlita, aumenta su viscosidad y tendencia a aglomerarse, -- ocurriendo una continua aglomeración, fusión y rompimiento de perlas, como se muestra esquemáticamente en la figura 15. Entre el 20 y 30 % de conversión, las perlas son muy pegaj-- sas, incrementándose la velocidad de aglomeración y resul-- tando insuficiente la agitación para romper las gotas fusio-- nadas, ya que su viscosidad es alta. Las perlas de estire-- no-poliestireno, tenderán a unirse y aumentará su tamaño.. El agente de suspensión presente en el sistema, tratará de impedir la coalescencia de las perlas, formando una capa --



TESIS PROFESIONAL		1984
Fig. 14	DIAGRAMA DE FLUJO POLIMERIZACION EN SUSPENSION	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM

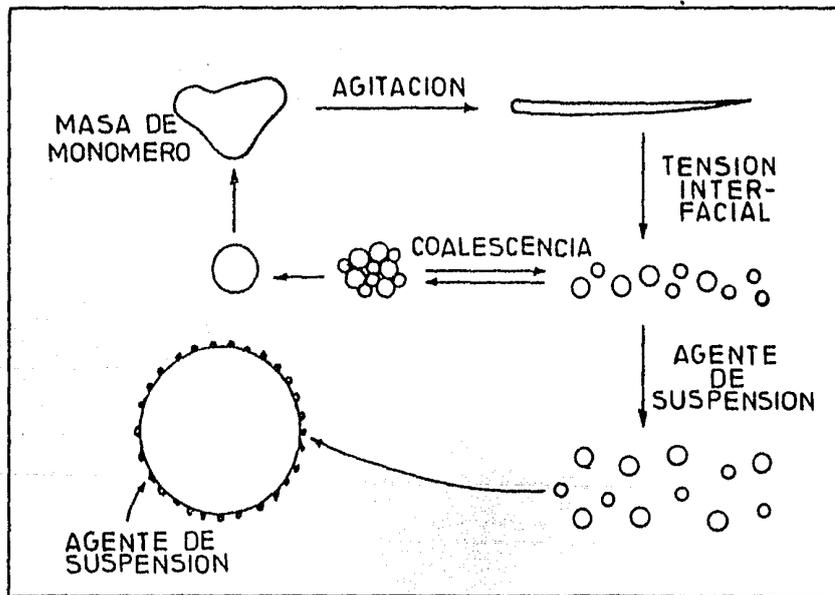


Fig. 15. ESQUEMA DE LA DISPERSION DE ESTIRENO EN AGUA.

protectora en su superficie.

Al aumentar el tamaño de las perlas, se reducirá su área específica (área/peso), el tamaño máximo que alcanzarán las perlas, estará en función de la superficie que pueda ser protegida con el agente de suspensión presente en el sistema. Este equilibrio se alcanza aproximadamente al 35 por ciento de conversión, de aquí en adelante el tamaño de las perlas permanecerá constante, durante el resto de la polimerización, y cada gota será independiente. Al continuar aumentando la cantidad de polímero en cada perla, se hace más dura y finalmente la adhesividad desaparece. Al llegar al 96 % aproximadamente de conversión, las perlas están completamente duras.

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

5.2 ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO

El poliestireno producido por el proceso de suspensión es obtenido en forma de perlas pequeñas, redondas y de flujo libre. Las características requeridas suelen ser:

1) Tipo de poliestireno.

Para una temperatura de polimerización determinada, la concentración del iniciador, debe ser establecida de acuerdo al tipo de producto que se va a fabricar,

ya que una mayor cantidad, ocasionará una disminución en el peso molecular promedio y viceversa. Los aditivos empleados para modificar al polímero, deben utilizarse con la calidad y cantidad adecuada, para lograr una suspensión estable, durante el proceso y un polímero con las propiedades deseadas.

2) Pureza.

Las impurezas de los reactantes, además de actuar como inhibidores, pueden ocluirse en las gotas y dar lugar a polímeros de mala calidad. La pureza final -- del producto viene condicionada, por los tratamientos de limpieza a los que se someten las partículas de polímeros ya formadas para eliminar completamente los agentes de suspensión.

3) Monómero residual.

La cantidad de monómero residual tiene una marcada influencia en el producto terminado, ya que el estireno actúa como plastificante del polímero, modificando sus propiedades físicas. Generalmente se adiciona al inicio de la polimerización, un catalizador que se descompone a la temperatura de agotamiento, por ejemplo: Diterbutil diperoxiftalato ó el terbutil perbenzoato. El uso de estos iniciadores y la elevación de temperatura reducen la concentración de estireno residual a niveles aceptables (menos del 0.1%)

4) Tamaño de partícula.

El control del tamaño de partícula es importante para aplicaciones específicas. Para plásticos de extrusión y moldeo, el rango es de 0.4 a 1.0 mm. Para espuma de poliestireno los tamaños pueden variar de 0.3 a 2.5 mm., dependiendo de la aplicación. El principal problema en este proceso es la formación, de una suspensión tan uniforme como sea posible, de las gotas de monómero en la fase acuosa y evitar la coalescencia de esas gotas, durante el proceso de polimerización. El estireno tiene una tensión superficial menor que el agua, por lo tanto cuando un sistema agua-estireno es agitado, una suspensión inestable es formada, ocurriendo un continuo rompimiento, aglomeración y fusión de las gotas de estireno. Si la agitación se detiene, el sistema se separará en sus dos fases respectivas.

Sin la presencia del agente de suspensión, la dispersión se aglomeraría después de 20% de conversión -- aproximadamente. Por lo tanto una combinación de los agentes de suspensión y la agitación turbulenta, evita la aglomeración de las perlas, hasta que son transformadas en partículas esféricas sólidas, con el tamaño promedio deseado.

El tamaño de partícula, depende de la velocidad de agitación y ésta debe ser siempre mayor que la velocidad crítica ó velocidad mínima para que las dos fases inmiscibles se dispersen y viene dada por la expresión (bibliografía No. 7 y 8):

$$N_c = K D^{-2/3} \left(\frac{\mu_c}{\rho_c} \right)^{1/9} \left(\frac{\rho_c - \rho_d}{\rho_c} \right)^{0.26} \quad (1)$$

Donde; D = Diámetro del reactor.

K = Constante.

ρ = Densidad.

μ = Viscosidad.

Subíndice c = Fase continua.

Subíndice d = Fase dispersa.

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

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

a) Coalescencia de las gotas.

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

lescencia se intensifica al disminuir el tamaño de las gotas y se puede definir un diámetro mínimo de gota, - por debajo del cual la coalescencia es generalizada. - Este diámetro mínimo es el que hace igual, la energía cinética de la gota y su energía de adhesión. Esta dado por la siguiente expresión.

$$d_p \text{ mín} = \text{cte} \cdot \rho^{-3/8} \cdot (N^3 D_1^2)^{-1/4} \cdot A(s)^{-3/8} \quad (2)$$

Donde: N = Número de revoluciones por minuto
 D_1 = Diámetro del agitador.
 $A(s)$ = Energía necesaria para separar dos gotas adheridas.

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

b) Ruptura de las gotas.

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

$$We = \text{cte} \cdot \frac{(N^3 D)^{2/3} \cdot d_p \text{ máx}^{5/3} \cdot \rho}{\sigma} = \text{CTE.} \quad (3)$$

Por lo tanto:

$$d_p \text{ máx} = \text{cte} \cdot \sigma^{-3/5} \cdot \rho^{-3/5} \cdot N^{-6/5} \cdot D_1^{-2/5} \quad (4)$$

Donde: σ = Tensión superficial.

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

c) Separación de las fases

Si las partículas son grandes, debido a la diferencia de densidad pueden llegar a separarse las fases. El tamaño máximo que puede ser mantenido en suspensión, aumenta con la velocidad del agitador y viene dado por la expresión:

$$d_p \text{ máx} = \text{cte} (N^3 D_1^2)^2 \left(\frac{\rho_c}{\rho_d - \rho_c} \right)^3 \frac{1}{g^3} f(\phi) \quad (5)$$

Donde: g = fuerza de gravedad.

$f(\phi)$ es una función empírica y ϕ es la relación entre el volúmen de la fase dispersa y la fase continua.

Para un determinado sistema, las ecuaciones (2), (4) y (5) definen los límites de estabilidad de la suspensión. Para que una suspensión sea estable, el diámetro de la gota tiene que ser mayor que $d_p \text{ mín}$ (coalescencia), menor que $d_p \text{ máx}$ (ruptura) y también menor que $d_p \text{ máx}$ (separación). En la figura 16, se muestra la región de estabilidad. Dentro de esta región no hay interacción individual.

Si el número de revoluciones es menor que el de la abscisa A, $d_p \text{ mín}$ (coalescencia) es más grande que $d_p \text{ máx}$ (separación) y la dispersión se separará en sus fases. Si las revoluciones por minuto son mayores que las de la abscisa B, $d_p \text{ mín}$ (coalescencia) es mayor que $d_p \text{ máx}$ (rompimiento), y la dispersión se comportará como una suspensión inestable. La estabilidad de la sus-

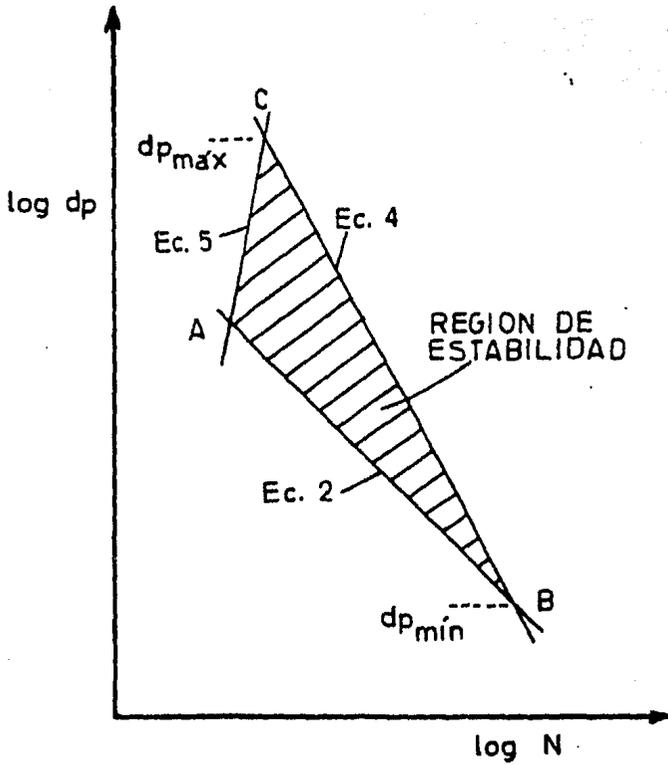


Fig. 16 . REGION DE SUSPENSIONES ESTABLES .

pensión es incapaz de evitar la coalescencia en el caso de las gotas pequeñas, ya que la energía necesaria para separar dos gotas, causará inestabilidad en las gotas individuales. A energías específicas suministradas (RPM), más altas que $N_{\text{máx}}$, las gotas se aglomerarán y por lo tanto no se podrán considerar como elementos individuales a lo largo del tiempo.

Si el número de revoluciones es menor que $N_{\text{máx}}$, las gotas se aglomerarán y fusionarán (coalescencia), hasta que alcancen el diámetro a el cual ellas puedan ser estabilizadas.

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

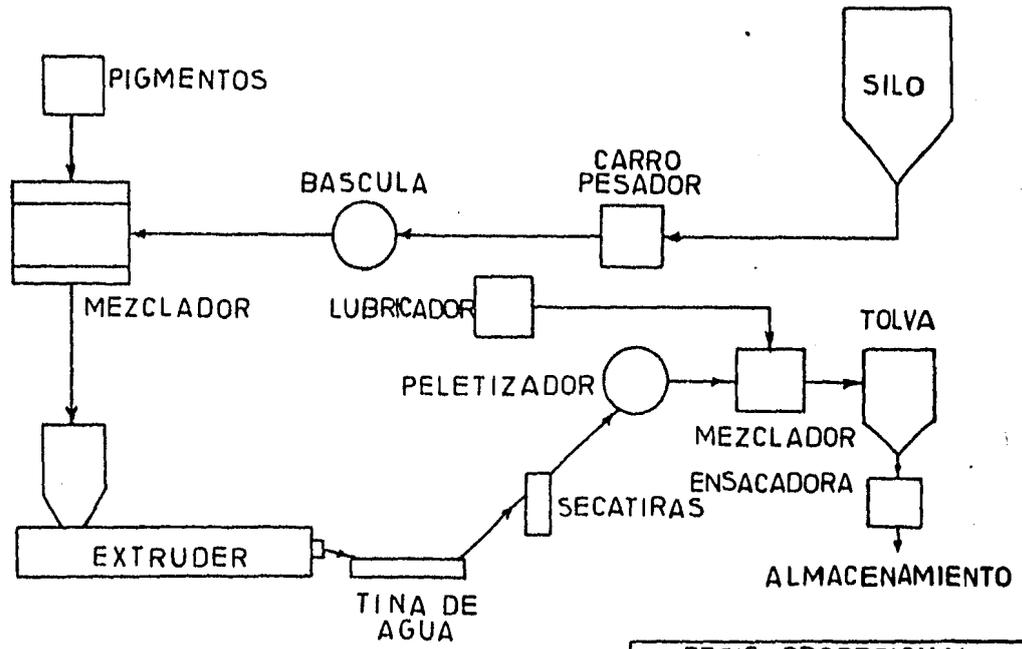
Si por alguna desviación del proceso, el tamaño de partícula comienza a incrementar en forma anormal, será necesario adicionar cantidades extras de agentes de suspensión, para frenar el crecimiento. Si esto no da resultado, la coalescencia continuará hasta la separación de fases, a pesar de la agitación. Por lo tanto será necesario drenar el reactor, para evitar que la carga polimerice en el interior, en forma de una masa continua.

5.3 EQUIPO CORRIENTE ABAJO

Una vez que el proceso de polimerización ha terminado, la carga del reactor es transferida al tanque lavador, provisto de un sistema de agitación para mantener suspendidas las perlas de poliestireno. Cuando se utilizan compuestos insolubles en agua como agentes de suspensión, se adiciona en el tanque lavador, algún ácido para neutralizarlos y formar sales solubles, facilitando así su separación de las perlas.

Del tanque lavador, la suspensión es alimentada a una centrífuga continua, en donde el poliestireno es separado de la fase acuosa y enjuagado con agua limpia. Las perlas húmedas son descargadas en un secador rotatorio, el cual elimina la humedad por medio de aire caliente. Al salir del secador se envía a los silos de almacenamiento, utilizando un sistema de transporte neumático ó mecánico.

Estas perlas de poliestireno, son prácticamente un producto intermedio. En la figura 17, se muestra un diagrama de flujo del proceso de extrusión del poliestireno. Las perlas almacenadas en los silos, son muestreadas y probadas en el laboratorio, para determinar su conveniente uso. El proceso de extrusión tiende a amarillear el polímero, por lo tanto para la producción de poliestireno cristal, solo las perlas de mayor cristalinidad deben ser usadas. Algunos colores muy claros y el blanco, son difíciles de hacer si el poliestireno tiene una coloración amarillenta. Por lo tanto es obvio que el polímero obtenido en el reactor, tiene su máxima flexibilidad si es cristalino.



TESIS PROFESIONAL		1984
Fig. 17	DIAGRAMA DE FLUJO PROCESO DE EXTRUSION DE POLIESTIRENO	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM

Las perlas son descargadas de los silos de almacenamiento, dentro de unos carros pesadores, previamente tarados y son colocados después sobre una báscula, para pesar exactamente la cantidad de poliestireno. Las perlas son alimentadas a un mezclador, junto con lubricantes y pigmentos si son requeridos. Se mezclan durante un tiempo predeterminado y posteriormente son descargadas en la tolva de la extrusora. En el extruder, las perlas son reblandecidas por calentamiento externo y por el calor debido al trabajo mecánico. El tornillo del extrusor, mezcla completamente los aditivos, pigmentos y poliestireno. El plástico reblandecido es obligado a pasar a través de un dado, para formar filamentos continuos, que pasan a través de una tina de enfriamiento, donde se solidifican. El exceso de agua de los filamentos que salen de la tina, es eliminado por medio de aire, proveniente de un ventilador, (secadora). El peletizador corta los filamentos en pellets de uniforme longitud, -- los cuales caen dentro de un clasificador vibratorio, donde los pellets largos y pequeños son separados. Si es necesaria una lubricación externa, se adiciona en este punto con un dosificador continuo. Los pellets clasificados entran en un mezclador continuo, donde son mezclados con el lubricante. Finalmente el poliestireno es descargado en una ensacadora.

5.4 MATERIAS PRIMAS

Monómero de estireno

La principal materia prima es el estireno, siendo sumamente importante su calidad, ya que la estabilidad de la -- suspensión y la reacción de polimerización, son muy sensi--

bles a las impurezas. La tabla IV muestra un análisis típico del monómero de estireno comercial.

Para evitar la polimerización del estireno durante su transporte y almacenamiento, se le adiciona desde su fabricación, de 8 a 20 ppm de terbutil catecol, el cual es un inhibidor de la polimerización. Cantidades mayores que las indicadas, pueden variar considerablemente el peso molecular del polímero producido con una misma formulación, por lo que deben ser tomadas en cuenta, para ajustar la concentración del iniciador.

Ya que el estireno es un líquido inflamable, es necesario tomar ciertos cuidados en su almacenamiento. Generalmente las paredes de los tanques son aisladas en el exterior para evitar que los rayos solares, eleven la temperatura de almacenamiento y se favorezca la polimerización. Si la temperatura máxima de almacenamiento es menor que el flash point del estireno, unicamente será necesario instalar un arrestallamas en el venteo, para evitar que se pueda introducir una chispa. Si la temperatura es mayor, se empleará una atmosfera de gas inerte sobre la superficie del líquido, para prevenir que puedan inflamarse los vapores de estireno. Sin embargo si el inhibidor utilizado es el terbutil catecol, se deberá aerear el estireno antes de introducirlo al tanque ó burbujear una pequeña cantidad aire continuamente en el interior, para asegurar que exista oxígeno disuelto en el monómero, para que éste inhibidor funcione adecuadamente.

Los tanques de almacenamiento, bombas y líneas son construidas de acero al carbón y antes de que el estireno

TABLA IV.- ANALISIS TIPICO DEL ESTIRENO COMERCIAL.

Color	Saybolt 25
Gravedad específica a 25/25 °C	0.9044
Indice de refracción a 25 °C	1.5437
Punto de congelación °C	-30.64
Polímero en el monómero %	0.0
Fenil acetileno %	0.0002
Aldehidos como acetaldehido %	0.0039
Aldehidos como benzaldehido %	0.0094
Peróxidos como dietil peróxido %	0.0008
Cloro %	0.0059
Azufre %	0.0015
Terbutil catecol ppm	15.0

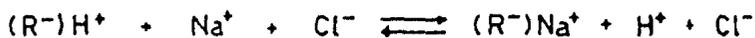
entre el reactor, pasa a través de un filtro, el cual retiene las partículas mayores de 10 micras, que generalmente son óxidos de fierro, los cuales forman sales durante la polimerización, afectando fuertemente la estabilidad de la suspensión, produciendo perlas deformes ó pérdidas de suspensión. Después del filtro las líneas y accesorios son de acero inoxidable. Las aleaciones de materiales con cobre, no son utilizadas en líneas y accesorios en contacto con el estireno, ya que éste lo ataca, adquiriendo una coloración verdosa.

Agua deionizada.

Ya que el agua es utilizada como medio de suspensión,

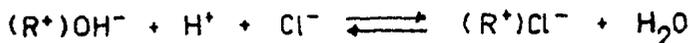
debe contener la mínima cantidad de impurezas, para que pueda proporcionar una suspensión estable y una máxima repetibilidad de resultados. La alta pureza del agua requerida - para los procesos de suspensión, exige eliminar prácticamente todos los contaminantes presentes en el agua disponible. Existen dos tipos de impurezas en el agua, en primer lugar están los sólidos suspendidos, que son eliminados por filtración. En segundo lugar tenemos las sales disueltas, llamadas electrólitos, que le imparten la propiedad de conducir la electricidad. Para eliminar estas impurezas, el agua es sometida a un proceso de desmineralización, utilizando resinas de intercambio iónico. Este proceso es únicamente para eliminar especies iónicas del agua.

El intercambio iónico puede ser definido, como la transposición de iones de la misma carga eléctrica, que se lleva a cabo cuando un electrólito en solución, entra en contacto con un sólido conteniendo otra especie iónica. Este intercambio de iones sigue la ley de electroneutralidad ó sea - que un catión monovalente, se intercambiará por otro catión monovalente, por ejemplo:



Donde: (R^-) = Resina catiónica.

Para eliminar los aniones se utiliza otro tipo de resina, la reacción sería:

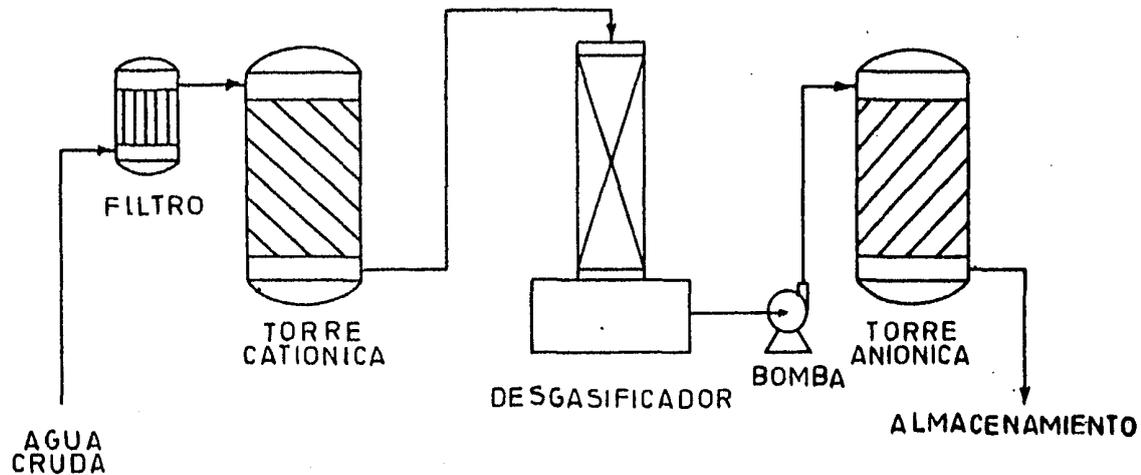


Donde: (R^+) = Resina aniónica.

A través de este proceso, se eliminan del agua impure-

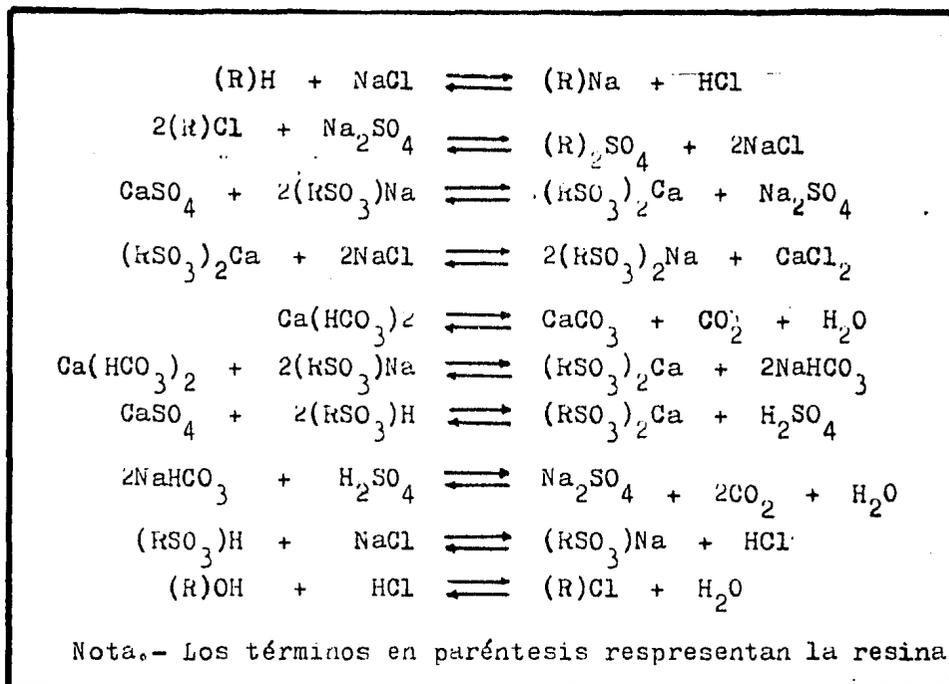
zas tales como; cloruros, sílice, sulfatos, calcio y magnesio. La figura 18 muestra un diagrama de flujo de una planta de tratamiento de agua. En primer lugar el agua pasa a través de un filtro, para eliminar los sólidos suspendidos, después entra a una columna que contiene la resina cationica que retiene los cationes disueltos, a continuación el agua es espreada en la parte superior de un deaerador, el cual consiste en una torre empacada, donde el agua desciende en contracorriente con el aire proveniente de un ventilador, hasta la fosa localizada en la base de la columna. Esta operación elimina el CO_2 formando en la columna catiónica por la presencia de carbonatos y bicarbonatos. Posteriormente el agua entra a una columna con resina aniónica, que retiene los iones negativos y finalmente es almacenada.

En la tabla V se muestran las reacciones que se llevan a cabo entre las resinas de intercambio ionico y los iones más comunes. La cantidad y tipo de resina de intercambio ionico es determinada en base al análisis del agua disponible, demanda de agua desmineralizada y pureza requerida. Cuando la resina catiónica ó aniónica se ha agotado, es necesario regenerarlas utilizando ácido clorhídrico ó sosa respectivamente. El agua deionizada tiene gran avidez de iones, por lo tanto es almacenada en tanques de fibrade vidrio ó de acero al carbón recubierto interiormente de resina y las líneas ó equipos en contacto con el agua, son fabricados de acero inoxidable ó PVC.



TESIS PROFESIONAL		1984
Fig. 18	DIAGRAMA DE FLUJO PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA UNAM		

TABLA V.- REACCIONES DE INTERCAMBIO IONICO



Iniciadores.

Los iniciadores empleados para comenzar la polimerización son principalmente de dos tipos:

- a) Tipo peróxido.- Son los más empleados, entre estos se incluyen: Peróxido de benzoilo, laurilo, acetilo coproilo y otros menos usuales como el ter-butyl -- perpival.
- b) Azo compuestos.- El azo, bis, isobutilo nitrilo es uno de los iniciadores azo más comunmente utilizado.

La selección del catalizador se realiza en base a la temperatura de polimerización.

Agentes de suspensión.

Aunque se utilizan en pequeñas cantidades (0.1 - 0.5 %, referido al monómero), son la clave del control del proceso y de la uniformidad del producto. Las gotas quedan envueltas con una capa de agente de suspensión, por lo que las colisiones entre ellas, son mucho más elásticas, que las que ocurren en ausencia de esta capa y por ello la coalescencia es menor. Los agentes de suspensión se pueden clasificar en dos grupos:

- 1.- Solubles en agua.- Inicialmente se utilizaron polímeros naturales. Posteriormente fueron desplazados por los sintéticos, hoy en día, los más utilizados en producción comercial son acetatos de polivinilo saponificados y sales alcalinas del ácido metacrílico.
- 2.- Insolubles en agua.- La mayoría son inorgánicos, como compuestos de magnesio y calcio, fosfatos cálcicos, silicatos, etc. son fácilmente eliminables, después de la polimerización, con ácidos diluïdos.

En la tabla VI se presenta una relación de estos agentes.

Aditivos.

La adición de compuestos, que permanecen relativamente inertes durante la polimerización, es realizada con el propósito de mejorar las propiedades del poliestireno obtenido ó conferirle nuevas. Estos aditivos se pueden clasificar según su función en:

- Plastificantes

TABLA VI.- AGENTES DE SUSPENSION.

Solubles en agua

Polímeros naturales

- Gelatina y monoésteres de glicerol
- Pectinas
- Alginatos

Polimeros naturales modificados

- Metil celulosa
- Hidroxipropil celulosa
- Carboximetil celulosa
- Metiléteres de polisacáridos

Polímeros sintéticos

- Copolímeros de anhídrido maleico
- Polivinil piridina
- Polímeros de óxido de etileno y éter vinílico

Insolubles en agua

- Fosfato tricalcico
- Caolín, BaSO_4 , talco Al(OH)_3
- Silicato Mg hidrolizado
- Bentonita + gelatina + sales inorgánicas
- Oxido de titanio
- Mg(OH)_2 + ácido oxálico
- Hidroxido de Al + Acido polimetacrílico + emul
sificante
- Oxido de zinc

- Antioxidantes
- Absorvedores de luz ultravioleta
- Enmascarantes de Amarillamiento
- Reticuladores
- Antiestáticos
- Retardadores de Flama
- Etc.

Todos los aditivos empleados, deben tener la máxima pureza industrial, ya que las impureza afectan la estabilidad de la suspensión y modifican el tamaño de partícula obtenida. -- Además la reacción de polimerización es muy sensible y se pueden obtener polímeros fuera de especificación.

CAPITULO VI

TRABAJO EXPERIMENTAL

6.1 OBJETIVO

Debido a que la concentración del iniciador determina — las propiedades del polímero y la duración del ciclo de proceso, si la temperatura de polimerización permanece constante, se realizaron una serie de polimerizaciones en un reactor piloto con el propósito de observar la influencia de la concentración del iniciador sobre el peso molecular promedio, tamaño de partícula y duración de la etapa de polimerización.

6.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Como se menciona anteriormente, las temperaturas de polimerización varían principalmente entre 50 y 80 °C cuando se — llevan a cabo a presión atmosférica. La temperatura de poli—merización es la principal variable que determina la duración del ciclo de proceso, ya que la velocidad de una reacción depende exponencialmente de la temperatura. Para el presente — trabajo la temperatura de polimerización seleccionada fue de 80°C.

El peso molecular del polímero es modificado por la concentración del iniciador, si la temperatura permanece constante. Con el propósito de obtener poliestirenos con los dife—rentes pesos moleculares que satisfacen el mercado, la concen—tración del iniciador fue variada de 6.3 a 23.0 x 10⁻³ moles/litro de estireno, utilizándose el terbutil peroctato como — iniciador.

El agente de suspensión empleado fue el fosfato tricalci-

co y se utilizo agua como medio de suspensión. La concentración del agente de suspensión, velocidad de agitación, así como la relación agua/monómero fue mantenida constante en todas las pruebas, con el propósito de observar la influencia de la concentración del iniciador con respecto al tamaño promedio de partícula obtenido.

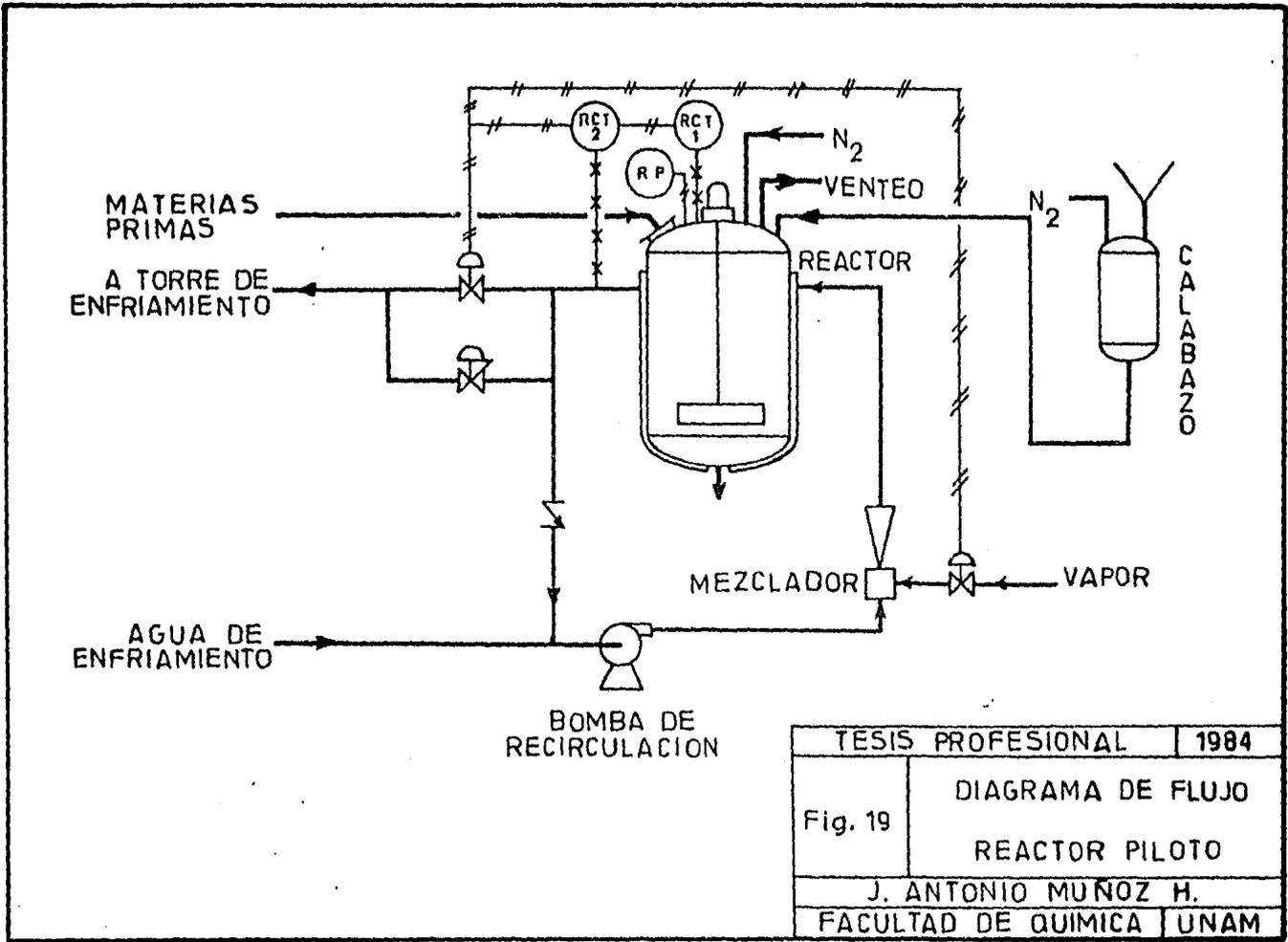
6.3 EQUIPO EMPLEADO

Reactor

Las polimerizaciones fueron realizadas en un reactor tipo autoclave, fabricado en acero inoxidable de diez galones de capacidad nominal, equipado con un impulsor de tres hojas retrajidas y velocidad de agitación variable. Esta provisto de dos baffles y uno de ellos funciona como termopozo, en el cual se encuentra el bulbo sensor de temperatura. La temperatura interior del reactor es controlada por medio del agua caliente ó fría que circula a través de la chaqueta. En la figura 19 se muestra un diagrama de flujo del reactor y equipo periférico.

Para incrementar la temperatura del agua de la chaqueta, la válvula automática de agua de retorno a torre se cierra y se abre la válvula automática de vapor, el agua que sale de la bomba de recirculación se combina con el vapor en el mezclador vapor - agua, pasa a través de la chaqueta calentando la masa interior y regresa nuevamente a la bomba. El calentamiento es regulado por la válvula automática de vapor y para contrarrestar el incremento de volumen debido a la entrada de vapor se descarga el exceso a través de la válvula de alivio de presión.

Para enfriar la carga del reactor, la cantidad de agua fría que circula en la chaqueta, es regulada por la válvula au



tomática de agua, permaneciendo la válvula automática de vapor cerrada.

Siendo la temperatura de polimerización una variable crítica, se utiliza un sistema de instrumentación de dos controladores registradores en cascada, obteniéndose un control de la temperatura interior del reactor de $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$.

Además el reactor cuenta con un registrador de la presión interior y para presionarlo se utiliza nitrógeno.

Las materias primas se introducen por la boca del reactor y para adicionar líquidos cuando el reactor esta presionado, se utiliza un recipiente (calabazo), en el cual se introduce primero el líquido y después se presiona con nitrógeno a una presión mayor que la del reactor, al abrir la válvula que conecta ambos recipientes, el líquido fluye hasta el reactor. En la parte inferior del reactor, se localiza una válvula a través de la cual se descarga la suspensión ó se obtienen muestras durante la polimerización.

Tanque lavador

La perlas de polímero obtenidas del reactor son separadas de las aguas madres y lavadas en un tanque lavador fabricado en acero inoxidable de 40 litros de capacidad, el cual se ilustra en la figura 20. La canastilla de malla permite retener las perlas cuando se drena el agua.

Secador

Para eliminar la humedad externa de las perlas, se utiliza un secador de charolas en el cual circula aire a 90°C , figura 21 con un período de tres horas se obtienen las perlas completamente secas.

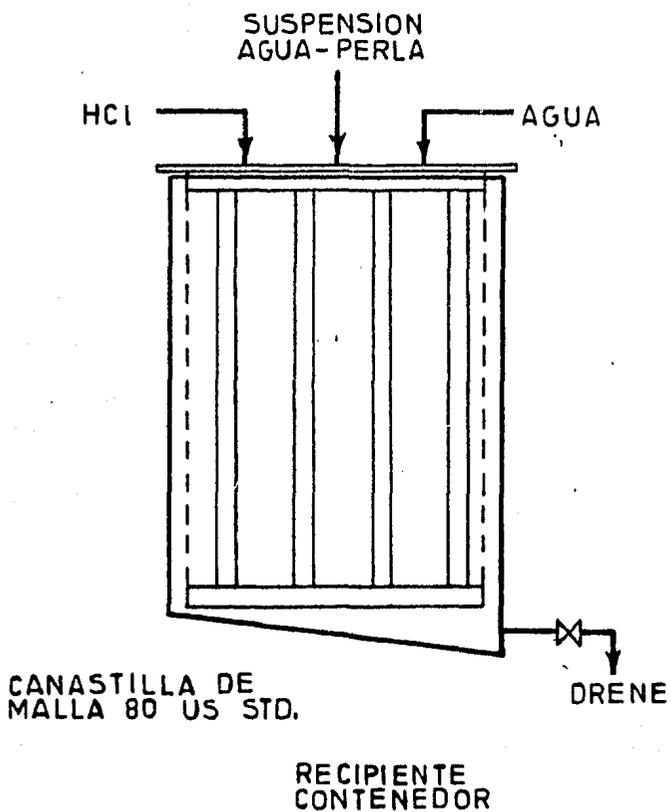


Fig. 20. TANQUE LAVADOR.

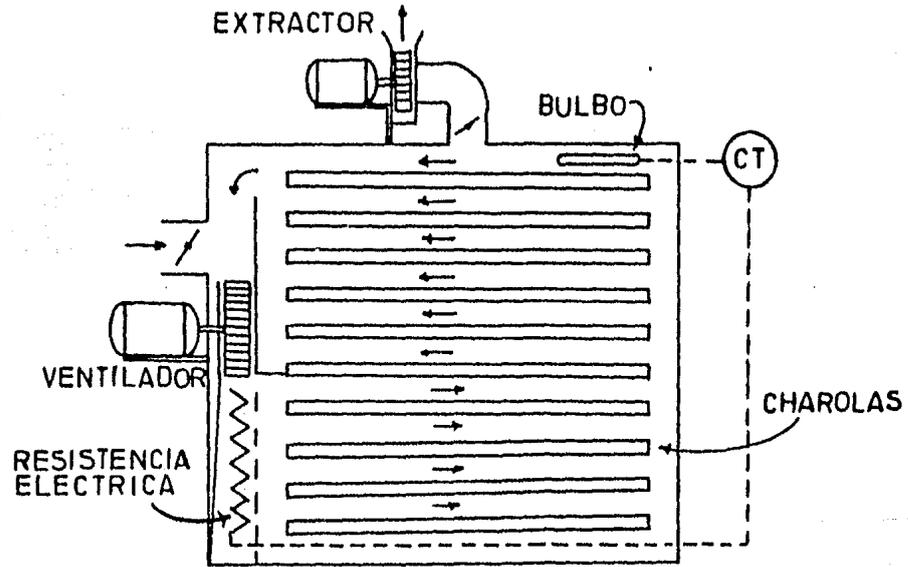


Fig. 21. SECADOR DE CHAROLAS.

6.4 MATERIAS PRIMAS

Para evitar que los resultados obtenidos fueran influenciados por variaciones en la pureza de las materias primas, se tomaron las siguientes precauciones.

- 1.- Todas las pruebas se llevaron a cabo con estireno grado comercial de la misma entrega.
- 2.- El agua desmineralizada empleada tenia un pH entre 7.0 y 7.2 y de 5 - 10 ppm de sólidos disueltos, reportados como NaCl y determinados por conductancia eléctrica.
- 3.- Los catalizadores y el agente de suspensión empleado, fueron de grado comercial para aplicación en polimerización y todas las pruebas se realizaron con materias primas del mismo lote.

6.5 FORMULACION

Las relaciones agua/monómero grandes proporcionan menores tamaños de partícula y cuando se desean partículas grandes se emplean relaciones bajas. Para los propósitos de este estudio la relación agua/monómero empleada fue de 1.25 y se mantuvo constante en todas las pruebas, así como la concentración del agente de suspensión.

Como catalizador secundario para el agotamiento del monómero residual a alta temperatura, se utilizo el peróxido de dicumilo. La adición de éste catalizador secundario y el tratamiento térmico, garantiza que se obtengan polímeros con bajo contenido de monómero residual (menor al 0.1 %).

Tomando en cuenta que el volumen de operación del reactor es de 38 litros, la formulación empleada en los experimentos es

la siguiente:

	Cantidad, Gr.	% Base Estireno
Estireno	16 000.0	100.0
Agua	20 000.0	125.0
Fosfato Tricalcico	64.0	0.4
Terbutil Peroctato		Tabla VII
Peróxido de dicumilo	6.4	0.04

6.6 CONDICIONES DE OPERACION

La temperatura de la etapa de polimerización fue de 80°C, este período comprende desde que se alcanza ésta temperatura - hasta que se obtiene perlas duras ó sea el 96% de conversión - aproximadamente.

Para evitar la emanación de vapores de estireno y la presencia de aire, los experimentos se realizaron con el reactor cerrado y una atmosfera inerte de nitrógeno a una presión inicial de 10 psig.

La velocidad de agitación fue de 120 RPM, permaneciendo constante durante todo el proceso y todos los experimentos.

Para disminuir la concentración de monómero residual, después de obtener perlas duras, la temperatura de la suspensión es elevada y mantenida a 135°C durante dos horas en todas las pruebas.

6.7 PROCEDIMIENTO DE OPERACION

La secuencia operativa para todos los experimentos fue la siguiente:

- 1.- Pesar el agua desmineralizada y cargarla al reactor.
- 2.- Pesar el fosfato tricalcico y adicionarlo al reactor, poner a funcionar el agitador durante un minuto.
- 3.- Pesar el estireno en un recipiente.
- 4.- Medir con una pipeta los mililitros de terbutil perocta-to necesarios para la concentración requerida (densidad 0.934, pureza 50%). Adicionarlo al estireno y agitar.
- 5.- Pesar 6.4 gr. de peróxido de dicumilo, agregarlo al estireno y agitar.
- 6.- Cargar al reactor el estireno con los iniciadores disueltos y poner a funcionar el agitador.
- 7.- Cerrar la boca del reactor y purgar con nitrógeno dos veces.
- 8.- Presionar con nitrógeno a 5 psig.
- 9.- Calentar la suspensión a 80°C.
- 10.- Después de alcanzar la temperatura de polimerización, se ajusta la presión interior a 10 psig con nitrógeno (tiempo cero).
- 11.- Mantener la temperatura de polimerización constante, hasta obtener perlas duras. Esto se detecta sacando una -- muestra de la suspensión por la parte inferior del reactor, después de las cuatro horas de polimerización, en - intervalos de media hora. Anotar la duración de la etapa de polimerización.
- 12.- Se eleva la temperatura de la suspensión a 135 °C, en media hora aproximadamente y se mantiene durante dos horas para agotar el monómero remanente.
- 13.- Enfriar rápidamente el reactor a 40 °C.
- 14.- Descargar la suspensión al tanque lavador y acidificar - con HCl, hasta un ph de 1.5 para eliminar el fosfato tricalcico, agitar durante quince minutos.

- 15.- Drenar la fase acuosa y lavar las perlas con agua dos veces, agitando continuamente.
- 16.- Las perlas húmedas se colocan en el secador de charolas, fijando la temperatura del aire a 90°C y se mantienen -- dentro de tres horas.

6.8 ANALISIS PRACTICADOS AL PRODUCTO

A las perlas de poliestireno obtenidas en cada experimento se les realizaron los siguientes análisis, indicandose los resultados en la tabla VII.

1.- Determinación del diámetro de partícula promedio.

En primer lugar se determina la distribución -- de diámetro de partícula, en base a los porcentajes que son retenidos sobre unas mallas U.S. estandar.-- Cada malla de prueba esta soldada a un aro de 8 pulgadas de diámetro, formando una especie de charola. Cada charola se coloca una sobre otra, de manera -- que la malla más abierta quede en la parte superior y en forma descendente, va disminuyendo su abertura colocandose al final un receptor, Se toma una mu-- estra de 100 gramos de perlas y se vacian en la charola superior colocandose la tapa. El conjunto de -- charolas se coloca en un aparato (RO-TAP), en el --- cual son agitadas durante cinco minutos, tiempo en -- el cual las perlas se distribuyen en las charolas, -- según su tamaño. Pesando la cantidad de perlas que son retenidas en cada malla, cuya abertura es conocida, se obtiene la distribución de diámetro de partícula.

A continuación se muestran las mallas empleadas y los resultados obtenidos para la prueba A:

RETENIDO ENTRE MALLAS U. S.	ABERTURA PRO MEDIO PLG.	% RETE NIDO	% RETENIDO ACUMULADO
10	0.0787	0.0	0.0
10 - 16	0.0628	0.1	0.1
16 - 20	0.0400	0.9	1.0
20 - 25	0.0305	15.3	16.3
25 - 30	0.0256	29.9	46.2
30 - 40	0.0200	33.9	80.1
40 - 50	0.0141	17.0	97.1
50 - R	0.0059	2.9	100.0

Ya que la distribución de diámetro de partícula se aproxima a una distribución normal, utilizando una gráfica en la cual la abscisa es aritmética y la ordenada está en porcentaje acumulativo de la frecuencia de una distribución normal (papel gráfica de probabilidad normal), graficando la abertura promedio entre las mallas, vs. el porcentaje retenido acumulado, se obtendrá una línea recta. En la figura 22 se grafican los datos anteriores. La intersección de la línea con el 50% retenido nos proporciona el diámetro promedio de partícula. Por lo tanto conociendo únicamente dos puntos de la línea (antes y después del 50% acumulado) y con ayuda de la gráfica, se determina el diámetro promedio de partícula rápidamente, trazando una línea entre estos dos puntos y tomando el valor cuando el porcentaje retenido acumulado es del 50%. Para el experimento A de diámetro de partícula promedio es de 0.025 plg.

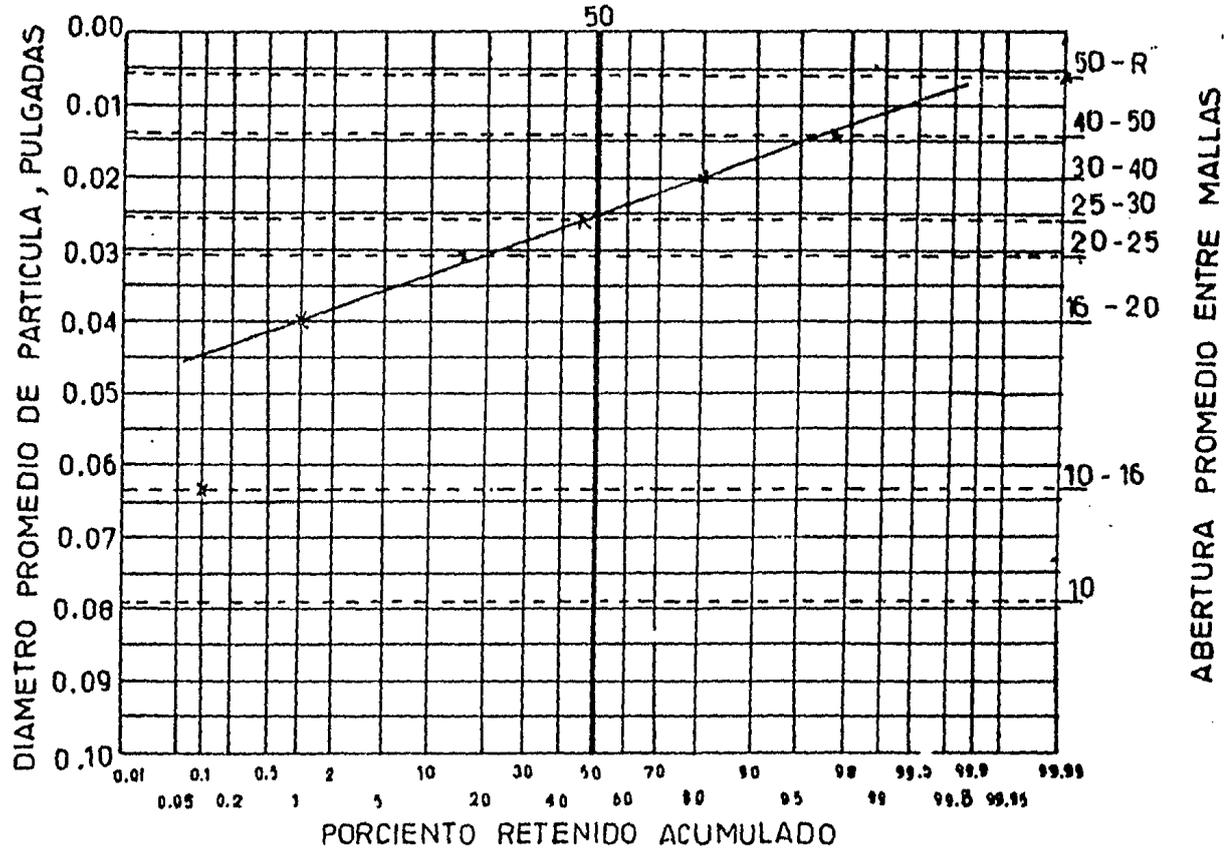


Fig. 22. GRAFICA PARA DETERMINAR EL DIAMETRO PROMEDIO DE PARTICULA.

2.- Determinación del peso molecular promedio.

El peso molecular promedio de cada material, fué determinado por viscosimetría. Este método permite conocer el peso molecular determinando en primer lugar, la fluidez de soluciones a diferentes -- concentraciones de polímero, para obtener la viscosidad intrínseca de la muestra. La relación entre el peso molecular y la viscosidad intrínseca está dada por la siguiente ecuación (Mark-Houwink):

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a$$

En donde: $[\eta]$ = Viscosidad intrínseca ($\frac{dl}{gr}$)
 \bar{M}_v = Peso Molecular Viscosidad
 K, a = Constantes ($\frac{dl}{gr}$, adimensional)

Los valores de K y a son obtenidos en forma experimental, determinando la viscosidad intrínseca de soluciones de polímero de pesos moleculares conocidos. En el caso de poliestireno $K = 1.05 \times 10^{-4}$ y $a = 0.72$.

Descripción del método.

Hacer soluciones 0.5, 0.25 y 0.125 gr. de polímero, en 100 ml. de tolueno respectivamente y obtener las viscosidades reducidas, en un tubo de viscosidad Cannon Fenske. Figura 23.

Con las viscosidades reducidas, se determina la viscosidad intrínseca y con ella el peso molecular, (\bar{M}_v).

Procedimiento.

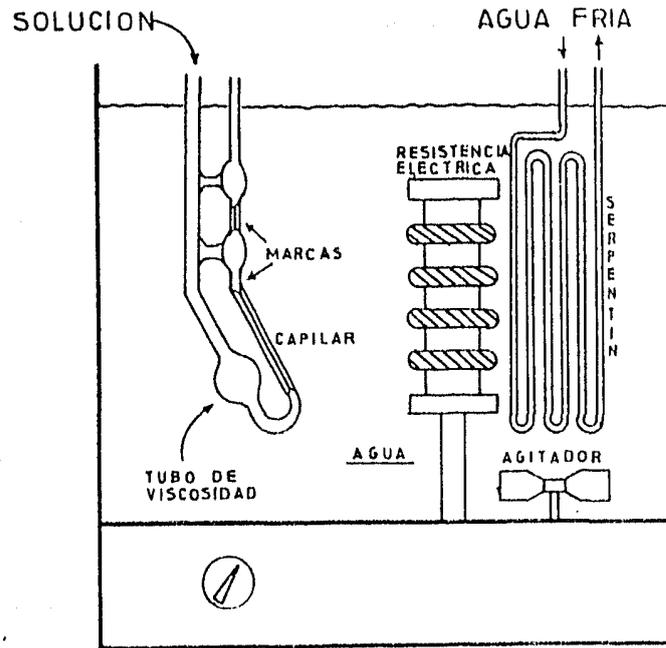


Fig. 23. TUBO DE VISCOSIDAD CANNON FENSKE.

- a) Pesar 0.5 gr. de polímero en un matraz volumétrico de 100 ml. Agregar 50 ml. de tolueno, agitar durante dos horas para disolver el poliestireno. -- Aforar a 100 ml. con tolueno. Esta es la solución 0.5 gr/100 ml. de tolueno, solución A.
- b) Pasar 50 ml. de la solución A a un matraz volumétrico de 100 ml. y aforar con tolueno. Esta será la solución 0.25 gr/100 ml. de tolueno, solución B.
- c) Pasar 50 ml. de la solución B a un matraz volumétrico de 100 ml. y aforar con tolueno. Esta será la solución 0.125 gr/100 ml. de tolueno solución C.
- d) Medir con una pineta volumétrica cinco ml. de tolueno y colocarlos en el tubo de viscosidad Cannon Fenske, situado en un baño de agua a 30°C. Medir el tiempo que tarda en pasar el tolueno, entre las dos marcas del tubo. Tomar dos lecturas cuando menos y la variación máxima debe ser de 0.2 seg. -- Hacer lo anterior con las soluciones checando primero las más diluidas.

Cálculos.

- a) La viscosidad reducida se calculará para cada solución de acuerdo con la fórmula.

$$\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0 C}$$

Donde: t = Tiempo en segundos de la solución de polímero.

t₀ = Tiempo en segundos de tolueno

C = Concentración en gr/100 ml. de solución

- b) Graficar cada una de las viscosidades reducidas vs la concentración de las mismas. Se obtendrá una -

línea recta, que extrapolada a la concentración ce ro se obtiene la viscosidad intrínseca.

A continuación se indican los resultados obtenidos para el experimento A.

Solución	Conc. gr/100 ml.	Tiempo seg.	dl/gr.
A	0.5	136.5	0.575
B	0.25	120.0	0.528
C	0.125	112.5	0.491
Tolueno	-	106.0	

En la figura 24 se gráfica la viscosidad reducida vs. la concentración, para obtener la viscosidad intrínseca.

De la gráfica se obtiene que:

Viscosidad intrínseca = 0.48

Despejando el \bar{M}_v de la ecuación anterior y sustituyendo tenemos:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{V_i}{K} \right)^{1/a} = \left(\frac{0.48}{1.05 \times 10^{-4}} \right)^{1/0.72}$$

$$\bar{M}_v = 121.2 \times 10^3$$

Resultados obtenidos

Las polimerizaciones se desarrollaron de acuerdo, a la secuencia que se indica en la tabla VII, - en donde también se encuentran los resultados de -- los análisis practicados al poliestireno obtenido en cada experimento y la duración de la etapa de po

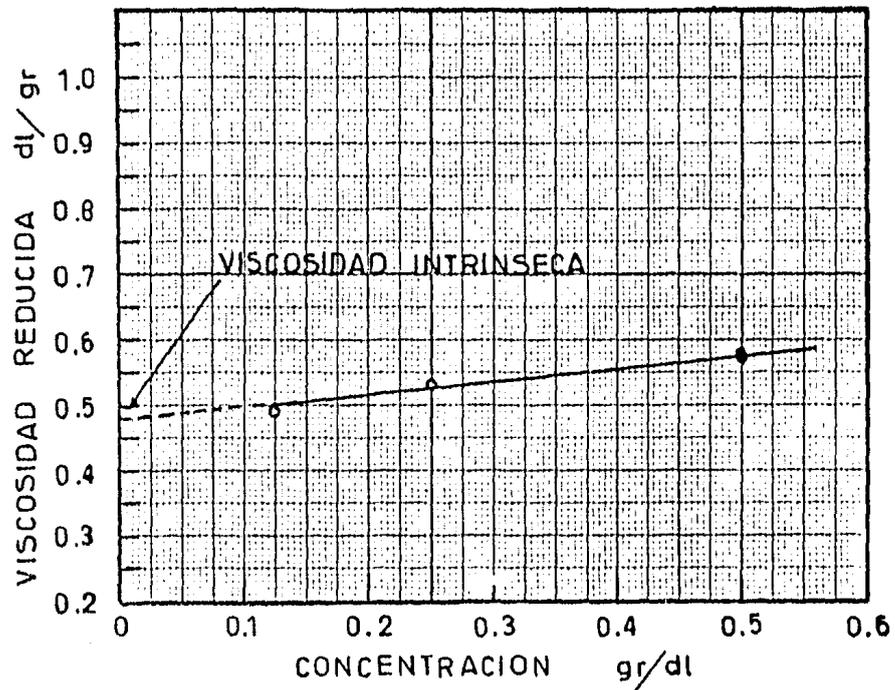


Fig. 24. DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD INTRINSECA.

TABLA VII.- VARIABLE MODIFICADA Y RESULTADOS OBTENIDOS

EXPERI MENTO	TEMPERATU RA DE PO- LIMERIZA- CION. °C	CONCENTRACION DEL INICIADOR, MOLES/LT x 10 ⁻³	TIEMPO DE POLIMERI- ZACION, HR	DIAMETRO PROMEDIO DE PARTI- CULA, PLG	PESO MOLE CULAR — PROMEDIO x 10 ⁻³ \bar{M}_v
A	80	23.0	8.5	0.025	121.2
B	80	21.0	8.5	0.025	128.2
C	80	18.9	9.0	0.026	142.7
D	80	16.8	9.0	0.026	153.8
E	80	14.7	9.0	0.027	169.0
F	80	12.6	9.5	0.028	188.6
G	80	10.5	10.0	0.030	212.8
H	80	8.4	10.0	0.034	233.6
I	80	6.3	11.0	0.037	276.7

limerización

6.9 INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

En la figura 25 se grafican los perfiles de temperatura interior del reactor obtenidos para los experimentos A e I, - como se puede observar el ciclo total del proceso varia entre 12 y 14.5 horas.

Con los datos de la tabla VII, se graficó el peso molecular promedio vs. la concentración del iniciador, figura 26. - Como era de esperarse al incrementarse la concentración del - iniciador, el peso molecular disminuye, si la temperatura de polimerización permanece constante.

En la figura 27 se grafica la duración de la etapa de po limerización vs. la concentración del iniciador. Al incremen- tarse la concentración del iniciador el tiempo de polimeriza- ción disminuye. Por lo tanto la producción de un reactor de polimerización será mayor cuando esta fabricando poliestireno de bajo peso molecular.

La figura 28 es una gráfica del tamaño de partícula pro- medio de las perlas de poliestireno vs. la concentración del iniciador. Como se puede observar al incrementarse la concen- tración del iniciador, el tamaño promedio de partícula dismi- nuye. Esto es de esperarse ya que las perlas crecen durante la polimerización, hasta conversión del 35 40 % aproximadamen te y debido a la reducción de la duración de la etapa de poli- merización, se alcanza este punto más rápidamente, disminu- yendo el número de impactos de las gotas de estireno - polies- tireno y consecuentemente la probabilidad de su fusión ó adehe sión. Por lo tanto con altas concentraciones de iniciador --

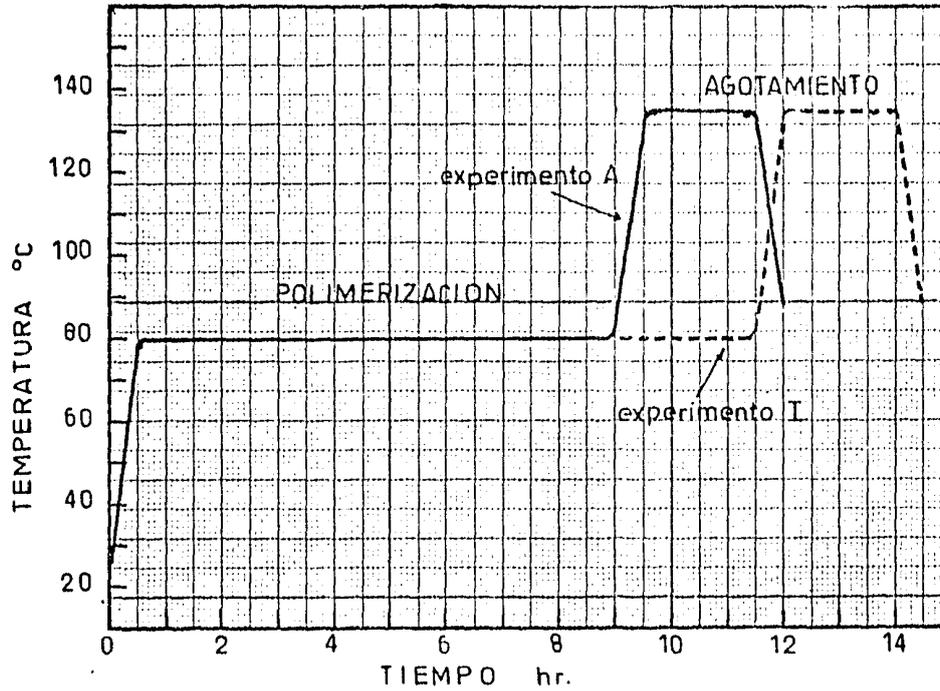


Fig. 25. TEMPERATURA DEL REACTOR EN FUNCION DEL TIEMPO.

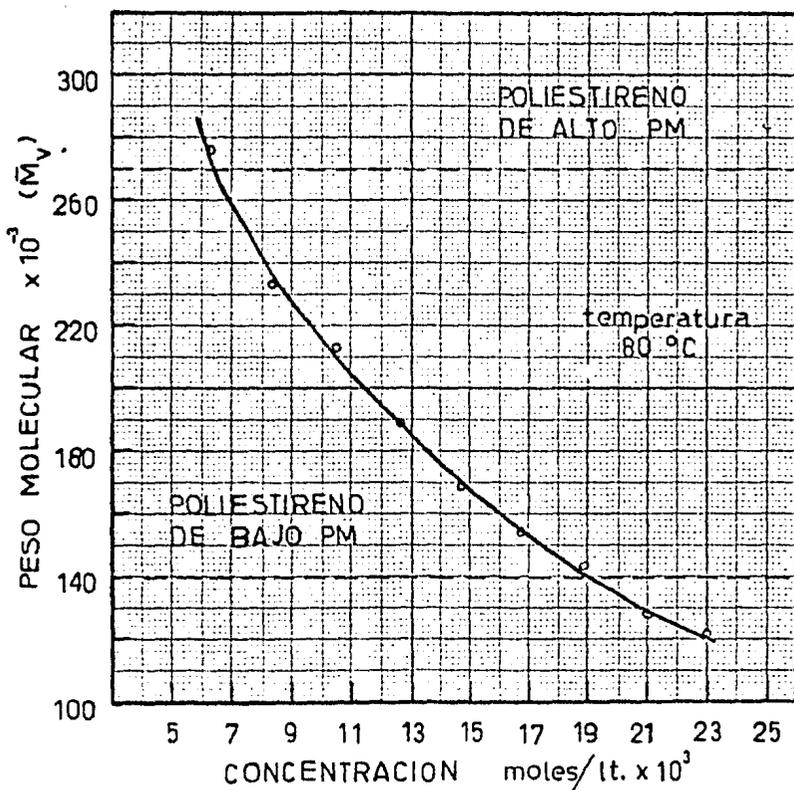


Fig. 26. PESO MOLECULAR vs CONCENTRACION DEL INICIADOR.

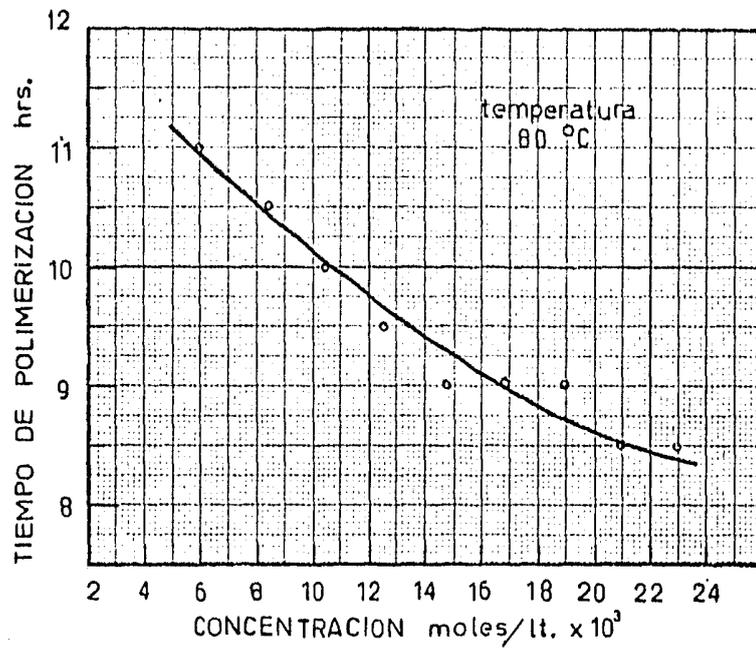


Fig. 27. TIEMPO DE POLIMERIZACION vs CONCENTRACION DEL INICIADOR.

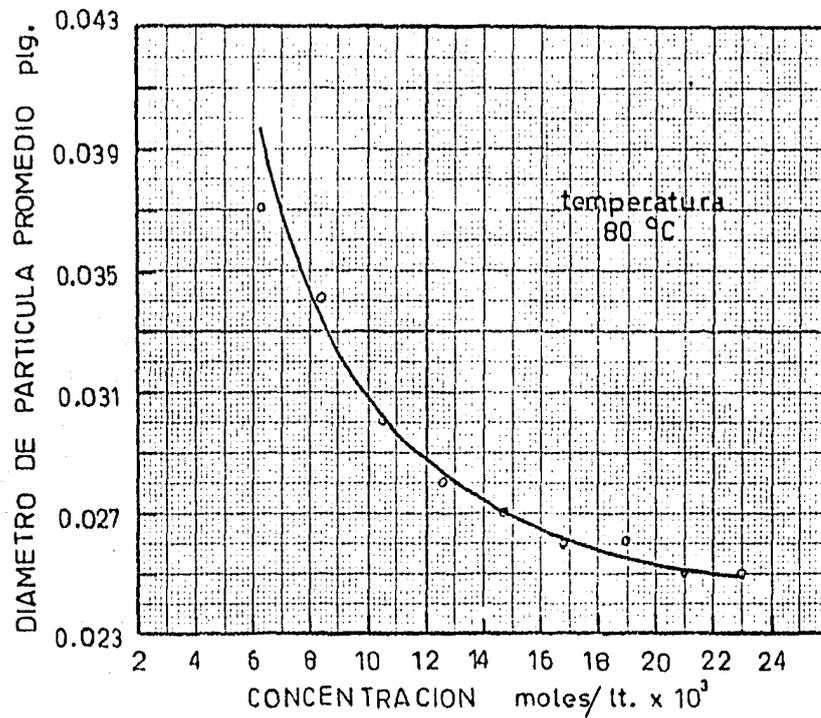


Fig. 28. DIAMETRO DE PARTICULA PROMEDIO vs
CONCENTRACION DEL INICIADOR.

las perlas tienen menor oportunidad de crecer.

En la figura 28-A esta graficado el diámetro promedio de partícula en función de la raíz cuadrada de la concentración de iniciador, que es proporcional a la velocidad de polimerización. Como se puede observar la velocidad de polimerización no es una función lineal del diámetro promedio de partícula, ya que la viscosidad de la masa reaccionante se incrementa en forma exponencial con respecto a la conversión de monómero a polímero y debido a que el incremento de viscosidad en las gotas de estireno-poliestireno permite que predomine la coalescencia, en lugar de la dispersión ó ruptura de las gotas ya que ésta disminuye, se obtendrá una mayor influencia de la concentración del iniciador sobre el tamaño de partícula a bajas concentraciones.

La polimerización de gotas de estireno en agua es acompañada de un intercambio de masa en la interface, en este intercambio participan productos de la descomposición del iniciador (bibliografía 11). Estos compuestos tienden a disminuir el pH de la fase acuosa así como su tensión superficial, produciendo el efecto de incrementar la estabilidad de la suspensión y probablemente debido a este hecho la influencia del iniciador a altas concentraciones sea menos aparente, para éste sistema de suspensión.

En la figura 26-A se graficó el peso molecular promedio en función del inverso de la raíz cuadrada de la concentración del iniciador. Como se puede observar esta relación es lineal para todos los experimentos, excepto para aquellos donde la concentración es muy baja. En estos puntos el peso molecular

es menor del esperado, debido posiblemente a que la contribución de la reacción de transferencia con el monómero y la polimerización térmica en el peso molecular del polímero comienza a ser importante.

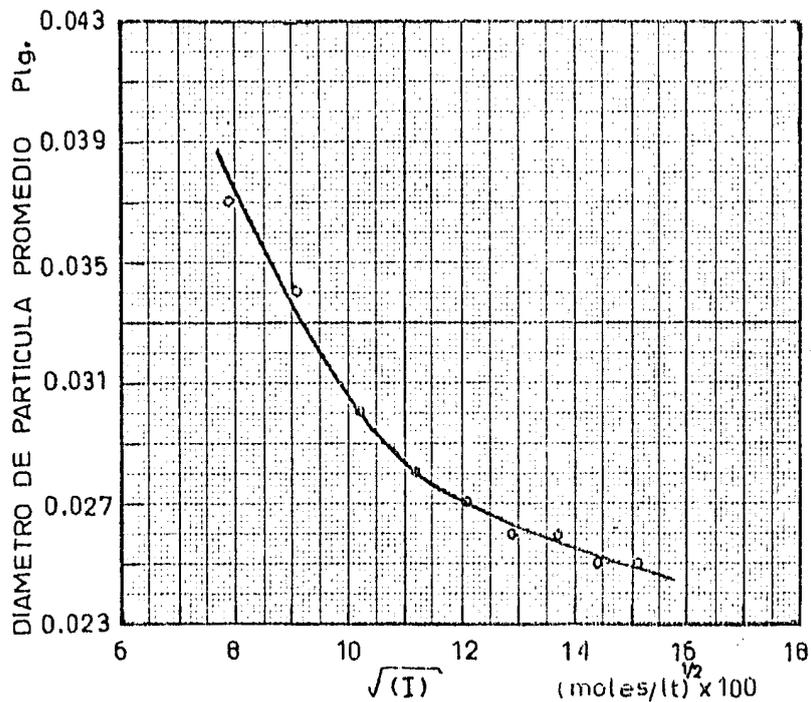


Fig. 28-A. DIAMETRO DE PARTICULA PROMEDIO vs RAIZ CUADRADA DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR.

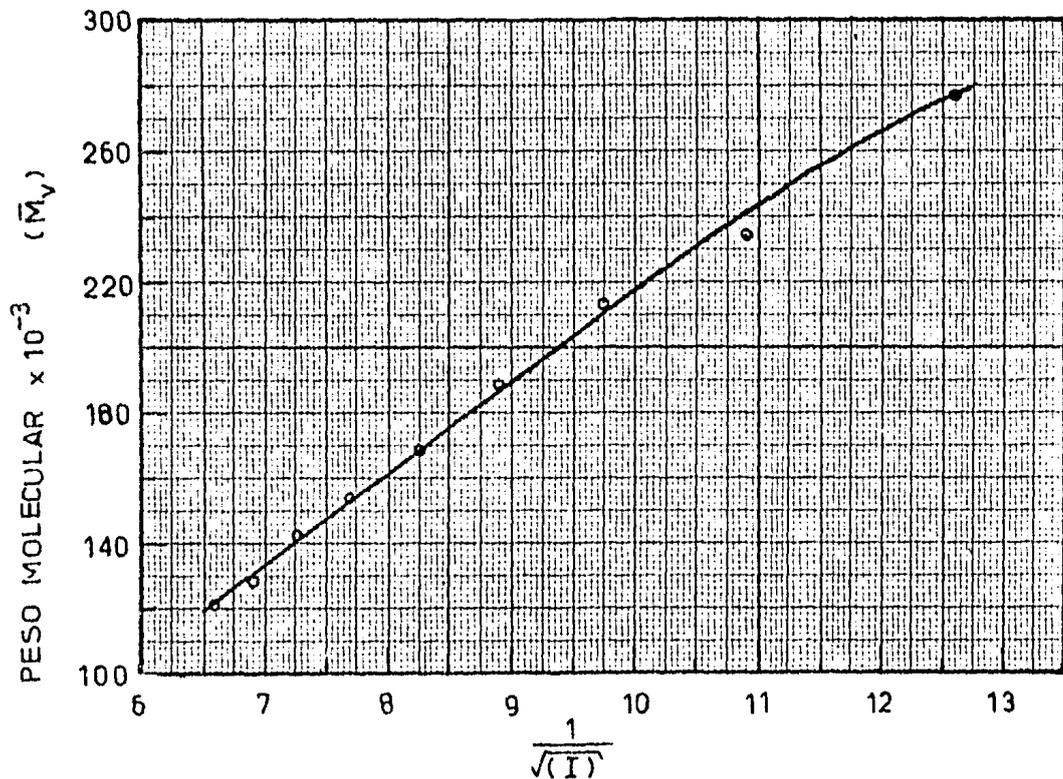


Fig. 26-A. PESO MOLECULAR vs EL INVERSO DE LA RAIZ CUADRADA DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

En el capítulo V se describió como se lleva a cabo la polimerización de estireno por el método de suspensión, así como las principales variables que intervienen y su influencia en el proceso y la calidad del polímero obtenido. El trabajo experimental presentado en el capítulo anterior, fué un estudio que se realizó con el objeto de determinar la influencia de la concentración del iniciador en la producción de poliestireno cristal. La escalación de estos resultados a nivel industrial esta fuera de los propósitos de esta tesis.

Básicamente la velocidad de reacción es independiente del tamaño y estructura del reactor, no obstante la velocidad de una reacción química esta influenciada por los procesos físicos, como por ejemplo: Transferencia de masa y transferencia de calor, los cuales son controlados por el tamaño y forma del reactor. Así una reacción química es indirectamente afectada por el tipo de reactor, en el cual se lleva a cabo la reacción

El uso de otros catalizadores como iniciadores de la polimerización a temperaturas más altas, con ciclos de polimerización menores, es también posible como lo muestra la patente americana 2 907 756 de K. W. Doak, en la que se utiliza una combinación de peróxido de benzofilo y perbenzoato de terbutilo, como iniciadores de la polimerización. En es-

te proceso la temperatura de polimerización es mantenida a 100°C durante dos horas hasta obtener una conversión del 40% aproximadamente. A continuación se aumenta la temperatura a 115°C y se mantiene durante dos horas, lograndose una conversión del 95% aproximadamente. Finalmente la temperatura de la suspensión se eleva a 135°C manteniendose durante una hora para agotar el monómero residual. En este proceso el tiempo de polimerización hasta perlas duras es de cinco horas aproximadamente. Modificando la concentración de los dos iniciadores se pueden obtener poliestirenos con los pesos moleculares requeridos.

La principal desventaja de los procesos de polimerización por suspensión, llevados a cabo a temperaturas mayores de 85°C , es que el reactor debe permanecer cerrado y con una presión interior mayor que la atmosférica, para evitar la emanación de una gran cantidad de vapores de estireno y la ebullición del agua.

En la práctica, esto limita considerablemente la facilidad para tomar las muestras de la suspensión durante la polimerización, para comprobar que tiene la estabilidad suficiente para continuar el proceso sin que las perlas se aglomeren y se pierda la suspensión. Con temperaturas de polimerización hasta de 85°C , el reactor puede permanecer abierto y las muestras se obtienen introduciendo un cucharón por la entrada hombre, localizada en el domo del reactor.

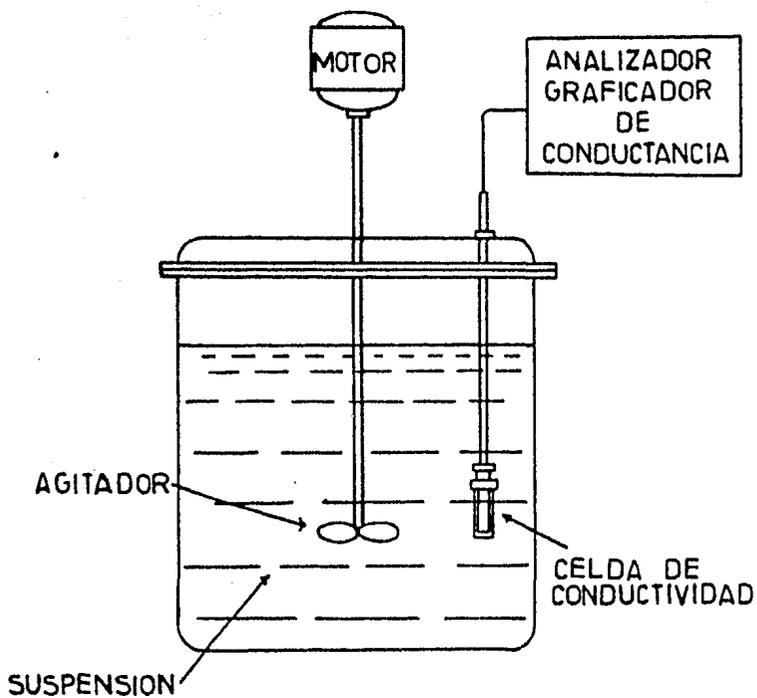
Uno de los métodos más rudimentarios para vigilar la estabilidad de la suspensión en reactores cerrados, es el de tomar muestras continuamente a intervalos de media hora, por la válvula de muestreo localizada en la parte inferior del -

reactor, sin embargo este procedimiento es tedioso y generalmente se detecta la pérdida de suspensión media hora después de que ha ocurrido, siendo muy difícil resuspender la masa - reaccionante.

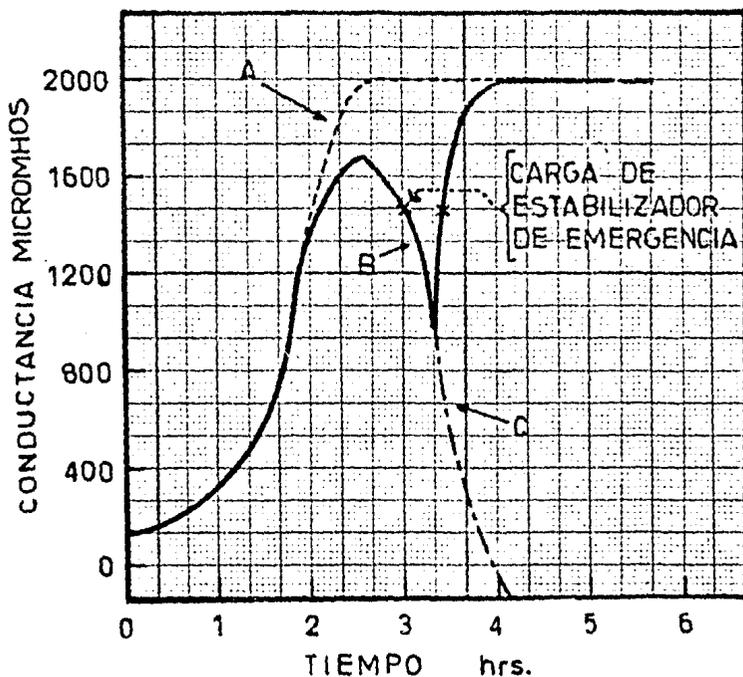
Generalmente se utiliza un sistema detector de pérdidas de suspensión, el cual indica el momento en que las perlas - comienzan a aglomerarse. Estos sistemas estan basados en la medición continua de una variable de la suspensión, la cual, cuando adquiere valores diferentes a los normales, indica en forma indirecta que la suspensión comienza a ser inestable.- Estas variables pueden ser por ejemplo: viscosidad de la -- suspensión ó el tamaño de partícula.

Un método utilizado para vigilar la estabilidad de la - suspensión en reactores cerrados, es observando el cambio en la conductancia eléctrica de la suspensión. Este procedi- miento esta descrito en la patente norteamericana 4 007 319 de E. P. weisser y consiste en introducir en el reactor, una -- celda para medir la conductividad de la suspensión. La figu- ra 29 muestra la forma en que se instala este sistema en el reactor y en la figura 30 se grafica la conductancia vs. el tiempo de polimerización.

Como se puede observar cuando la conductancia comienza a disminuir, es la señal de alarma de una inminente pérdida de suspensión en el reactor.



TESIS PROFESIONAL		1984
Fig. 29	SISTEMA DE DETECCION ANTICIPADA DE PERDIDA DE SUSPENSION EN EL REACTOR	
J. ANTONIO MUÑOZ H.		
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM



- A COMPORTAMIENTO NORMAL.
- B AGLOMERACION DE PERLAS.
- C PERDIDA DE SUSPENSION.

Fig. 30. GRAFICA DEL SISTEMA DETECTOR DE PERDIDA DE SUSPENSION.

CAPITULO VIII

BIBLIOGRAFIA

1) STYRENE: ITS POLYMERS, COPOLYMERS AND DERIVATIVES.

R. Boundy. Reinhold Publishing Corp. New York
U. S. A. 1952

Capitulo 3, Páginas 47 - 77

Capitulo 6, Páginas 195 - 212

Capitulo 7, Páginas 215 - 238

2) ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY

Raymond F. Boyer. John Wiley & sons, Inc.
Michigan U. S. A. 1970.

Volumen 13, Páginas 156 - 177 y 552 - 570

3) PRACTICAL POLYMERIZATION FOR POLYSTYRENE .

Richard B. Bishop. Cahners Publishing. Co. Inc.
Massachusetts U. S. A. 1971.

Capitulo 2, Páginas 26 - 87

Capitulo 5, Páginas 215 - 260

4) THE STRUCTURE OF POLYMERS.

M. L. Miler, Reinhold Publishing Corp. New York
U. S. A. 1968

Capitulo 5, Páginas 181 - 202

5) LOS POLIMEROS, SINTESIS Y CARACTERIZACION.

Miguel Uribe Velazco, Pierre Ives Mehrenberger
Hecho e Impreso en México, 1978, Editorial Li-
musa - Wiley

Capitulo 2, Páginas 13 - 32

6) EVALUATION OF ORGANIC PEROXIDES FROM HALF - LIFE DATA

Pennwalt Chemicals.

7) STABILIZING LIQUID - LIQUID DISPERSIONS BY AGITATION.

James Church & Reuel Shinnar

Industrial and Engineering Chemistry, vol. 53,
No. 6, June 1961. Páginas 479 - 484

8) POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

Forcada J. Barandiaran, M. J.

Ingenieria Química, Núm. 162, Septiembre 1982,
Páginas 65 - 70

9) MONITORING SUSPENSION STABILITY.

Eugene P. W., Alan O. E. P. Mailki.

Unitd States Patent. 4,007,319 Feb. 8, 1977

10) STYRENE POLYMERIZATION PROCESS.

K. W. Doak,

United States Patent. 2,907,756. Coct 6, 1959

11) Technological aspects of the suspension polymerization
of styrene.

A. F. Nikolaev, V.F. Kazanskaya, V. O. Vinogradskii
and V. T. Usacheva.

Int. Polym. Sci. Technol.

Vol. 7, Num. 10, pag. 53-54, oct. 1980.