

26
2ej.

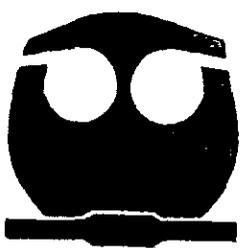


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

POLIMERIZACION DE ESTIRENO POR
EXTRUSION REACTIVA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
LEONARDO ROSALES ORTUÑO



MEXICO, D. F.



264336

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado Asignado

Presidente	Prof. Helio Flores Ramírez
Vocal	Prof. Carlos Rius Alonso
Secretario	Prof. M ^ª de los Angeles Torres Salazar
1er. Suplente	Prof. M ^ª del Carmen Pérez Vázquez
2do. Suplente	Prof. Agueda Elena Cenicerros Gómez

Sitio donde se desarrolló el trabajo:

CID. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A. de C.V.
Av. de los Sauces 3-A, Parque Industrial Lerma, Edo. de México.

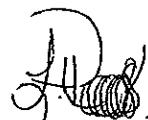
Asesor del tema:

Dra. M^ª de los Angeles Torres Salazar



Sustentante:

Leonardo Rosales Ortuño



PERO LOS QUE ESPERAN EN JEHOVÁ
TENDRÁN NUEVAS FUERZAS;
LEVANTARÁN ALAS COMO LAS ÁGUILAS;
CORRERÁN, Y NO SE CANSARÁN;
CAMINARÁN, Y NO SE FATIGARÁN.

ISAÍAS 40:31

SOLO QUIERO AGRADECERTE SEÑOR
TU INFINITO AMOR QUE LE DA SENTIDO A MI VIDA.

DEDICATORIA

ESTE TRABAJO ESTA DEDICADO ESPECIALMENTE
A MI **MAMI**,
LA PERSONA QUE CON SU EJEMPLO
ME ENSEÑÓ A CONFIAR EN DIOS
Y A SEGUIR ADELANTE.

A MIS PADRES LEONARDO Y LILIA POR SU
INCONDICIONAL AMOR Y APOYO, ASÍ COMO
POR SUS VALIOSOS CONSEJOS QUE ESPERO
ALGÚN DÍA (NO MUY LEJANO) PODER PRACTICAR.

A MIS HERMANOS JUAN CARLOS, OSCAR Y ANA MARISELA
POR AGUANTARME COMO SU HERMANO MAYOR.

CON TODO MI AMOR PARA CLAUDIA,
POR SER MI REMANSO EN TODO TIEMPO.
Y AGRADEZCO A DIOS POR HABER ENCONTRADO EN ELLA
LA RELACIÓN ADECUADA ENTRE TRANSLUCIDEZ-IMPACTO.

AGRADECIMIENTOS

**A TODA LA TRIBU ORTUÑO POR LA AYUDA
Y EL CARIÑO QUE SIEMPRE ME HAN REGALADO.**

**A AGUEDA, YAMILET, GERARDO, JOSÉ LUIS
Y JULIO POR SER LOS MEJORES AMIGOS.**

**TAMBIÉN A LAS PERSONAS DEL CID QUE HICIERON POSIBLE
LA CULMINACIÓN DE ESTE TRABAJO, ENTRE ELLAS:**

**ALEJANDRO SÁNCHEZ
ÁNGELES TORRES
AMELIA CRUZ
ENRÍQUE SALDÍVAR**

**LUIS REYES
NORMA HERNÁNDEZ
SERGIO DEL VALLE**

Índice General.

	página
Índice de tablas	iii
Índice de figuras	iv
1. Introducción	1
2. Objetivos	3
3. Generalidades	4
3.1 Características de los polímeros.	4
3.1.1 Morfología.	4
3.1.2 Peso molecular.	5
3.2 Medios de polimerización.	6
3.3 Mecanismos de polimerización.	6
3.3.1 Polimerización por pasos.	7
3.3.2 Polimerización en cadena.	7
3.3.2.1 Etapas de la reacción en cadena.	8
3.3.2.2 Iniciadores tipo peróxido.	8
3.3.2.3 Iniciadores bifuncionales.	9
3.4 Características del proceso de extrusión.	11
3.5 Extrusión reactiva.	12
3.5.1 Ventajas.	12
a) Control del proceso.	12
b) Factores económicos.	12
c) Factores ecológicos.	13
d) Versatilidad.	13
3.5.2 Limitantes.	13
a) Tiempos de residencia.	13
b) Diseño de husillo.	13
c) Comportamiento viscoelástico	14
3.6 Poliestireno.	14

	página
4. Material y metodología.	16
4.1 Material.	16
4.2 Polimerización en cámara de mezclado.	17
4.2.1 Parámetros a evaluar.	18
4.2.1.1 Torque.	18
4.2.1.2 Peso molecular.	19
4.2.1.3 Rendimiento.	19
4.2.1.4 Conversión.	19
4.3 Polimerización en extrusor doble husillo.	19
4.3.1 Prepolimerización.	19
4.3.2 Extrusión reactiva.	20
5. Análisis de resultados.	22
5.1 Polimerización en cámara de mezclado.	22
5.1.1 Establecimiento de condiciones óptimas.	22
5.1.1.1 Desarrollo cinético.	24
5.1.2 Optimización con iniciadores monofuncionales.	26
5.1.2.1 Desarrollo cinético.	28
5.1.3 Optimización con iniciadores bifuncionales.	29
5.1.3.1 Experimentación con bifuncional 1.	29
5.1.3.2 Experimentación con bifuncional 2.	30
5.1.3.3 Desarrollo cinético.	31
5.1.3.4 Optimización con mezcla de bifuncionales.	33
5.2 Polimerización en extrusor doble husillo.	36
5.2.1 Prepolimerización.	36
5.2.2 Extrusión reactiva.	38
5.2.2.1 Iniciadores monofuncionales	40
5.2.2.2 Iniciadores bifuncionales.	41
6. Conclusiones.	43
Bibliografía.	44
Anexo 1. Determinación de peso molecular.	45
Anexo 2. Proceso comercial de producción de poliestireno.	53

Índice de tablas

	página
1. Valores de T_g y T_m para diferentes polímeros.	5
2. Procesos tradicionales de obtención de poliestireno.	15
3. Propiedades físicas del monómero de estireno.	16
4. Propiedades mecánicas del PS HF-777.	16
5. Características de los iniciadores comerciales utilizados.	17
6. Diseño experimental de condiciones óptimas.	23
7. Establecimiento de condiciones óptimas en cámara de mezclado.	23
8. Diseño experimental 1 con iniciadores monofuncionales.	26
9. Diseño experimental 2 con iniciadores monofuncionales.	26
10. Optimización con iniciadores monofuncionales.	27
11. Experimentación con bifuncional 1.	29
12. Experimentación con bifuncional 2.	30
13. Combinación de iniciadores bifuncionales.	34
14. Evaluación de la combinación de iniciadores bifuncionales.	34
15. Determinación de tiempos de residencia en el extrusor.	39
16. Evaluación de iniciadores monofuncionales en el extrusor.	40
17. Extrusión reactiva con iniciadores monofuncionales.	40
18. Diseño experimental con mezcla de iniciadores bifuncionales.	41
19. Extrusión reactiva con mezcla de iniciadores bifuncionales.	41
20. Cantidades a Jeterminar en viscosimetría.	46

Índice de figuras.

	página
1. Areas de consumo de poliestireno a nivel nacional.	1
2. Dependencia del peso molecular con el tiempo de reacción para la polimerización en pasos y en cadena.	7
3. Descomposición del peróxido de benzoino.	8
4. Esquema de un extrusor monohusillo.	11
5. Plastograma del poliestireno.	18
6. Proceso completo de polimerización por extrusión reactiva.	20
7. Curva de calibración de torque vs gramos de PS HF-777.	22
8. Optimización con iniciadores monofuncionales.	27
9. Experimentación con bifuncional 1.	30
10. Evaluación de bifuncional 2.	31
11. Combinación de los iniciadores bifuncionales.	34
12. Comparativo de iniciadores en tiempo de reacción y peso molecular.	35
13. Cinética de prepolimerización con iniciadores monofuncionales.	36
14. Cinética de prepolimerización con iniciadores bifuncionales.	37
15. Comparación de los sistemas de iniciación utilizados.	37
16. Determinación del tiempo de residencia en extrusor doble husillo.	39
17. Determinación de la viscosidad intrínseca.	46
18. Viscosímetro Cannon-Ubbelohde.	48
19. Esquema del sistema GPC.	49
20. Cromatograma de distribución de pesos moleculares para el PS HF-777.	51
21. Cromatograma de distribución de pesos moleculares para el PS del experimento 7 de extrusión reactiva.	52

1. INTRODUCCIÓN.

El ser humano ha utilizado los materiales poliméricos para cubrir muchas de sus necesidades, debido a que estos materiales son muy útiles en un sin fin de aplicaciones gracias a sus propiedades químicas y físicas.

La industria de los polímeros comenzó gracias a que el hombre intentó producir en los laboratorios los materiales que encontraba en la naturaleza. Esta inquietud nos ha llevado a desarrollar importantes tecnologías que producen materiales no solo parecidos a los naturales, sino también materiales sintéticos con mejores propiedades.

El proceso por el cual estos materiales son producidos se conoce como polimerización y consiste en unir un gran número de moléculas de monómero formando largas cadenas y en consecuencia materiales de alto peso molecular. Esta es la característica más importante de los polímeros y la que les imparte las propiedades que los hace tan indispensables hoy en día.

Las reacciones de polimerización se pueden clasificar como homogéneas o heterogéneas de acuerdo al número de fases presentes en el sistema. En el primer caso, todos los reactivos (monómero, iniciador y disolvente) son mutuamente solubles y compatibles con el polímero. Ejemplos de este tipo de reacciones son los procesos en masa o en solución. La polimerización en emulsión y la polimerización en suspensión, consisten en gotas de monómero dispersas en un medio inerte y se conocen como reacciones heterogéneas.

Entre los polímeros de mayor producción comercial se encuentra el poliestireno (PS). Sus principales características incluyen rigidez, transparencia, alto índice de refracción, es buen aislante eléctrico, es fácil de procesar y no es tóxico. (Ramos, 1988). Se utiliza ampliamente en empaque, juguetes, botellas, componentes electrónicos, aislantes eléctricos, muebles, refrigeración y en construcción (Figura 1).

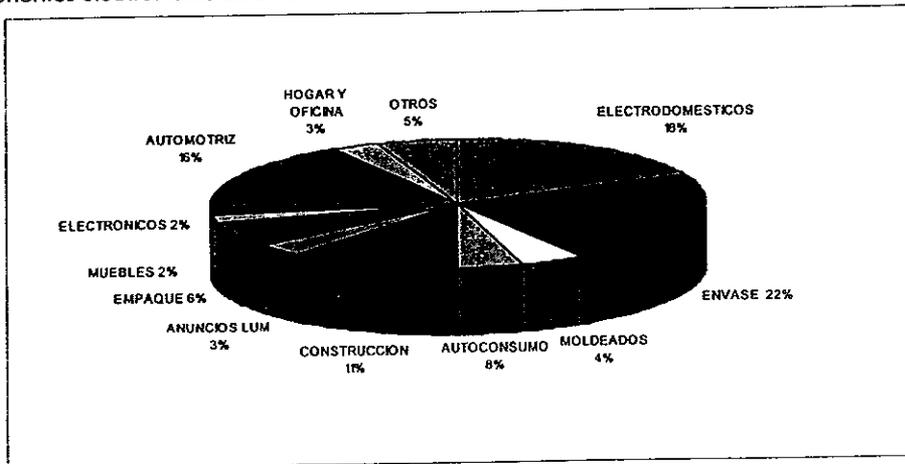


Figura 1. Areas de consumo de PS a nivel nacional.

Fuente Anuario ANIQ 97

La mayoría de los polímeros de estireno son producidos a nivel industrial por la polimerización en masa o en suspensión del monómero de estireno utilizando iniciadores que generen radicales libres (Michaeli, 1993). Estos procesos presentan algunas desventajas como son: los largos tiempos de reacción requeridos, el ineficiente control térmico debido al incremento en la viscosidad y la contaminación del producto final que puede presentarse por el uso de aditivos.

Algunos estudios han demostrado que es posible obtener PS mediante el proceso de extrusión reactiva (U.S. Patent 5,274,029, 1993). Este proceso consiste en realizar una o varias reacciones químicas dentro de un extrusor obteniendo el polímero en la forma deseada. La extrusión reactiva puede ser clasificada como una especialidad de la ingeniería que combina dos operaciones tradicionalmente separadas: 1) la reacción química para la síntesis o modificación de las moléculas poliméricas y 2) el procesamiento del polímero para fabricar productos terminados.

La idea de utilizar un extrusor como reactor no es nueva. En la década de los 20's las máquinas de husillos fueron usadas para la polimerización del hule.

En la patente antes mencionada, el estudio realizado se refiere a la polimerización de poliestireno vía radicales libres con iniciadores tipo peróxido, en donde se reportan sólo algunos datos de rendimiento en equipos de laboratorio.

En términos generales, los estudios realizados a la fecha nos indican que los extrusores mono o doble husillo pueden utilizarse como reactores de flujo continuo en una gran variedad de reacciones, pero todavía no se utiliza este proceso a nivel industrial.

En este trabajo se realiza una evaluación de diferentes tipos de iniciadores que permitan obtener productos de buena calidad de forma rápida y continua con el fin de evaluar y proponer las condiciones necesarias para que este proceso pueda realizarse a escala industrial. Para esto, es necesario realizar el escalamiento a partir de equipos piloto, ya que las reacciones de polimerización tienen ciertas características que provocan algunos problemas al escalarlas a nivel industrial. Entre las más importantes a considerar son: la naturaleza exotérmica de la polimerización y el incremento en la viscosidad del material que dificulta el control y la difusión del calor de reacción.

2. OBJETIVOS.

Objetivo General.

- Realizar un estudio de la factibilidad técnica de producción de PS por extrusión reactiva, evaluando diferentes iniciadores, condiciones de mezclado y temperatura en equipos de laboratorio y a nivel piloto.

Objetivos Particulares.

- Analizar el efecto de diferentes tipos de iniciadores en la polimerización a nivel laboratorio.
- Conocer el efecto de la temperatura y de la concentración de diferentes tipos de iniciadores en la velocidad de reacción y en las propiedades del polímero.
- Realizar la experimentación en un extrusor de doble husillo piloto.
- Estudiar el efecto de la temperatura y la velocidad de los husillos sobre la polimerización en el extrusor de doble husillo.
- Proponer condiciones del proceso a nivel industrial.

Para que el proceso de extrusión reactiva se considere factible para realizarlo a nivel industrial, es necesario obtener un producto con alto peso molecular en un tiempo corto de reacción, con una tecnología en donde no se requieran tratamientos posteriores del producto final.

Los requerimientos específicos en este trabajo son :

Peso molecular > 150,000 daltons y tiempo de proceso menor a 2 horas.

3. GENERALIDADES.

3.1 Características de los polímeros.

Los polímeros son generalmente caracterizados por : su morfología (formas y nivel de ordenamiento presente en las cadenas poliméricas) y su tamaño (peso molecular). Estas características determinan el campo de aplicación de los materiales poliméricos por lo que es importante conocer la influencia que tiene cada una de ellas en las propiedades finales del material.

3.1.1 Morfología.

En los polímeros se pueden encontrar una gran variedad de materiales desde los totalmente cristalinos a los completamente amorfos. En los polímeros cristalinos las cadenas alcanzan un ordenamiento casi completo, debido a que existe una alta regularidad estructural, flexibilidad en la cadena en cuanto a los movimientos de rotación y no hay sustituyentes voluminosos que provoquen impedimento estérico. En los polímeros amorfos no se presentan estas condiciones y no hay un ordenamiento regular de las cadenas.

Estos factores provocan que los polímeros considerados como cristalinos tengan altos puntos de fusión, altas densidades, alto módulo de rigidez, resistencia a la disolución y virtualmente impenetrables a la difusión de pequeñas moléculas. En tanto que los polímeros amorfos generalmente son transparentes, rígidos y quebradizos.

La mayoría de los polímeros, sin embargo, son materiales semicristalinos pues presentan zonas o dominios cristalinos en contacto con regiones amorfas sin que exista una frontera clara entre ellas.

El comportamiento de estas zonas con la temperatura es diferente y esto define el campo de aplicación de cada material polimérico.

El comportamiento de los polímeros con la temperatura está definido por : 1) la temperatura de transición vítrea (T_g), en la cual los movimientos de rotación y vibración de las cadenas poliméricas se incrementa y las zonas amorfas del material pasan de un estado rígido a uno más suave y fluido; y 2) la temperatura de fusión (T_m), que es la temperatura a la cual los dominios cristalinos del polímero sufren un cambio de fase comportándose como un líquido muy viscoso [Chanda,1987].

Los valores de T_g y T_m para algunos polímeros se muestran en la Tabla 1. En general, ambas temperaturas, incrementan su valor con una alta simetría molecular, alta rigidez estructural y fuertes fuerzas secundarias de enlace.

Tabla 1. Valores de T_g y T_m para diferentes polímeros.

POLÍMERO	T_g (°C)	T_m (°C)
Polipropileno	-20	176
Poliétilentereftalato	69	265
Policloruro de vinilo	81	212
Poliestireno	100	240
Polimetilmetacrilato	105	200

Fuente : Plastic Technology Handbook, Marcel Dekker, New York, pp. 31, (1993).

3.1.2 Peso Molecular.

El tamaño de un polímero puede ser definido por su masa o por el número de unidades repetidas en las cadenas poliméricas. Este último indicador es llamado "grado de polimerización" (**GP**). La masa molar relativa del polímero es entonces el producto de la masa molar relativa de la unidad repetida y el grado de polimerización. No existe una frontera clara entre la química de los polímeros y el resto de la química. En términos generales se dice que las moléculas con masa molar relativa de al menos 1000 o de GP igual a 100 caen en el dominio de la química de los polímeros (Nicholson, 1991).

Debido a la naturaleza de las reacciones de polimerización, una muestra de polímero contiene moléculas de diferente tamaño y se tienen que considerar valores promedio para el peso molecular. Existe una distribución de tamaños moleculares y se utilizan métodos estadísticos para expresar el peso molecular promedio. Los dos promedios más importantes son el peso molecular promedio en número, M_n y el peso molecular promedio en masa, M_w .

M_n considera el número de cadenas sin importar sus diferentes tamaños.

M_w compara la longitud total de la cadena con la fracción másica de las cadenas individuales.

Estos promedios pueden expresarse algebraicamente de la siguiente manera:

$$M_n = \frac{\sum NiNi}{\sum Ni} \qquad M_w = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi}$$

3.2 Medios de polimerización.

Los medios en los cuales se realizan las reacciones de polimerización son cuatro; en masa, en solución, en suspensión y en emulsión.

El primero consiste en la adición de pequeñas cantidades de iniciador al monómero puro, calentando a la temperatura a la cual el iniciador se descompone y genera radicales libres. Existen algunas desventajas que limitan la aplicabilidad de este proceso, entre ellas se encuentra el control térmico de la reacción debido a la alta exoterma de las polimerizaciones vinílicas y el incremento drástico en la viscosidad del material.

Algunos de los problemas de la polimerización en masa se eliminan al disolver el monómero en un disolvente adecuado. La viscosidad del medio se incrementa pero no tan drásticamente como en la polimerización en masa. La mayor desventaja de este proceso es la dificultad de remover y manejar grandes cantidades de disolvente, además de que la elección de un disolvente totalmente inerte no puede realizarse.

La polimerización en suspensión consiste en dispersar un monómero en agua en forma de gotas por agitación mecánica, los diámetros de las partículas varían de 0.01 a 0.5 cm. La suspensión se estabiliza con un agente dispersante que previene la agregación de las gotas de monómero parcialmente polimerizadas.

En la polimerización en emulsión se utiliza el agua como la fase continua, en donde las gotas de monómero se dispersan gracias a un agente surfactante formando una emulsión estable. El diámetro de las partículas es del orden de 0.05 a 0.2 μm , considerablemente menor al diámetro de las partículas formadas en la polimerización en suspensión. Las ventajas del proceso son la baja viscosidad y el fácil control térmico. Sin embargo es extremadamente difícil remover completamente el emulsificante del polímero y el alto nivel de impureza residual puede afectar las propiedades del polímero (Nicholson, 1991).

3.3 Mecanismos de polimerización.

Las reacciones de polimerización pueden clasificarse de acuerdo al mecanismo de la reacción química empleada en el proceso. Los dos grandes grupos son: polimerización por pasos y polimerización en cadena.

3.3.1. Polimerización por pasos.

La polimerización procede por reacciones consecutivas entre los grupos funcionales de los reactivos. La reacción inicia con el crecimiento del monómero al dímero, trímero, tetrámero, pentámero, sucesivamente hasta que se forma una molécula con un alto GP. La cinética de la reacción es tal que hay un crecimiento gradual en la masa molar del material a medida que procede la reacción, debido a que la concentración de los grupos reactivos disminuye al aumentar la longitud de la cadena. Es decir, largos tiempos de reacción son esenciales para producir polímeros con altos pesos moleculares. En todas las etapas de la reacción están presentes en una distribución calculable muchas especies moleculares.

Es muy difícil realizar el análisis cinético de esta polimerización debido al gran número de diferentes moléculas presentes. Flory simplificó el análisis al asumir que: 1) la reactividad química intrínseca de un grupo reactivo no se afecta por el tamaño de la molécula; y 2) la velocidad de reacción es independiente de los factores como la velocidad de difusión y la viscosidad del medio. Las consideraciones anteriores permiten proponer que todos los pasos en la polimerización tienen las mismas constantes de velocidad (Flory, 1953; Billmeyer, 1984).

3.3.2 Polimerización en cadena.

La polimerización en cadena se caracteriza en que se forma un polímero de gran masa molecular desde el inicio de la reacción debido a la alta reactividad de las especies involucradas, y en consecuencia, la constante de velocidad permite una rápida formación de polímero de alto peso molecular justo al inicio. Por lo tanto, casi no hay especies intermedias entre el monómero y el polímero en la mezcla reactiva.

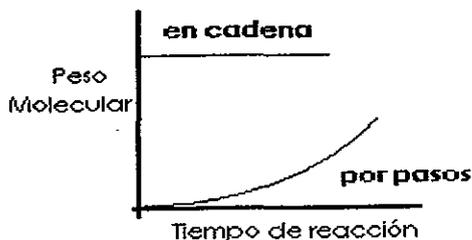


Figura 2. Dependencia del peso molecular con el tiempo de reacción para la polimerización en pasos y en cadena.

Es importante mencionar que en este tipo de polimerización los monómeros utilizados son insaturados, siendo la doble ligadura de estos compuestos el sitio reactivo del proceso que se desarrolla en tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

Existen diferentes tipos de iniciadores que pueden utilizarse para la polimerización de monómeros insaturados.

En este trabajo se utilizaron solamente iniciadores tipo peróxido que generan radicales libres y son los que se explicarán más a detalle.

3.3.2.1 Etapas de la reacción en cadena.

El primer paso en la polimerización en cadena es la iniciación, en donde los peróxidos se descomponen en radicales libres que posteriormente reaccionan con la doble ligadura del monómero para producir los centros reactivos en estas moléculas que continúan siendo radicales libres.

La propagación consiste en una serie de reacciones en donde el centro reactivo ubicado al final del polímero en crecimiento reacciona con más moléculas de monómero para incrementar la longitud de la cadena.

La polimerización no continúa hasta que todo el monómero es consumido, debido a que los radicales libres formados son tan reactivos que encuentran varios caminos para perder su reactividad. Entre estos caminos se encuentran las reacciones de combinación y desproporción que son las reacciones de terminación. La primera de ellas ocurre cuando dos radicales reaccionan entre sí para formar un enlace sencillo. En la segunda, dos radicales pueden interactuar vía abstracción de hidrógeno guiando a la formación de dos productos de reacción, uno saturado y otro insaturado (Nicholson, 1991).

3.3.2.1 Iniciadores tipo peróxido.

Los iniciadores tipo peróxidos contienen enlaces débiles (O-O , $\Delta H \sim 25-40$ kcal/mol), que se descomponen por una ruptura homolítica para producir dos radicales libres (R^*), en un rango de temperatura característico del iniciador.

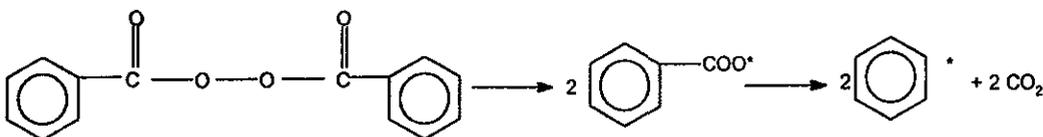


Figura 3.- Descomposición del peróxido de benzilo.

Todos los iniciadores se caracterizan por su tiempo de vida media ($t_{1/2}$) y su constante de descomposición (k_d). Esta constante determina la velocidad de generación de radicales libres a determinada temperatura, afectando la velocidad de iniciación de la reacción.

El tiempo de vida media es el tiempo requerido para reducir la concentración de iniciador al 50 %, a determinada temperatura.

La expresión de la velocidad de reacción en función de la temperatura se conoce como la ecuación de Arrhenius:

$$k_d = A e^{-E_a/RT} \quad \dots(1)$$

donde:

k_d = cte. de velocidad de descomposición del iniciador.

A = factor de frecuencia de Arrhenius.

E_a = energía de activación para la disociación del iniciador (cal/mol).

R = constante de los gases (cal/mol °K).

T = temperatura (° K).

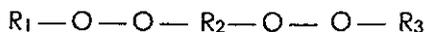
Al aumentar la temperatura k_d aumenta, incrementándose la generación de radicales libres por unidad de tiempo (Smith, 1981).

Los iniciadores tipo peróxido pueden ser monofuncionales (con un solo grupo **O-O**) y multifuncionales (con varios grupos **O-O**), de los cuales los primeros son más utilizados en los procesos de polimerización.

La descomposición de los iniciadores monofuncionales genera un solo tipo de radicales libres. Con los iniciadores multifuncionales se producen diferentes tipos de radicales debido a la presencia de varios grupos peróxido.

3.3.2.3 Iniciadores bifuncionales

En este trabajo se utilizaron iniciadores bifuncionales que contienen en su estructura dos grupos peróxido.



Si $R_1 = R_3$ el iniciador bifuncional es simétrico.

Se han realizado varios estudios de polimerización con iniciadores bifuncionales, en los que se presentan diferentes constantes de descomposición para cada uno de los grupos peróxido. En otras palabras, cuando el primer grupo peróxido de la molécula se descompone la reactividad del segundo grupo peróxido en la molécula disminuye sensiblemente (Villalobos, 1989).

3.4 Características del proceso de extrusión.

El proceso de extrusión en la industria de los polímeros básicamente consiste en convertir continuamente un material plástico, el cual es fundido por el proceso, a una forma particular (Rauwendael, 1986). El extrusor es esencialmente un husillo transportador de material, que lo transporta a través de diferentes zonas a altas temperaturas.

En la mayoría de los casos, los materiales se alimentan en forma de polvo o de perla a la tolva a temperatura ambiente y en el proceso se debe fundir y homogeneizar el material antes de entrar al dado, que es el orificio de salida que le da la forma final al material (Figura 4).

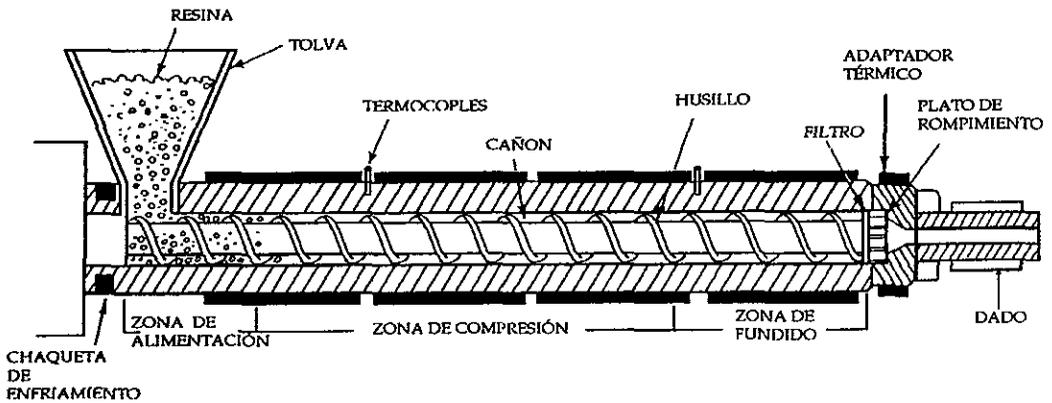


Figura 4. Esquema de un extrusor monohusillo

Los extrusores se dividen en extrusores monohusillo y multihusillos. El extrusor utilizado en esta experimentación es un doble husillo que caen en la segunda clasificación.

La principal diferencia entre un extrusor monohusillo y uno doble husillo es el mecanismo de transporte. En un extrusor monohusillo el proceso es altamente dependiente de las fuerzas friccionales y de las propiedades viscoelásticas del material. En cambio, el transporte en los de doble husillo se logra por la configuración geométrica, ya que el material pasa de un husillo a otro a través de compartimentos formados entre los husillos y el cañón facilitando el traslado y mejorando notablemente el mezclado de los materiales (Rauwendael, 1981).

Entre los extrusores de doble husillo se encuentran :

- 1) Los corrotantes empalmados; en donde los husillos rotan en la misma dirección y el canal de uno entra en el canal del otro.
- 2) Los contrarrotantes empalmados; en donde los husillos giran en direcciones opuestas.

Además, los husillos pueden contar con diferentes configuraciones de acuerdo al arreglo de los distintos elementos de transporte, de amasado y tapones. Esto modifica el tiempo de residencia en las diferentes zonas del extrusor, permitiendo que en cada uno de estos segmentos se puedan realizar reacciones químicas secuenciales.

3.5 Extrusión reactiva.

La extrusión reactiva es un método de procesamiento de plásticos en donde un extrusor mono o doble husillo es utilizado como reactor para la síntesis y modificación continua de polímeros. Puede clasificarse como una especialidad de la ingeniería que combina dos operaciones tradicionalmente separadas:

- 1) las reacciones químicas para la síntesis o modificación de las moléculas poliméricas y
- 2) el procesamiento del polímero para fabricar productos terminados.

Gracias a esta combinación, la extrusión reactiva es considerada como un medio eficiente para polimerizar monómeros o modificar polímeros en forma rápida y continua.

En este proceso, los reactivos se alimentan a la garganta del extrusor en donde se calientan para iniciar la reacción o para incrementar su velocidad. La mezcla reactiva es transportada a través de las diferentes secciones del cañón, en donde el mezclado y la temperatura permiten que la reacción se realice dentro de los límites del tiempo de residencia en el extrusor. El polímero fundido es forzado a pasar por un dado con uno ó más orificios y su geometría determina la presión con la cual el husillo debe empujar el material. El polímero saliente es generalmente enfriado poniéndolo en contacto con agua (Tzoganakis, 1989; Michaeli, 1995).

3.5.1 Ventajas

a) Control del proceso.

Los problemas de transferencia de masa y calor que generalmente se presentan en un reactor de polimerización se minimizan, además de proporcionar un mezclado más intenso.

b) Factores económicos.

La capacidad de los extrusores para manejar materiales con altas viscosidades sin el empleo de disolventes, resulta en una considerable reducción en los gastos de materias primas y en el equipo para la recuperación de disolventes. Además, el extrusor cumple en un solo equipo las funciones de reactor y equipo de procesamiento, como se mencionó anteriormente.

c) Factores ecológicos.

Las reacciones que se realizan en un extrusor llegan a altos grados de conversión, generalmente mayores al 97 %. Por lo tanto, no se realizan importantes liberaciones de compuestos volátiles a la atmósfera. Además no se producen aguas residuales de difícil tratamiento.

d) Versatilidad.

Las posibles aplicaciones de este proceso son muy amplias, dada la gran variedad de reacciones que pueden efectuarse. Entre las más importantes se encuentran:

- 1) Polimerización en masa, aniónica, catiónica o por radicales libres.
- 2) Funcionalización de materiales ordinarios para obtener polímeros utilizables en inserción.
- 3) Copolimerización con polímeros que tienen grupos funcionales reactivos susceptibles de reaccionar entre sí para dar lugar a nuevos enlaces.
- 4) Modificación de la distribución de pesos moleculares de un polímero por degradación o entrecruzamiento controlados.

Al modificar el gradiente de temperatura y la configuración del husillo, el extrusor puede ser transformado en un reactor químico con zonas de reacción controladas y en cada uno de estos segmentos se pueden realizar reacciones químicas secuenciales (Todd, 1992).

3.5.2 Limitantes.**a) Tiempo de residencia.**

El tiempo de residencia de la mezcla reactiva en el extrusor debe ser corto y suficiente para que la polimerización alcance altos grados de conversión, de otra forma el proceso no tendría justificación económica. Los tiempos de residencia son de 8 a 20 minutos aproximadamente, de acuerdo al diseño y a la velocidad del husillo.

b) Diseño del husillo.

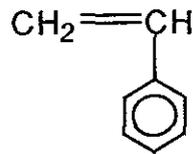
Es necesario configurar el husillo (la combinación de los diferentes elementos de transporte) para cada tipo de reacción y de monómero. La configuración determina el tiempo que la mezcla reactiva pasa por las diferentes zonas del extrusor siendo el responsable directo del grado de conversión, el entrecruzamiento y la descomposición del polímero.

c) Comportamiento viscoelástico del material.

El proceso no funciona con materiales de baja viscosidad ni a bajas temperaturas por los problemas de transporte que pueden presentarse. En el proceso de extrusión siempre se recomienda trabajar por arriba de la T_m del material a procesar, ya que con estas condiciones el material está fundido y tiene la viscosidad adecuada para que los husillos puedan transportarlo.

3.6 Poliestireno

El poliestireno tiene como unidad repetitiva al monómero de estireno que tiene la siguiente estructura:



El estireno puede presentar dos tipos de reacciones, sustitución en el anillo y la adición en el doble enlace. Ambos grupos competirán por los reactivos electrofílicos, pero en general, el doble enlace mostrará mayor reactividad que el anillo aromático ya que este último está estabilizado por resonancia.

En este caso, la polimerización del estireno es una reacción de adición al doble enlace por medio de radicales libres, formando un polímero lineal debido a la presencia de sustituyentes voluminosos orientados al azar con respecto a la cadena principal (Morrison, 1985).

La cristalización que presenta es pobre y tiende a formar estructuras amorfas y depende de su rigidez vítrea por debajo de su T_g para ser útil. Aún cuando las propiedades del PS son buenas, para muchas aplicaciones se considera demasiado frágil.

La obtención a nivel industrial de PS utiliza principalmente iniciadores de radicales libres en procesos de masa o suspensión. A continuación se presenta una tabla que compara los pros y los contras de los procesos tradicionales de producción de poliestireno utilizados actualmente (Tabla 2).

Tabla 2. Procesos tradicionales de obtención de Poliestireno.

MÉTODO	SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN	VENTAJAS	DESVENTAJAS	FACTORES DE COSTO
Masa (lotes)	Estireno puro	Simplicidad; alta calidad	Ineficiente control de calor	No comercial
Solución (lotes)	Estireno disuelto en disolvente	Mejor control de temperatura	El disolvente reduce el PM y la velocidad	No comercial
Masa - solución (continuo)	Estireno con o sin disolvente	Producto uniforme; alta claridad; buen color y bajo nivel de volátiles	Problemas mecánicos en el manejo de producto altamente viscoso	Equipo de alto costo
Suspensión (lotes)	Agua, estabilizantes y catalizadores	Excelente dispersión de calor; altas conversiones	Contaminación por el agua; operación por lotes	Eliminación de catalizadores y emulsificantes del producto final; tratamiento de aguas residuales
Emulsión (lotes)	Agua y agente emulsificante	Reacción rápida y buena disipación de calor	Contaminación por agua y agentes emulsificantes; color y claridad deficientes; amplia distribución de pesos moleculares; operación por lotes	Eliminación de catalizadores y emulsificantes del producto final; tratamiento de aguas residuales
Solución	Estireno disuelto en un disolvente	Producción de copolímeros que no pueden ser obtenidos por otros métodos; polimerización rápida	Color deficiente; remoción de disolvente y catalizador; muy sensible a impurezas	Equipo de alto costo; recuperación y reciclado de disolvente; purificación de catalizador

Como se puede observar, todos los procesos actualmente empleados involucran operaciones de purificación del polímero y tratamiento de residuos que implican mayores gastos (Anexo 2).

El proceso de extrusión reactiva no es utilizado hoy en día a escala industrial y presenta muchas ventajas comparado con los procesos comerciales actuales, una de ellas es que el producto puede ser utilizado inmediatamente sin que sean necesarias operaciones posteriores de purificación.

4. MATERIAL Y METODOLOGÍA.

4.1 Material.

- *Monómero de estireno (Planta REXCEL Lerma).*

Tabla 3. Propiedades físicas del monómero de estireno

Propiedad	Valor
Peso molecular, (g / mol).	104.15
Punto de fusión, (°C).	-31.00
Punto de ebullición, (°C).	145.15
Densidad a 20°C, (g / ml).	0.9070
Índice de refracción a 20°C	1.5468
Calor específico a 20°C, (J/g.K).	1.6907

Fuente : Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, 1989.

- *Poliestireno cristal HF-777 (Planta RESIRENE Tlaxcala).*

En la tabla 4 se muestran algunas propiedades características de un poliestireno obtenido por un proceso masa - suspensión denominado PS HF-777, que se utiliza como referencia en este trabajo .

Tabla 4. Propiedades mecánicas del PS HF - 777.

	Prueba (ASTM)	Unidades	PS HF-777
Melt Flow Index	D-1238	g/10 min	7
Vicat	D-1525	° C	102
Elongación a la ruptura	D-638	%	2.70
Módulo de tensión	D-638	GPa	2.89
Módulo de flexión	D-790	GPa	3.20
Gravedad específica	D-792	g/cm ³	1.05
Temperatura de procesamiento	-	° C	< 280
Peso molecular (GPC)	D-3536	Daltons	224,191
Peso molecular (viscosimétrico)	-	Daltons	234,602

- *Iniciadores tipo peróxido.*

Tabla 6. Características de los iniciadores comerciales utilizados.

Nombre	Clasificación	Temperatura de descomposición (°C)
Peróxido de benzilo	Monofuncional	92
1,1 di (terbutilperoxi) ciclohexano	Bifuncional (1)	105
1,1 di(terbutilperoxi)-3,3,5 trimetil ciclohexano	Bifuncional (2)	113
Peroxibenzoato de terbutilo	Monofuncional	122
Peróxido de dicumilo	Monofuncional	132
Peróxido de di-terbutilo	Monofuncional	141

4.2 Polimerización en cámara de mezclado.

Para los experimentos en la cámara de mezclado (marca Brabender modelo PLE 330) se preparó un prepolímero disolviendo PS cristal en monómero de estireno al 30 %, al cual le fue añadida la cantidad adecuada de iniciadores. Esta mezcla fue calentada en una parrilla con agitación magnética hasta alcanzar cierta temperatura para posteriormente alimentarla a la cámara de mezclado, simulando la polimerización en el extrusor.

Como punto de partida se consideraron las condiciones reportadas en la patente U.S. Patent 5,274,029 (Dic. 1993) y se desarrollaron los siguientes diseños experimentales.

- Establecimiento de condiciones óptimas (temperatura de prepolimerización, temperatura de polimerización y concentración de iniciadores).
- Evaluación de iniciadores monofuncionales.
- Evaluación de iniciadores bifuncionales.

En todos los experimentos los parámetros fijos fueron:

- Velocidad del rotor : 50 rpm.
- Velocidad de la carta: 30 cm/h.
- Rango del torque : 10 N·m.

4.2.1 Parámetros a evaluar.

La cámara de mezclado es un reómetro de alta precisión en pruebas de simulación de materiales termoplásticos, termofijos y elastómeros. Los procesos de producción como el mezclado y el extruido, pueden ser simulados en el laboratorio y así se pueden encontrar las condiciones óptimas del proceso.

La cámara de mezclado funciona de acuerdo a métodos de medición dinámica, en donde el principio de medición se basa en la resistencia que el material de prueba opone, a determinada temperatura, contra los husillos responsables del mezclado del material. Esta resistencia se registra como una medida de la viscosidad (torque) y se obtiene un plastograma típico (torque vs tiempo) para cada material. Las respuestas a evaluar fueron :

4.2.1.1 Torque

De acuerdo a las condiciones de prueba establecidas, se traza un gráfico de torque (viscosidad) vs tiempo y también se registra la temperatura de la prueba. Así se produce una relación directa entre la viscosidad y la temperatura. Se conoce como tiempo de gelificación al tiempo medido desde que la muestra es introducida a la cámara, hasta alcanzar el torque máximo, es decir, hasta que el material se ha mezclado homogéneamente. Este es el tiempo que fue determinado como tiempo de estabilización o tiempo total de reacción. El torque es medido en Newton-metro (Figura 5).

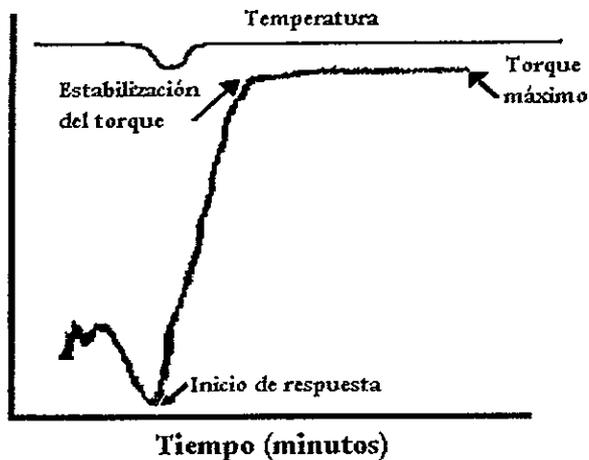


Figura 5. Plastograma del poliestireno

La información que podemos obtener de este gráfico es:

- El tiempo de inicio de respuesta en torque, que se considera como el tiempo en que inicia la reacción.
- Tiempo de estabilización del torque o tiempo total de reacción.
- Torque máximo.

4.2.1.2 Peso molecular

Todas las técnicas de determinación de pesos moleculares caen en dos categorías: métodos absolutos y métodos relativos. En los métodos absolutos las cantidades medidas están relacionadas directamente con el peso molecular de la muestra, mientras que en los métodos relativos es necesario determinar el peso molecular de un estándar y relacionar esta medida con el peso molecular de la muestra.

La determinación de los pesos moleculares en este trabajo fue realizada por dos métodos relativos :

a) Viscosidad intrínseca y b) Cromatografía de permeación en gel (Anexo 1).

4.2.1.3 Rendimiento.

El porcentaje de rendimiento se determina de acuerdo a la cantidad de material alimentado (prepolímero) a la cámara de mezclado y el material de prueba obtenido (polímero).

4.1.2.4 Conversión.

El grado de conversión se determina calculando el porcentaje de monómero residual en el material procesado. Esto se realiza exponiendo cierta cantidad de muestra a altas temperaturas para evaporar el monómero y por gravimetría conocer el porcentaje de éste en la muestra de polímero.

4.3 Polimerización en el extrusor doble husillo.

En esta etapa fue utilizado un extrusor doble husillo corrotante empalmado Werner & Pfleiderer modelo ZSK-30. La experimentación en esta etapa se desarrolla en dos pasos: prepolimerización y extrusión.

4.3.1 Prepolimerización

Primeramente se realiza una reacción de polimerización en un reactor de vidrio tipo batch agitado con rodete de aspas y calentado por un sistema recirculador de agua. En la tapa del reactor se adaptan un condensador para evitar la evaporación de monómero y un termopar para verificar la temperatura de la reacción, sellando perfectamente la tapa al reactor.

Se alimentan al reactor previamente calentado a la temperatura de reacción, de 300 a 500 g, de monómero con la cantidad determinada de iniciadores, manteniendo una agitación entre 600 - 800 rpm.

Fue evaluada la cinética de prepolimerización muestreando cada 15 minutos la mezcla reactiva determinando la conversión por gravimetría. Se evaluaron diferentes sistemas de iniciadores con el fin de observar la eficiencia de cada uno de ellos para alcanzar la conversión requerida a la temperatura del proceso. En esta reacción se debe alcanzar entre el 30 y el 50 % de conversión (prepolimerización) en el menor tiempo posible, para después alimentar esta mezcla al extrusor doble husillo.

4.3.2 Extrusión reactiva.

Al alcanzar la conversión adecuada se traslada el "prepolímero" del reactor al extrusor, mediante una manguera de aproximadamente 1m de largo y 2.5 cm de diámetro, desde la válvula de descarga del reactor hasta la garganta del extrusor, colocando una base metálica con sello de neopreno. La manguera tiene una válvula para la alimentación al extrusor y una válvula lateral para desfogar.

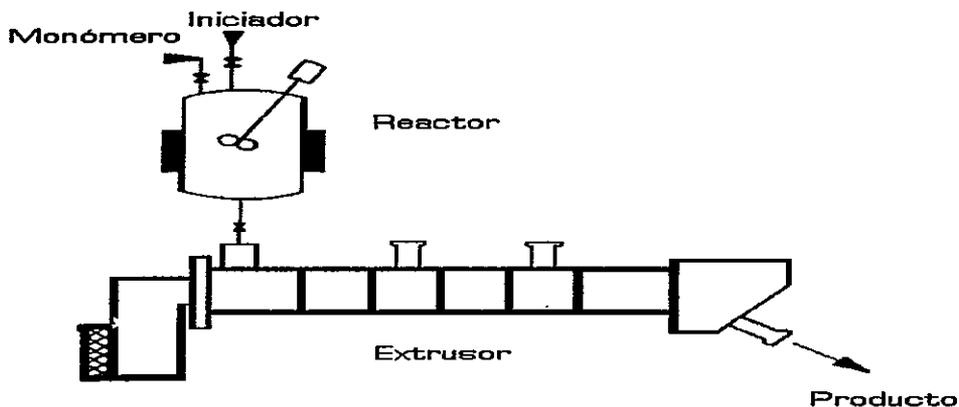


Figura 6. Proceso completo de polimerización por extrusión reactiva.

Una vez dentro del extrusor, el "prepolímero" pasa por las secciones en que se divide el extrusor llamadas de alimentación, compresión y fundido. Estas zonas se encuentran a diferente temperatura para permitir la descomposición gradual y eficiente de los iniciadores para tener una fuente constante de radicales libres durante todo el proceso.

Se evaluaron diferentes gradientes de temperatura debido a los diferentes sistemas de iniciación utilizados. Otra variable importante analizada en este equipo fue la velocidad del husillo, que determina el tiempo de residencia del material en el extrusor y en consecuencia el grado de conversión.

Los parámetros a evaluar fueron el tiempo de reacción, medido desde que inicia la reacción de prepolimerización hasta que el polímero sale del extrusor, el peso molecular (determinado por GPC), el rendimiento y la conversión.

Se desarrollaron dos diseños experimentales: 1) con el sistema de iniciadores monofuncionales en donde se obtuvo el menor tiempo de reacción en la cámara de mezclado; y 2) con el sistema combinado de iniciadores bifuncionales.

5. ANALISIS DE RESULTADOS

5.1 Polimerización en cámara de mezclado.

La experimentación en la cámara de mezclado fue desarrollada con el fin de encontrar y evaluar las condiciones óptimas de operación en un equipo de laboratorio, para poder prevenir los riesgos que pudieran presentarse en un equipo de mayor capacidad.

La experimentación se dividió en tres partes que a continuación se describen.

5.1.1 Establecimiento de condiciones óptimas.

Uno de los parámetros que nos permitirá establecer las condiciones óptimas del proceso en este equipo es el torque, que nos indica el grado de conversión alcanzado a través del tiempo.

Este es un valor dependiente de la cantidad de material alimentado a la cámara de mezclado. Es por eso que se determinó la curva de calibración de torque vs cantidad de material procesado (con PS HF-777), para poder conocer de acuerdo a la cantidad de material añadido si el valor de torque registrado en cada experimento es el máximo valor posible. La relación entre el valor de torque esperado y el valor de torque observado, nos indica si se presentaron las condiciones óptimas de procesamiento en ese experimento en particular.

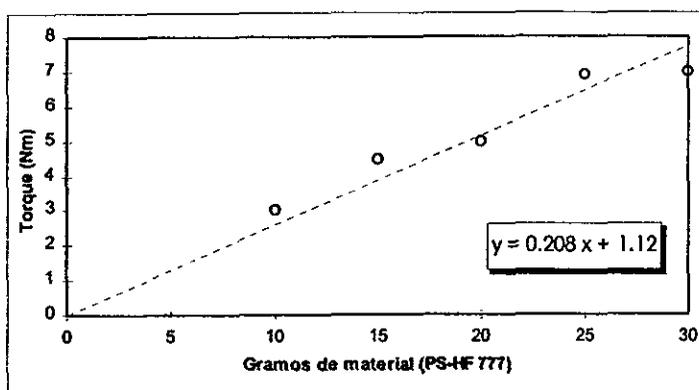


Figura 7. Curva de calibración de torque vs gramos de PS HF-777.

En el primer diseño experimental fue utilizada una formulación que contenía tres iniciadores monofuncionales a la misma proporción. Se desarrolló un diseño factorial de tres variables a tres niveles.

Tabla 6. Diseño experimental de condiciones óptimas.

Variables	Nivel			Unidades
	-	0	+	
Temp. de prepolimerización	70	80	90	°C
Temp. de polimerización	140	150	160	°C
[Iniciadores]	2100	2700	3300	ppm

Los resultados obtenidos en la experimentación se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 7. Establecimiento de condiciones óptimas en cámara de mezclado.

Experimento	[Iniciadores] (ppm)	Temperatura prepolimer. (°C)	Temperatura polimerización. (°C)	Torque observado. (N·m)	% Torque	Tiempo de reacción (min)	% Conversión
1	3300	90	160	1.2	28.2	46	65.2
2	2100	90	160	1.6	29.6	52	85.0
3	3300	90	140	4.5	100.0	58	68.2
4	2100	90	140	0.8	18.8	78	68.2
5	3300	70	160	0.5	14.0	42	54.5
6	2100	70	160	0.4	12.0	48	55.0
7	3300	70	140	5.8	100.0	90	85.0
8	2100	70	140	0.7	15.6	78	72.7
9	2700	80	150	1.0	25.0	54	66.6
10	2700	80	150	2.5	55.8	48	84.2

Se observan de manera general valores de conversión relativamente bajos y tiempos de reacción excesivamente largos (de acuerdo a nuestros requerimientos). Esto indica que aún con largos tiempos de reacción la polimerización no es completa.

Un resultado interesante se presenta en los experimentos 3 y 7, en donde se trabajó con la más alta temperatura de polimerización y la más alta concentración de iniciadores registrándose el 100 % del torque esperado de acuerdo a la cantidad de material de prueba añadido a la cámara de mezclado.

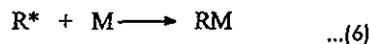
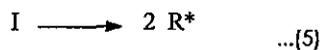
Se eligieron, en primera instancia, las condiciones en el experimento 3 como las condiciones óptimas del proceso (T prepolimerización = 90°C, T polimerización = 140°C y [Iniciadores] = 3300ppm), ya que a estas condiciones se registra un menor tiempo de reacción comparado con el experimento 7.

Esta propuesta se puede sustentar considerando que :

- la temperatura de prepolimerización (90 °C) es muy similar a la temperatura de descomposición del iniciador de baja temperatura.
- la temperatura de polimerización está por debajo de la temperatura de ebullición del monómero de estireno (145.15 °C).
- una alta concentración de iniciadores implica una mayor velocidad de reacción.

5.1.1.1 Desarrollo cinético

La eficiencia de los iniciadores depende en gran manera de la temperatura, pues si la temperatura de descomposición del iniciador es cercana a la temperatura del proceso la generación de radicales libres es suficientemente efectiva y se verá reflejada en un rápido proceso de conversión. Esta eficiencia queda expresada en la ecuación de velocidad de iniciación para los iniciadores monofuncionales (I).



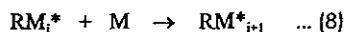
Expresión de velocidad

$$r_i = d[R^*]/dt = -2 d[I]/dt = 2 f k_d \quad \dots(7)$$

El factor f se conoce como la eficiencia del iniciador y se incluye en la expresión de velocidad para considerar el hecho de que no todos los radicales libres producidos inician una cadena de polímero.

La velocidad de descomposición del iniciador en los radicales primarios (R^*) es considerablemente menor que la adición de estos al monómero (M), y en consecuencia es el paso determinante de la velocidad de iniciación.

La velocidad del proceso, sin embargo, no está regida por la velocidad de la reacción de iniciación, ya que el número de moléculas de monómero consumidas en esta etapa es pequeño comparado con el número consumido durante la propagación.



Expresión de velocidad

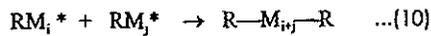
$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [RM^*] \quad \dots(9)$$

Por lo tanto, la velocidad de polimerización está dada principalmente por la velocidad de propagación.

En esta expresión, se asume que la reactividad de los radicales expresada por la constante de propagación (k_p), es independiente del peso molecular de la cadena en crecimiento.

La última etapa en el proceso de polimerización es la terminación, que se da por la alta reactividad de los radicales libres. Existen dos vías de terminación, la combinación y la desproporción siendo la reacción de combinación la principal vía de terminación en la polimerización de PS (Nicholson, 1991).

Por combinación.



Por desproporción.



Expresión de velocidad

$$r_i = 2 k_t [RM^*]^2 \quad \dots(12)$$

Aún cuando los procesos de terminación son diferentes y producen diferentes pesos moleculares, la expresión cinética es la misma.

Para resolver estas ecuaciones y llegar a una expresión de velocidad total, se utiliza la teoría del estado estacionario que requiere que la concentración de radicales rápidamente aumente a un valor constante, es decir, la velocidad de cambio en la concentración de los radicales debe acercarse a este valor rápidamente y entonces permanecer en cero durante la polimerización (Billmeyer, 1984). Esto implica que la velocidad de producción de radicales debe ser igual a la velocidad de terminación; entonces:

$$r_i = r_t \quad \dots(13)$$

$$2 k_d f [I] = 2 k_t [RM^*]^2 \quad \dots(14)$$

$$[RM^*] = (k_d f / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad \dots(15)$$

Sustituyendo por [RM*] en la expresión de velocidad de propagación (ecuación 9), la expresión para la velocidad de polimerización es:

$$r_p = k_p \left(\frac{k_d f}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = k_1 [I]^{1/2} [M] \quad \dots(16)$$

donde

$$k_1 = \frac{k_p k_d^{1/2} f^{1/2}}{k_t} \quad \dots(17)$$

La ecuación 16 es la expresión general de velocidad de polimerización por radicales libres. Predice una dependencia de primer orden con respecto a la concentración del monómero y de 1/2 orden con respecto a la concentración del iniciador. Es decir, una alta concentración de iniciador favorece una mayor velocidad de reacción.

Los tiempos de reacción registrados en este diseño experimental son demasiado largos de acuerdo a nuestras expectativas. El siguiente diseño experimental tiene como objetivo disminuir el tiempo de polimerización aumentando la concentración de los iniciadores, de acuerdo a las ecuaciones anteriores.

5.1.2 Optimización con iniciadores monofuncionales.

En estos diseños experimentales se persigue disminuir el tiempo de polimerización observado en los experimentos anteriores, aumentando la concentración de los iniciadores monofuncionales y variando la relación de cada uno de ellos en la formulación.

Tabla 8. Diseño experimental 1 con iniciadores monofuncionales.

Variable	Nivel			Unidades
	-	0	+	
[Iniciadores]	3900	4500	5100	ppm

Tabla 9. Diseño experimental 2 con iniciadores monofuncionales.

Variable	Nivel	Unidades
[Iniciadores]	Desde 5700 a 23000	ppm

Además de los parámetros evaluados en el diseño anterior, también se determinó el peso molecular de los polímeros obtenidos por el método viscosimétrico (M_v), con el fin de evaluar el efecto del aumento de la concentración de los iniciadores en esta propiedad. En la tabla 10 se registran los resultados de estas evaluaciones.

Tabla 10. Optimización con iniciadores monofuncionales.

Experimento	[Iniciadores] (ppm)	No. de iniciadores en el sistema	Rangos de temperatura de descomposición de iniciadores (°C)	M_v (daltons)	Tiempo de reacción (min)
11	3900	3	122-141	240,000 +/-7800	40.0 +/-1
12	5100	3	113-132	120,000 +/-7800	38.5 +/-1
13	5100	4	92-132	119,560 +/-7800	38.0 +/-1
14	5500	3	113-141	116,000 +/-7800	39.0 +/-1
15	5700	4	122-141	100,000 +/-7800	32.0 +/-1
16	8300	4	92-132	77,500 +/-7800	37.0 +/-1
17	8700	4	92-141	60,000 +/-7800	37.0 +/-1
18	9900	4	92-132	57,200 +/-7800	37.5 +/-1
19	23000	4	92-132	46,000 +/-7800	21.0 +/-1

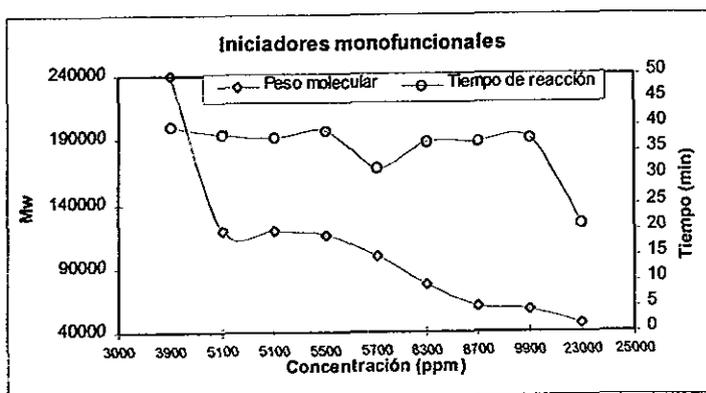


Figura 8. Optimización con iniciadores monofuncionales.

Los tiempos de reacción no disminuyen de manera importante al aumentar la concentración de los iniciadores monofuncionales; se mantienen entre 30 y 40 minutos al trabajar a concentraciones no mayores de 10,000 ppm. Pero a concentraciones mayores de 20,000 ppm se registran cortos tiempos de reacción (20 minutos) y bajos pesos moleculares ($M_v = 46,000$ daltons).

5.1.2.1 Desarrollo cinético

Es posible derivar información importante de las ecuaciones desarrolladas anteriormente concerniente al GP (duración de las reacciones de propagación antes de que intervenga la terminación) y conocer la variación del peso molecular.

La longitud de la cadena cinética ν , se define como:

$\nu = \text{total de unidades de monómero consumidas} / \text{total de fragmentos de iniciador producidos}$

$$\nu = -d[M] / dt / d[R^*] \quad \text{o} \quad r_p / r_i \quad \dots(18)$$

Sustituyendo para r_p y r_i

$$\nu = k_p [M][M^*] / 2f k_d [I] \quad \dots(19)$$

Y ya que $r_i = r_t$

$$\nu = k_p [M] [M^*] / 2 k_t [M^*] \quad \dots(20)$$

Rearreglando

$$\nu = k_p [M] / 2(f k_d k_t [I])^{1/2} \quad \dots(21)$$

Esta ecuación ilustra una importante característica de la polimerización por radicales, que la longitud de la cadena cinética es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador. Aunque al aumentar la concentración de iniciador el proceso es más rápido, se producen moléculas poliméricas más pequeñas.

Efectivamente, el aumento en la concentración de iniciadores provoca una disminución importante en el peso molecular. Al aumentar de 3900 a 5100 ppm en la concentración de iniciadores se presenta una disminución del 50 % en M_w . Al trabajar con concentraciones entre 5100 y 5700 ppm no hay disminuciones drásticas en M_w , pero a mayores concentraciones los valores de M_w bajan notablemente.

Trabajar con altas concentraciones de iniciador produce un polímero con poca estabilidad térmica y comportamiento reológico anormal; además de que se presenta el efecto gel, haciendo menos controlable el final de la polimerización.

Los requerimientos de este trabajo no se podrían alcanzar utilizando iniciadores tipo peróxido monofuncionales, ya que:

- el menor tiempo de polimerización es de 20 minutos, obteniendo un polímero de 46,000 daltons de peso molecular.
- el mayor peso molecular es de 240,000 daltons y se presenta en un proceso de 40 minutos de reacción.

Tratando de mediar los dos efectos, se puede trabajar a concentraciones entre 5100 y 5700 ppm con tiempos de 36 minutos en promedio y valores de 118,000 daltons en M_v .

El mecanismo de polimerización con iniciadores monofuncionales explica las limitadas posibilidades de alcanzar los requerimientos establecidos, ya que sólo a bajas concentraciones de iniciador (bajas velocidades de proceso) se puede obtener una distribución de pesos moleculares aceptable.

5.1.3 Optimización con iniciadores bifuncionales.

La limitante en la velocidad de reacción impuesta por la distribución de pesos moleculares requerida, puede ser superada al utilizar iniciadores a base de peróxidos denominados bifuncionales. Estos permiten reacciones rápidas sin reducciones drásticas en el peso molecular gracias a su estructura molecular (Villalobos, 1993).

Fueron evaluados dos iniciadores bifuncionales muy similares en su estructura: el 1,1 di (terbutilperoxi) ciclohexano, denominado como bifuncional 1 y el 1,1 di (terbutilperoxi)- 3,3,5 trimetil ciclohexano, denominado como bifuncional 2.

El estudio fue realizado en los intervalos de concentración utilizados anteriormente (5000 a 23000 ppm), evaluando independientemente cada iniciador y posteriormente un sistema combinado a las condiciones de temperatura establecidas en el primer diseño experimental.

5.1.3.1 Experimentación con bifuncional 1.

En la tabla 11 se muestran las condiciones experimentales y los resultados obtenidos en esta etapa experimental.

Tabla 11. Experimentación con bifuncional 1.

Experimento	[Iniciador] (ppm)	Torque (Nm)	Tiempo de reacción (min)	M_v (daltons)	% Conversión
20	7000	3.5	24 +/- 1	99,084 +/- 7800	91.0
21	12000	4.5	19 +/- 1	76,211 +/- 7800	91.5
22	17000	2.0	21 +/- 1	86,687 +/- 7800	95.0
23	23000	2.75	16 +/- 1	83,527 +/- 7800	86.75

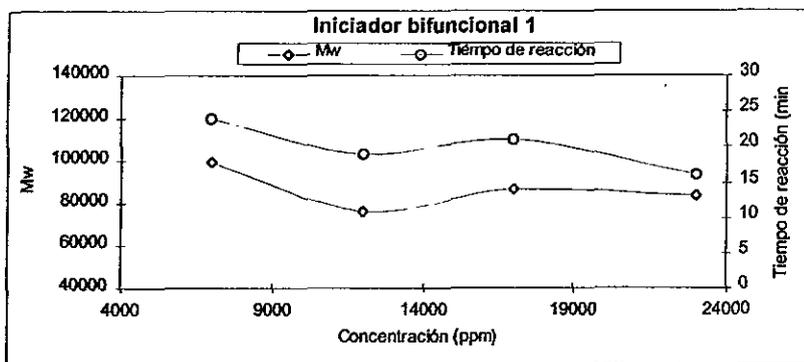


Figura 9. Experimentación con bifuncional 1.

Los resultados indican que con este tipo de iniciadores se favorecen altas velocidades de reacción (periodos de polimerización entre 16 y 24 minutos) con altos pesos moleculares en el polímero final. Los grados de conversión alcanzados son mucho mayores a los registrados con los iniciadores monofuncionales, indicando así que este iniciador es mucho más eficiente a la temperatura del proceso.

5.1.3.2 Experimentación con bifuncional 2.

La principal diferencia entre los dos iniciadores bifuncionales utilizados, es que bifuncional 2 tiene una temperatura de descomposición 8 °C más alta que bifuncional 1. En la tabla 12 se muestran las condiciones experimentales y los resultados obtenidos.

Tabla 12. Experimentación con bifuncional 2.

Experimento	[Iniciador] (ppm)	Torque (Nm)	Tiempo de reacción (min)	M _w (daltons)	% Conversión
24	5000	2.3	30.5 +/- 1	106,043 +/- 7800	90.0
25	6000	2.5	23.5 +/- 1	113,578 +/- 7800	88.5
26	7000	3.0	27.0 +/- 1	90,867 +/- 7800	97.5
27	12000	2.5	25.5 +/- 1	66,519 +/- 7800	90.5
28	17000	3.0	22.5 +/- 1	47,348 +/- 7800	95.0
29	23000	3.0	18.0 +/- 1	49,412 +/- 7800	97.0

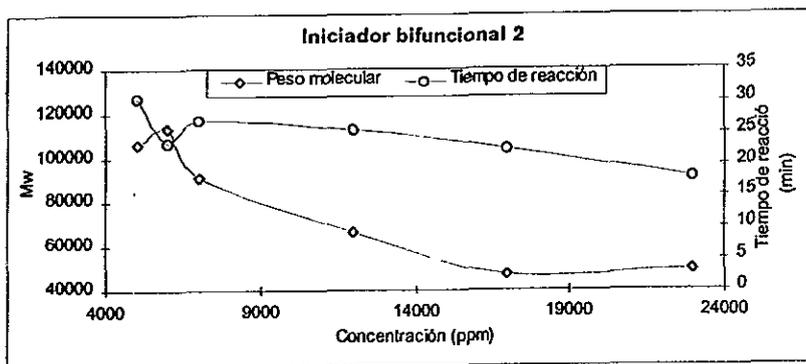


Figura 10. Evaluación de bifuncional 2.

La tendencia esperada para la velocidad de reacción con los iniciadores bifuncionales, se observa para todas las concentraciones utilizadas. A mayor concentración de iniciador, los períodos de polimerización se reducen en comparación con los observados con iniciadores monofuncionales; además de que el peso molecular se mantiene en el mismo nivel.

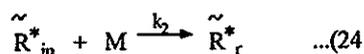
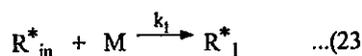
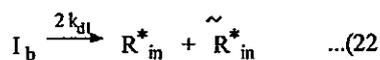
Comparando los iniciadores bifuncionales entre sí, se observa que con bifuncional 2 se presentan mayores tiempos de reacción y menores pesos moleculares que con bifuncional 1, a excepción de cuando se trabaja a 6000 ppm, en donde se presenta un tiempo de reacción menor y un alto peso molecular.

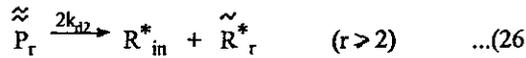
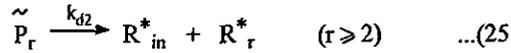
Se comprueba que al utilizar este tipo de iniciadores en la polimerización por radicales libres, es posible obtener simultáneamente altas velocidades de reacción y altos pesos moleculares.

5.1.3.3 Desarrollo cinético

La reacción de iniciación de los iniciadores bifuncionales (**I_b**), produce dos tipos de radicales libres, uno similar al producido en la iniciación monofuncional y otro cargando un grupo peróxido sin descomponer.

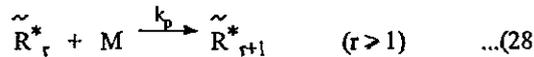
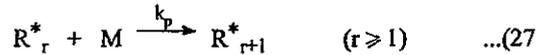
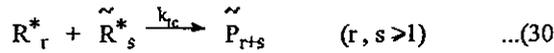
Iniciación.



(Reiniciación)

Estas dos poblaciones de radicales producirán tres poblaciones diferentes de polímero:

- 1) polímero "muerto", sin grupos peróxido activos.
- 2) polímero "temporalmente muerto", con un grupo peróxido terminal activo.
- 3) polímero "temporalmente muerto" con dos grupos peróxido terminales activos.

Propagación:**Terminación por combinación.**

Debido a que los grupos peróxido terminales activos en los polímeros pueden sufrir la homólisis del enlace peróxido, éstos actuarán como macroiniciadores en las siguientes etapas de la polimerización, experimentando como resultado, un nuevo ciclo de iniciación, propagación y terminación, que permite la formación de moléculas de polímero "muerto" o aún polímero "temporalmente muerto".

El fenómeno múltiple de reiniciación, propagación y terminación es el responsable de que se presenten altas velocidades de reacción y altos pesos moleculares simultáneamente.

donde I_b es el iniciador bifuncional,

R_{in}^* es un radical primario,

\tilde{R}_{in}^* es un radical primario con un peróxido sin descomponer,

R_r^* es un radical en crecimiento,

\tilde{R}_r^* es un radical en crecimiento con un peróxido sin descomponer,

\tilde{P}_r polímero temporalmente muerto con un peróxido sin descomponer,

$\tilde{\tilde{P}}_r$ polímero temporalmente muerto con dos peróxidos sin descomponer,

y P_r polímero muerto.

Las conclusiones más importantes hasta ésta etapa experimental son:

- La etapa de prepolimerización se realiza de manera eficiente a la temperatura establecida en el primer desarrollo experimental (90 °C).
- La temperatura de polimerización permite una mayor conversión con los iniciadores bifuncionales que con los monofuncionales (140 °C).
- El aumento en la concentración de iniciador disminuye el tiempo de reacción pero al mismo tiempo se presenta una disminución proporcional del peso molecular.
- El proceso de polimerización de estireno a nivel laboratorio, se puede realizar con iniciadores bifuncionales obteniendo mayores velocidades de reacción junto con altos pesos moleculares.

5.1.3.4 Optimización con mezcla de iniciadores bifuncionales.

La optimización del proceso hasta este momento ha consistido en aumentar la concentración de los iniciadores (monofuncionales y bifuncionales), estableciendo la temperatura a la cual son más eficientes. Los resultados obtenidos se acercan a los requerimientos de este trabajo, pero sin llegar a ellos.

Al observar la ecuación de velocidad para la polimerización en cadena (ecuación 16),

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

se aprecia que un aumento en la velocidad de descomposición del iniciador redundará en un incremento en la velocidad de polimerización. Su efecto es mayor de lo que parece a primera vista, ya que este aumento trae consigo un aumento en la velocidad de propagación.

Partiendo del hecho de que cada iniciador tiene una k_d característica, al combinar el iniciador base de un proceso con otro de k_d mayor manteniendo el número de moles constante, se obtiene una velocidad de descomposición resultante mayor que en el proceso original aumentando así la velocidad de reacción.

La temperatura de reacción será la misma que el proceso tradicional y al utilizar la misma concentración de iniciador no se alterará el peso molecular.

Tomando como base estas consideraciones, fue realizado un diseño experimental con los iniciadores bifuncionales, variando únicamente el porcentaje de cada uno de ellos en la formulación.

Tabla 13. Combinación de los iniciadores bifuncionales.

Variable	Nivel	Unidades
Relación de iniciadores bifuncionales	25, 50, 75 y 100	%

Tabla 14. Evaluación de la combinación de iniciadores de bifuncionales.

Experimento	Iniciador base	Torque (Nm)	Tiempo de reacción (min)	M _v	% Conversión
30	Bifuncional 2	2.5	23.5 +/- 1	113578 +/- 7800	88.5
31	Bifuncional 2	3.25	24.0 +/- 1	105305 +/- 7800	93.0
32	Bifuncional 2	1.75	22.5 +/- 1	106313 +/- 7800	92.5
33	Bifuncional 2	2.0	24.0 +/- 1	125657 +/- 7800	90.5
34	Bifuncional 1	0.5	21.5 +/- 1	106953 +/- 7800	88.0

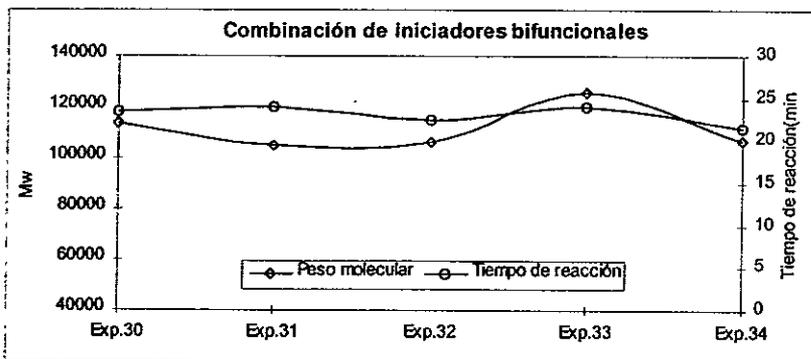


Figura 11. Combinación de los iniciadores bifuncionales

Al combinar los iniciadores bifuncionales a diferentes proporciones, se observa que el tiempo de reacción que se registra es de 21 a 24 minutos. El peso molecular de los polímeros en estos experimentos se mantiene en el mismo orden de magnitud, pero la combinación de iniciadores en el experimento 33 permite obtener un mayor peso molecular comparado con los otros experimentos.

Con estos resultados se demuestra la ventaja de usar una combinación de iniciadores bifuncionales para alcanzar los requerimientos de este trabajo.

Para corroborarlo, se presenta la siguiente gráfica en donde se reportan los mejores resultados en cuanto a tiempo de reacción y peso molecular a la misma concentración de iniciadores, con cada uno de los sistemas de optimización del proceso.

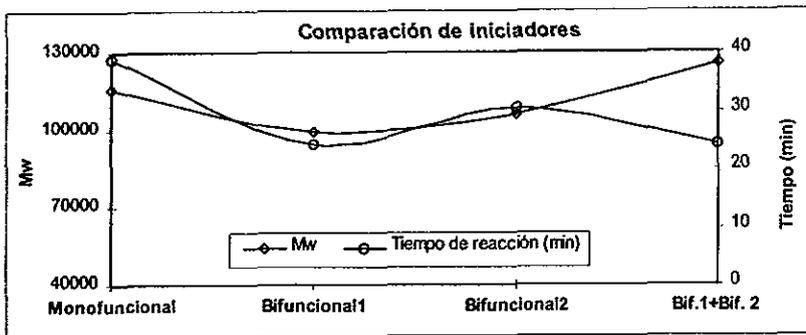


Figura 12. Comparativo de iniciadores en tiempo de reacción y peso molecular.

El menor tiempo de reacción (24 minutos) junto con el más alto peso molecular (125,657 daltons), se obtienen con la combinación de iniciadores bifuncionales a las condiciones del experimento 33 (Bifuncional 1 =25% y Bifuncional 2 =75%).

En toda la experimentación en la cámara de mezclado solo se registraron exotermas de 2 °C que no representan riesgo alguno a nivel laboratorio. Los grados de conversión alcanzados son altos evitando la liberación de cantidades importantes de monómero a la atmósfera.

En principio, la exoterma registrada en estos experimentos no causará ningún problema en el extrusor, ya que en este equipo la transferencia de calor es muy buena. En donde se debe tener precaución al llevar a nivel piloto este proceso, es en la reacción de prepolimerización en donde la viscosidad de la mezcla reactiva no permite una buena transferencia de calor.

5.2 Polimerización en extrusor doble husillo.

La experimentación en esta etapa tiene como fin evaluar las condiciones de operación encontradas en la cámara de mezclado y optimizar el proceso con un equipo a nivel piloto.

5.2.1 Prepolimerización.

En una reacción de polimerización en masa, la viscosidad aumenta proporcionalmente a la conversión y en cierto momento se vuelve difícil su manejo. La cinética de la reacción de prepolimerización se determinó con el fin de establecer a que porcentaje de conversión el "prepolímero" tiene la viscosidad adecuada para ser transportado por el extrusor.

La temperatura es un factor importante en la velocidad de reacción, ya que determina la velocidad de descomposición de los iniciadores. De acuerdo a los resultados en la cámara de mezclado, la temperatura adecuada de prepolimerización es a 90 °C. Las gráficas que a continuación se presentan describen la cinética de los diferentes sistemas de iniciadores utilizados.

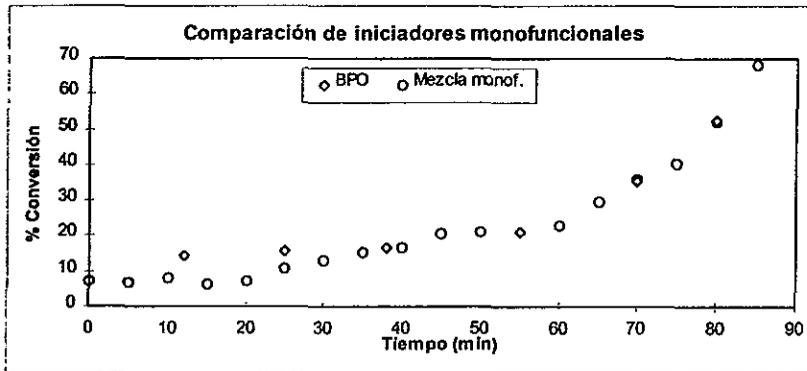


Figura 13. Cinética de prepolimerización con iniciadores monofuncionales

En la figura 13 se compara la cinética de prepolimerización de un iniciador monofuncional de baja temperatura (peróxido de benzoilo; BPO por sus siglas en inglés), con un sistema de cuatro iniciadores monofuncionales en donde está presente a la misma concentración el BPO. Se observa que la presencia de los otros tres iniciadores no afecta la velocidad de la reacción a esta temperatura, siendo el único responsable de la conversión en la etapa de prepolimerización el iniciador de baja temperatura.

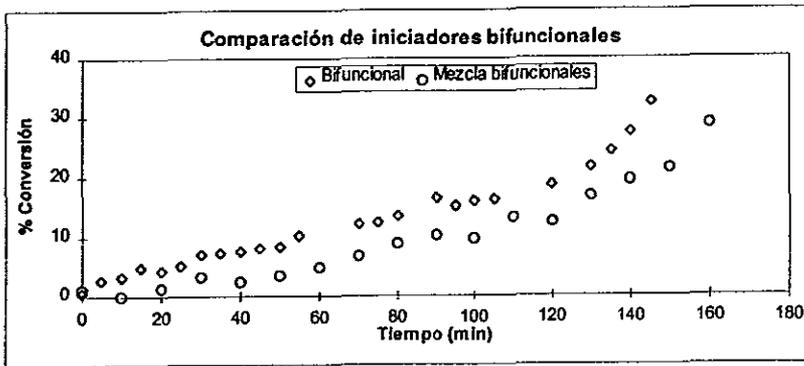


Figura 14. Cinética de prepolimerización con iniciadores bifuncionales.

En la figura 14 se muestra la cinética de prepolimerización utilizando solamente un iniciador bifuncional comparada con un sistema combinado de iniciadores bifuncionales. Todos estos experimentos se realizaron a la misma concentración que el monofuncional de baja temperatura (figura 13), y a las mismas condiciones de temperatura (90°C).

Los resultados muestran que la velocidad de reacción utilizando sistemas de iniciación bifuncionales no difiere mucho entre ellas, pero con respecto a los sistemas monofuncionales la velocidad disminuye notablemente.

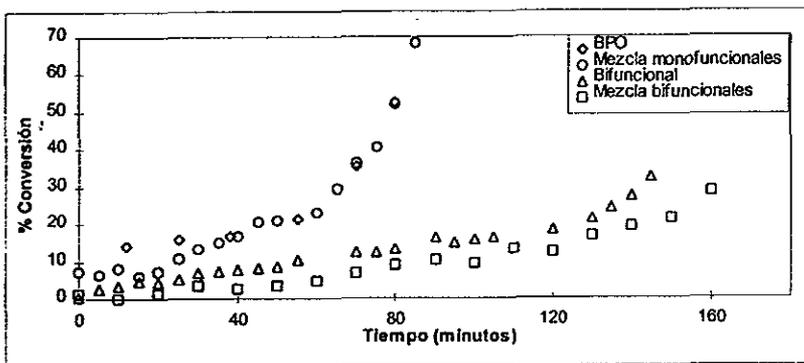


Figura 15. Comparación de todos los sistemas utilizados

Se comparan todas las sistemas de iniciación utilizados en la reacción de prepolimerización en la figura 15. Se observa que los sistemas monofuncionales alcanzan el 30 % de conversión aproximadamente en 60 minutos y utilizando iniciadores bifuncionales en 140 minutos.

La eficiencia de los iniciadores depende en gran manera de la temperatura, pues si la temperatura de descomposición del iniciador es cercana a la temperatura del proceso la eficiencia es alta y se verá reflejada en un rápido proceso de conversión. De lo contrario, si la temperatura de descomposición del iniciador es mayor a la temperatura del proceso, la generación de radicales libres no será lo suficientemente efectiva.

A la temperatura de prepolimerización de 90 °C, el iniciador BPO es el más eficiente de todos los iniciadores utilizados. Los iniciadores bifuncionales tienen una temperatura de descomposición más alta que la temperatura del proceso, reflejándose en mayores tiempos de reacción.

Los iniciadores de más alta temperatura de descomposición mono y bifuncionales, serán los responsables de llevar la reacción de polimerización a su término, ya que se requieren altas temperaturas para que la descomposición sea eficiente y es en la etapa de extrusión donde serán utilizados.

Se decidió alimentar el prepolímero al extrusor al alcanzar el 37.8 % de conversión (70 minutos) en la prepolimerización con el iniciador más eficiente, ya que a ésta conversión la viscosidad del material es adecuada para ser transportado por los husillos del extrusor.

Con conversiones menores se presentan fugas en la zona de alimentación del extrusor y con conversiones mayores el traslado de la mezcla reactiva al extrusor se dificulta debido a la alta viscosidad de las soluciones poliestireno-estireno.

La exoterma que se presentó en el reactor de prepolimerización fue de 7 °C en los primeros experimentos. Esto se controló al bajar la temperatura de la chaqueta de 90 a 80 °C a los 15 minutos de reacción.

La válvula de alimentación del reactor al extrusor siempre fue abierta al 25 %, que corresponde a un flujo másico de 11g/min.

5.2.2 Extrusión reactiva.

El traslado de la mezcla reactiva del reactor de prepolimerización al extrusor se realiza con el fin de llevar a término la reacción de polimerización. Entonces, el tiempo de residencia en el extrusor debe ser el suficiente para que se produzca la descomposición total de los iniciadores de alta temperatura. Primeramente se determinaron los tiempos de residencia del material a diferentes velocidades de husillo, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 15 . Determinación de tiempos de residencia en el extrusor.

Velocidad de husillos (rpm)	Tiempo de residencia (min.)
10	20.0 +/- 1
15	17.5 +/- 1
20	15.0 +/- 1
30	10.0 +/- 1
50	8.0 +/- 1

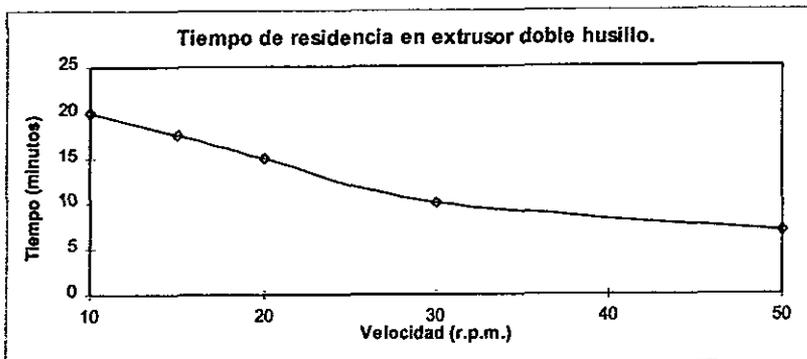


Figura 16. Determinación del tiempo de residencia a diferentes velocidades de husillo.

De acuerdo a estos resultados, el tiempo máximo en el que puede realizarse la extrusión reactiva es de 20 minutos. El trabajar a velocidades más bajas de 10 rpm , implica mayor tiempo de residencia pero también la velocidad de producción disminuiría considerablemente.

Además, el menor tiempo de polimerización en la cámara de mezclado obteniendo un producto con el peso molecular aproximado al requerido, necesita aproximadamente el mismo tiempo de reacción.

En cuanto a la temperatura, se utilizaron tres diferentes gradientes a lo largo de las secciones del extrusor y se eligieron considerando:

- el perfil de temperatura utilizado en el procesamiento normal del PS (180-220 °C).
- la temperatura óptima del proceso de acuerdo a los resultados en la cámara de mezclado (145-180 °C).
- un perfil que comprenda los dos anteriores (145-220 °C).

5.2.2.1 Iniciadores monofuncionales.

La evaluación de los iniciadores monofuncionales se realizó con los niveles de concentración utilizados en el experimento 19 de la cámara de mezclado (Tabla 10), que es en donde se presentaron tiempos de reacción similares a los requeridos por el tiempo de residencia en el extrusor.

Se desea corroborar que los iniciadores de alta temperatura son más eficientes en esta etapa al trabajar a temperaturas mayores, además de evaluar las características del producto final.

Se eligieron bajas velocidades de proceso para darle un mayor tiempo de residencia al material.

Tabla 16. Evaluación de iniciadores monofuncionales en el extrusor.

Variable	Nivel			Unidades
	-	0	+	
Velocidad husillo	10	15	20	rpm

Parámetros fijos:

- Concentración de iniciadores
- Gradiente de temperatura

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 17. Extrusión reactiva con iniciadores monofuncionales.

Experimento	[Iniciadores] (ppm)	Velocidad husillo (rpm)	ΔT (°C)	% Conversión polímero	% Rendimiento	M_w (daltons)
1	23000	10	145-220	99.46	28	40,052 +/- 6000
2	23000	15	145-220	99.15	91	45,136 +/- 6000
3	23000	15	145-220	99.14	81	30,031 +/- 6000
4	23000	20	145-220	99.15	80	46,250 +/- 6000

La alta concentración de iniciadores monofuncionales, afecta de manera significativa el peso molecular y en consecuencia, las propiedades del polímero. El peso molecular es del mismo orden de magnitud al obtenido en los experimentos en la cámara de mezclado y se obtienen materiales degradados (de color ámbar) y quebradizos.

Sin embargo, la conversión es mayor al 99 % en todos los experimentos, mostrando que los iniciadores monofuncionales de alta temperatura son utilizados eficientemente en la etapa de extrusión.

De esta manera se confirma que los requerimientos de peso molecular y velocidad de reacción no se pueden obtener al utilizar este tipo de iniciadores.

5.2.2.2 Iniciadores bifuncionales.

Los experimentos fueron realizados con la combinación de iniciadores bifuncionales utilizada en el experimento 33 (Tabla 14) en la cámara de mezclado, por ser la de mejores resultados en la relación peso molecular/tiempo de reacción.

Como se observó en el diseño experimental anterior, las altas temperaturas que pueden alcanzarse en la extrusión reactiva, permiten que la descomposición de los iniciadores de alta temperatura sea más eficiente.

La menor velocidad de husillos evaluada en este diseño experimental es de 20 rpm, ya que de acuerdo al diseño experimental anterior el tiempo de residencia es el suficiente para llegar a altos valores de conversión. Considerando también que a mayor velocidad, la producción por unidad de tiempo es mayor.

Tabla 18. Diseño experimental con mezcla de iniciadores bifuncionales.

Variable	Nivel			Unidades
	-	0	+	
Velocidad husillo	20	30	50	rpm
Gradiente de temperatura	145-220	145-180	180-220	°C

Parámetros fijos:

- Concentración de iniciadores

Las condiciones y resultados de este diseño experimental se muestran en la tabla 19.

Tabla 19. Extrusión reactiva con mezcla de iniciadores bifuncionales.

Experimento	Velocidad husillo (r.p.m.)	ΔT (°C)	% Conversión polímero	% Rendimiento	M_w (daltons)
5	20	145-220	98.98	98	136,000 +/- 6000
6	20	145-180	99.25	87	144,000 +/- 6000
7	20	180-220	99.14	79	201,000 +/- 6000
8	30	145-220	99.32	74	144,000 +/- 6000
9	30	145-180	99.56	82	141,000 +/- 6000
10	30	180-220	99.02	70	175,000 +/- 6000
11	50	145-220	98.95	85	150,000 +/- 6000
12	50	145-180	99.44	79	146,000 +/- 6000
13	50	180-220	98.70	83	160,000 +/- 6000

En cada experimento, el peso molecular es muy cercano o sobrepasa los valores esperados; además se presenta una tendencia interesante en este parámetro, ya que el peso molecular es más alto mientras más alta sea la temperatura del proceso. Esta tendencia es debida a la mayor eficiencia de los iniciadores discutida anteriormente.

En cuanto a la velocidad de los husillos no es de sorprender que a baja velocidad se obtengan mejores resultados, ya que el tiempo de residencia es mayor (15 minutos aprox.) y permite que la reacción se realice en el tiempo adecuado para que se alcancen grados de conversión mayores al 99 % y altos pesos moleculares.

De acuerdo a estos resultados se puede decir que el tiempo de reacción se reduce debido a que en el extrusor se pueden trabajar a altas temperaturas haciendo aún más eficiente el proceso.

El PS obtenido por extrusión reactiva con la combinación de iniciadores bifuncionales cumple los requerimientos de peso molecular y tiempo planteados en este trabajo; se obtienen productos con peso molecular mayor a 150,000 daltons y el tiempo de reacción en el extrusor es de aproximadamente 20 minutos.

El tiempo completo del proceso de polimerización de PS por extrusión reactiva es de aproximadamente 90 minutos (70 minutos en prepolimerización y de 15 a 20 minutos en el extrusor).

6. Conclusiones.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las condiciones óptimas para realizar la polimerización de estireno por extrusión reactiva son las siguientes:

- ◆ Trabajar con iniciadores monofuncionales de baja temperatura en la prepolimerización.
- ◆ Utilizar iniciadores bifuncionales en el proceso de extrusión.
- ◆ Trabajar a bajas velocidades de husillo y a la temperatura del procesamiento normal de extrusión de PS.

De esta manera se puede obtener PS con M_w de 200,000 (comparable al M_w de productos obtenidos por los procesos tradicionales) en un tiempo aproximado de 90 minutos y sin tratamientos posteriores al producto.

La disminución en el tiempo de reacción es muy importante, ya que los procesos de síntesis de PS a nivel industrial generalmente se realizan entre 6 y 14 horas, sin contar el procesamiento posterior del material.

Los extrusores pueden minimizar los problemas de transferencia de masa y calor que se presentan con materiales altamente viscosos y con reacciones exotérmicas en la polimerización por lotes. En un reactor por lotes a medida que la reacción procede, la viscosidad se incrementa hasta un punto en donde el material se vuelve difícil de manejar. En este punto, el material reactivo es transferido a un extrusor para completar la reacción.

La conjunción del procesamiento reactivo con los sistemas de iniciación bifuncional, se presenta como un proceso factible más eficiente en la producción de PS al utilizar los extrusores mono o doble husillo como reactores de flujo continuo con iniciadores que permiten obtener simultáneamente altas velocidades de reacción y pesos moleculares en la reacción de polimerización y que en el futuro puede sustituir a los procesos tradicionales de producción a nivel nacional.

Para complementar este trabajo se propone:

- ◆ Efectuar de manera continua el proceso reactivo completo desde la reacción de prepolimerización hasta la polimerización en el extrusor, con el fin de evaluar la capacidad de producción.
- ◆ Realizar pruebas mecánicas a los materiales obtenidos para compararlos con los materiales obtenidos en los procesos tradicionales.
- ◆ Probar los sistemas de iniciación con otros procesos de polimerización como son el metilmetacrilato de metilo (MMA por sus siglas en inglés) o estireno- acrilonitrilo (SAN).

BIBLIOGRAFÍA

1. Billmeyer F.W. *Textbook of Polymer Science*. John Wiley, 1984.
2. Box G. et al, *Statistics for Experimenters*, John Wiley, 1978.
3. Brandrup J. and Immergut E.H., *Polymer Handbook*, Third edition, Wiley Interscience 1989.
4. Chanda M., Roy S. *Plastics Technology Handbook*. Marcel Dekker Inc., 1987.
5. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 1953.
6. Kelley J.M. U.S. Patent 5,274,029 , (Dec. 1993).
7. Michaeli W. *Reactive Extrusion of Styrene Polymers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48,871-886, (1993).
8. Michaeli W. *Twin Screw Extruders for Reactive Extrusion*, *Polym. Eng. and Sci.*, 35, 1485-1504, (1995).
9. Morrison R. and Boyd R. *Química Orgánica*. Addison Wesley Iberoamericana, 1985.
10. Nicholson J.W. *The Chemistry of Polymers*. Royal Society of Chemistry, 1991.
11. Quintero Marmol M.A. *Método para optimizar procesos de polimerización en suspensión por medio de sistemas de iniciadores*, *Plastinoticias*, 18-46, (1982).
12. Ramos M.A. *Ingeniería de los Materiales Plásticos*. Ediciones Díaz de Santos, S.A., 1988.
13. Rauwendaal C. *Analysis and Experimental Evaluation of Twin Screw Extruders*, *Polym. Eng. Sci.*, 21,1092-1100, (1981).
14. Simon R.H., *Polimerization reactors and process*, "Technology of Styrenic Polymerization Reactors and Process", Henderson and Bolton Edition, 1973.
15. Smith J.M. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw Hill international, 1981.
16. SRI International. *Process Economics Program*, Report No. 39 B "Polystyrene", Oct. 92.
17. Todd D. *Consider Reactive Extrusion*, *Chem., Eng., Prog.*, 72-74, [August 1992].
18. Tzoganakis C. *Reactive Extrusion of Polymers: A Review*, *Adv. Polym. Tech.*, 9, 321-330, (1989).
19. Villalobos M.A. *Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of n-Pentane. An evaluation of monofunctional and Bifunctional Initiation*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 327-343, (1993).
20. Villalobos M.A., *Master's Thesis*, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1989.

ANEXO 1

Determinación de peso molecular.

Todas las técnicas de determinación de pesos moleculares caen en dos categorías: métodos absolutos y métodos relativos.

En los métodos absolutos las cantidades medidas están relacionadas directamente con el peso molecular de la muestra, mientras que en los métodos relativos es necesario determinar el peso molecular de un estándar y relacionar esta medida con el peso molecular de la muestra.

La determinación de los pesos moleculares en este trabajo fue realizada por dos métodos relativos:

a) Viscosidad intrínseca y b) Cromatografía de permeación en gel .

a) Viscosidad intrínseca.

Las grandes moléculas poliméricas tienen la capacidad de incrementar considerablemente la viscosidad del líquido en el que están disueltas aún a bajas concentraciones. Esta es una manifestación del carácter voluminoso de las grandes cadenas de polímero enrolladas al azar. Mientras mayor sea el peso molecular de una serie homóloga de polímeros, incrementará en mayor proporción la viscosidad de la solución a determinada concentración. En otras palabras, la viscosidad intrínseca, que representa la capacidad de un polímero para aumentar la viscosidad, incrementa con el peso molecular.

La viscosidad de las soluciones diluidas de polímero son medidas adecuadamente en viscosímetros capilares de tipo Ostwald, Fenske o Cannon-Ubbelohde. Para asegurarnos de que se tiene la precisión requerida, las mediciones se deben realizar en un baño de temperatura regulada además de que el tiempo de flujo debe exceder a los 100 segundos.

La viscosidad del disolvente puro y de disoluciones de concentración conocida de polímero pueden determinarse por el tiempo que tardan en fluir a través del tubo capilar. Si el tiempo de flujo del disolvente es t_0 (η_s) y para una disolución de concentración c es t (η), entonces se puede calcular la viscosidad relativa (η_{rel}) dividiendo la viscosidad de la solución entre la viscosidad del disolvente. La viscosidad específica ($\eta_{sp} = (\eta - \eta_s) / \eta_s$) expresa el incremento en la viscosidad relacionado al soluto polimérico. La relación ($\eta_{red} = \eta_{sp} / c$), es una medida de la capacidad específica del polímero para incrementar la viscosidad relativa. El valor límite de esta relación a dilución infinita es llamada viscosidad intrínseca, que se designa por $[\eta] = \lim \eta_{red}$.

La concentración c se expresa comúnmente en gramos por 100 ml. de solución; la viscosidad intrínseca está dada en el recíproco de estas unidades, decilitros por gramo.

A continuación se presenta una tabla que contiene todas las expresiones de viscosidad necesarias para obtener la viscosidad intrínseca.

Tabla 20. Cantidades a determinar en viscosimetría.

Cantidad	Unidades	Nombre común	Nombre recomendado
η (t)	centipoise	viscosidad de la solución	viscosidad de la solución
η_s (t ₀)	centipoise	viscosidad del disolvente	viscosidad del disolvente
$\eta_{rel} = \eta/\eta_s$ (t/t ₀)	adimensional	viscosidad relativa	proporción de viscosidad
$\eta_{sp} = (\eta - \eta_s)/\eta_s$ $= \eta_{rel} - 1$	adimensional	viscosidad específica	viscosidad específica
$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ $= (\eta_{rel} - 1)/c$	decilitros /gramo	viscosidad reducida	número de viscosidad
$\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/c$	decilitros /gramo	viscosidad inherente	In del número de viscosidad
$[\eta] = \lim \eta_{red}$	decilitros /gramo	viscosidad intrínseca	número de viscosidad límite
$[\eta] = \lim \eta_{inh} \quad c \rightarrow 0$			

Al graficar η_{red} y η_{inh} vs concentración se observa un comportamiento lineal (al menos a concentraciones menores a 1.0 g/dl) y el punto de intersección de las dos rectas es la viscosidad intrínseca (Figura 17).

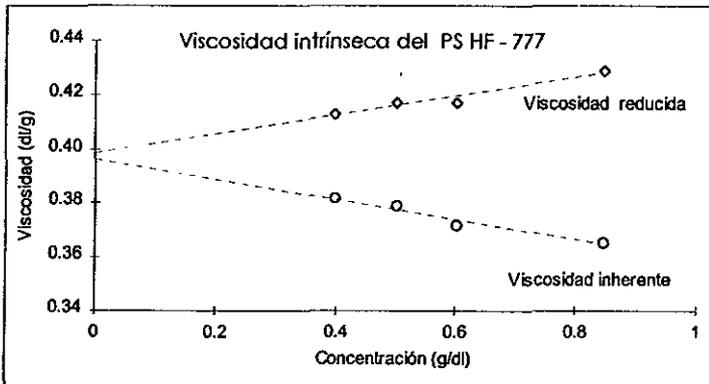


Figura 17. Determinación de la viscosidad intrínseca.

La relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular se ha establecido al estudiar muestras de polímeros fraccionados en donde el peso molecular ha sido establecido por un método absoluto y se encuentra una relación simple

$$[\eta] = k M^a \quad (0.5 < a < 1.0)$$

desarrollada por Mark-Houwink. Los valores de a y k han sido determinadas experimentalmente y dependen del sistema polímero - disolvente - temperatura y se encuentran reportadas en la literatura. El peso molecular promedio viscosimétrico, M_v , tiene valores entre M_n y M_w (Brandrup, 1989).

Cálculos:

MUESTRA: **PS HF- 777**

	DISOLVENTE	PS1	PS2	PS3	PS4
DATOS (tiempo en segundos)	121.56	165.31	151.69	146.79	141.15
	120.90	165.66	151.78	146.53	141.74
	121.49	165.53	151.83	146.91	141.17
	121.68				
	121.43				
	121.18				
PROMEDIO	121.37	165.50	151.77	146.74	141.35

DESV.EST.M	0.2854	0.1769	0.0709	0.1943	0.3350
DESV.EST.P	0.2605	0.1445	0.0579	0.1586	0.2735
η_{rel}		1.3636	1.2504	1.2090	1.1646
η_{sp}		0.3636	0.2504	0.2090	0.1646

CONC.(g/dl)	0.848	0.601	0.501	0.399
η_{red}	0.4287	0.4167	0.4172	0.4126
η_{inh}	0.3657	0.3718	0.3789	0.3819

$$\begin{aligned}
 \text{pend. } \eta_{rel} &= 0.0351 & b_{\eta_{rel}} &= 0.3981 & R^2 &= 0.9317 \\
 \text{pend } \eta_{inh} &= -0.0369 & b_{\eta_{inh}} &= 0.3962 & R^2 &= 0.9562 \\
 x &= -0.0264 & & & K &= 8.20E-04 \\
 y &= 0.3972 \quad (\text{V. intrínseca}) & & & \alpha &= 0.5 \\
 & (\eta) / K = 484.3582 & & & T (^{\circ}C) &= 34
 \end{aligned}$$

$$M = \alpha \sqrt{(\{\eta\} / K)} = \quad \mathbf{234,603} \quad \mathbf{Daltons}$$

Equipo.

Las determinaciones se realizaron en un viscosímetro Cannon - Ubbelohde calibre 75 D67, colocado en un baño de agua para que la temperatura permanezca constante (Figura 18).

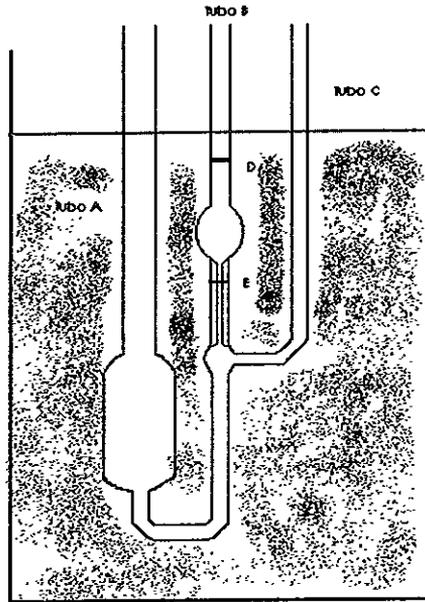


Figura 18. Viscosímetro Cannon - Ubbelohde.

Preparación de muestras.

Se preparan disoluciones de polímero en ciclohexano a concentraciones de 0.5 a 0.1 g/dl ($dl=100\text{ ml}$). Para la disolución total es necesario calentar en baño maría a 30°C .

Procedimiento.

- a) Montar el viscosímetro de acuerdo al diagrama (Figura 16).
- b) Mantener el baño de agua a la temperatura de determinación.
- c) Adicionar una alícuota de 10 ml de disolución a través del tubo A.
- d) Esperar a que la disolución alcance la temperatura del baño (aprox. 20 min).
- e) Aplicar vacío sobre el tubo B tapando el tubo C hasta que la solución supere el nivel D.
- f) Retirar el vacío.
- g) Medir el tiempo de flujo de la disolución desde la marca D hasta la marca E.
- h) Repetir la determinación del tiempo de flujo hasta obtener datos reproducibles.

Esta determinación se realiza con cada una de las diluciones de polímero así como con el disolvente puro.

b) Cromatografía de permeación en gel.

Este método determina el peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares del poliestireno soluble. La prueba estándar para la determinación de pesos moleculares promedio y distribución de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel (GPC) corresponde al ASTM D-3536. Este método de prueba es útil comercialmente para estándares de PS y se aplica a muestras que contengan componentes con peso molecular desde 5000 a 3×10^6 g/mol.

En esta técnica la solución de una muestra de polímero es inyectada en una serie de columnas cromatográficas empacadas con un sustrato sólido poroso, el cual separa las diversas moléculas de acuerdo a su tamaño en la solución. Las moléculas separadas por tamaño son detectadas y registradas de acuerdo a su concentración. A través de la calibración, los tamaños son convertidos en pesos moleculares y varios parámetros de peso molecular de la muestra son calculados en base a los datos de concentración de los pesos moleculares.

Equipo.

Los componentes esenciales de instrumentación son un recipiente de almacenamiento de solvente, una bomba, sistema de inyección de muestras, columnas empacadas, detector de solutos y un detector de velocidad de flujo (un sifón en el caso de sistemas que no proporcionen flujo constante).

Ver Figura 19.

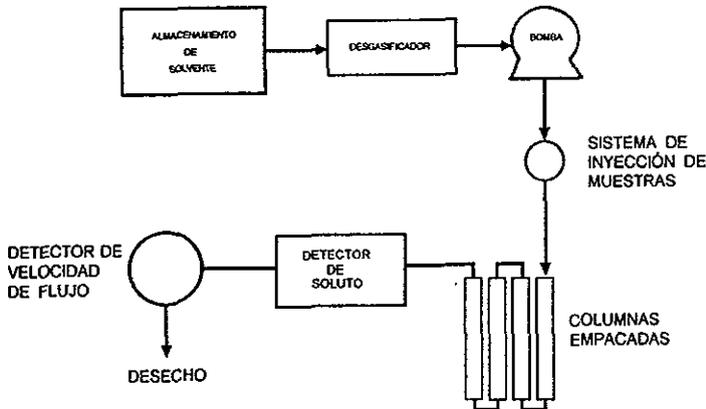


Figura 19. Esquema del sistema GPC.

El degasificador, colocado entre el recipiente de almacén de disolvente y la bomba, se requiere para remover el aire del sistema para aquellos instrumentos que usen un detector que opera por debajo de la temperatura ambiente. Las columnas cuentan con al menos 4800 platos en las que las que las condiciones de prueba son las siguientes:

- Solvente: tetrahidrofurano (THF)
- Velocidad de flujo: 1 ml / min.
- Concentración: 0.4 % peso en volumen
- Tiempo de inyección: 2 seg.
- Temperatura: 35°C
- Soluta de prueba: o-diclorobenceno
- Muestra inyectada: 100 µ l.

La determinación de las muestras de este trabajo se realizó con el Método CID-LIA-007-95 "Determinación de pesos moleculares por GPC" en un tren de tres columnas en un cromatógrafo de líquidos Waters con detector de índice de refracción Modelo 410.

Preparación de muestras.

Se disuelve la muestra en THF a temperatura ambiente a una concentración de 0.40 % (p/v). Filtrar la solución a través de filtros de membrana de no menos de 0.4µ para remover los materiales que pudieran tapan las columnas. Se deben efectuar pruebas de solubilidad de muestras y preparar soluciones estándar para calibración con poliestireno puro de M_w conocido.

Procedimiento:

- 1) Inyectar muestras de calibración y generar la curva de calibración correspondiente, medir los picos de volumen de retención V_r graficándolos vs valores de $(M_w \text{ y } M_n)^{1/2}$.
- 2) Inyectar muestras a evaluar y escoger los volúmenes de retención (V_a volumen de alto peso molecular, V_b tomado de los picos de impurezas y polímeros de bajo peso molecular) desde el inicio al final del cromatograma del polímero registrado y dibujar una línea de base.
- 3) Efectuar la digitalización manual de las líneas de base.
- 4) Calcular los promedio de pesos moleculares y su distribución:

Peso molecular número promedio

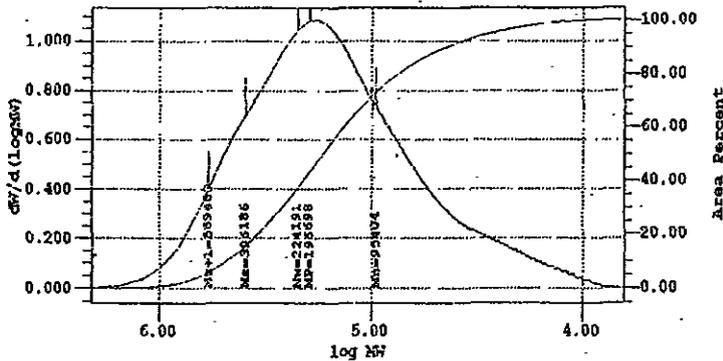
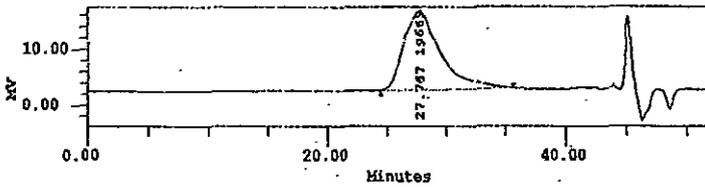
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N H_i}{\sum_{i=1}^N H_i \times (M_i)}$$

Peso molecular peso promedio.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N H_i \times (M_i)}{\sum_{i=1}^N H_i}$$

A continuación se anexan los cromatogramas obtenidos para el PS HF-777 y para el PS obtenido en el experimento 7 de extrusión reactiva. Se identifican como figura 20 y figura 21 respectivamente.

Millennium Results Report May 14, 1997 Page: 1 of 1
 Report Method: GPC_Result_Report_NOSLICES For Sample: REX 90
 Channel: 410 Injection: 1 Vial: 11 No_Registro: R-705
 Proc Chan: 410 Processed: 14/05/97 09:27:08 AM
 Channel Descr:



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative
Peak Results

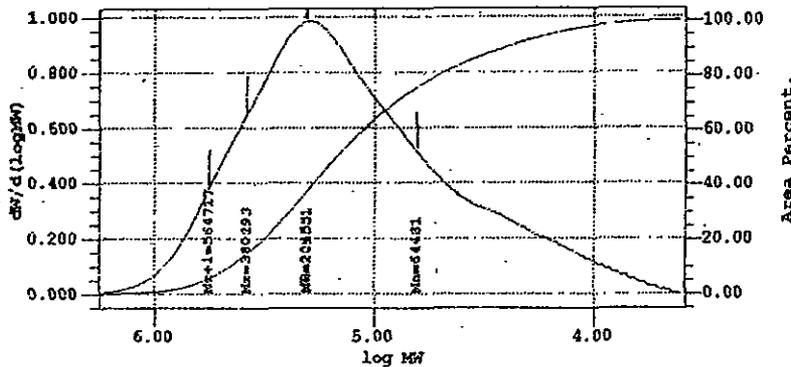
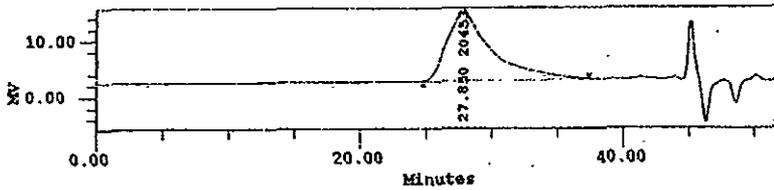
#	t Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Baseline start (min)	Baseline End (min)
1	100.00	95404	224191	396186	589463	2.349906	24.433	35.583

Peak Results

#	Retention Time (min)
1	27.767

Figura 20. Cromatograma de distribución de pesos moleculares para el PS HF 777.

Millennium Results Report April 24, 1997 Page: 1 of 1
 Report Method: GPC_Result_Report_NOSLICES For Sample: REX 80(20)
 Channel: 410 Injection: 1 Vial: 6 No Registro: R-519
 Proc Chan: 410 Processed: 24/04/97 09:59:40 AM
 Channel Descr:



Black: Distribution Light Red: Theoretical Green: Observed
 Cyan: Fitted Blue: g' Magenta: Cumulative
Peak Results

#	% Area	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Mz (Daltons)	Mw+1 (Daltons)	Polydispersity	Baseline Start (min)	Baseline End (min)
1	100.00	64481	201551	380293	56677	3.125137	24.700	37.367

Peak Results

#	Retention Time (min)
1	27.850

Figura 21. Cromatograma de distribución de pesos moleculares para el PS del experimento 7 de extrusión reactiva.

ANEXO 2

PROCESO COMERCIAL DE PRODUCCION DE POLIESTIRENO.

El proceso predominante para la producción comercial de PS cristal es la polimerización continua en masa - solución.

En este proceso el estireno es polimerizado al 80 - 90 % de conversión siguiendo un perfil de temperatura - tiempo en uno o más reactores conectados en serie. El iniciador puede o no añadirse a uno o a varios reactores. Posteriormente la mezcla de reacción es calentada para remover los compuestos volátiles del polímero. El monómero sin reaccionar y el disolvente son recuperados y reciclados a los reactores. El polímero fundido es transportado a un extrusor - peletizador en línea que peletiza el material que posteriormente es empacado y almacenado.

La polimerización puede realizarse en los tradicionales reactores enchaquetados agitados; en reactores de flujo tapón, verticales u horizontales; mezcladores estáticos; etc.

Se pueden utilizar reactores en línea iguales o distintos para producir materiales con propiedades específicas.

Las patentes en donde se menciona el proceso de polimerización de estireno en masa - solución y/o reactores para PS cristal, están asignadas a las siguientes compañías.

- Nippon Oil & Fats, 5 patentes.
- Asahi Chemical, 4 patentes.
- Idemitsu Petrochemical, 2 patentes.
- Mitsubishi Petrochemical, 2 patentes.
- Amoco, Dainippon Ink & Chemical, Denki Kagaku, Du Pont, Fujitsu, Hitachi, Kao, Nippon Steel y Penwalt con 1 patente cada uno.

A continuación se presenta un análisis detallado de un proceso de polimerización en masa-solución basado en una patente asignada a Asahi Chemical (SRI International).

Descripción del proceso.

La planta de PS cristal tiene una capacidad de 45,000 toneladas/año y tiene dos secciones de operación:

- Polimerización
- Recuperación del producto.

El proceso tiene las siguientes características:

Capacidad de producción anual	45,000 toneladas /año
Condiciones de polimerización ^a	
Modo de operación	Continuo
Reactor de tanque agitado	
Alimentación, % peso	
Estireno	93.0
Etilbenceno	7.0
Total	100.0
Tiempo de residencia, horas	5.0 ^b
Temperatura, °C	130
Conversión, %	47
Reactor 1 de flujo tapón agitado (torre)	
Tiempo de residencia, horas	2.0 ^b
Temperatura, °C	130
Iniciador, % peso de estireno	0.01
Reactor 2 de flujo tapón agitado (torre)	
Tiempo de residencia, horas	2.0 ^b
Temperatura, °C	130
Iniciador, % peso de estireno	0.01
Conversión final, %	83
Recuperación de monómero y solvente	
Temperatura, °C	230
Presión, mmHg	
Primera etapa	30
Segunda etapa	10
Tiempo de residencia, minutos	10
Rendimiento del proceso, %	99 ^c

^a El sistema de reactores consiste de una cascada de un reactor de tanque agitado y dos reactores de flujo tapón.

^b Aproximación basada en el volumen del reactor.

^c Incluyendo pérdidas.

El tiempo total del proceso de polimerización es de 9 horas con 10 minutos para posteriormente empacar y almacenar el material.

El proceso de polimerización aquí ejemplificado tiene una producción de:

$$45,000 \text{ ton/año (1 año/365 días) (1 día/24 horas)} = 5.13 \text{ ton/hora}$$

La reducción en el tiempo de reacción es la principal ventaja que tiene la extrusión reactiva con respecto al proceso tradicional, ya que puede disminuir de manera considerable el tiempo del proceso aquí ejemplificado.

El uso de un extrusor como reactor no implica mayores gastos ya que se puede utilizar el mismo reactor de tanque agitado y el extrusor utilizado para el procesamiento del material.