

12ej

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



## INFLUENCIA DEL TAMAÑO DEL INJERTO DEL COPOLIMERO ESTIRENO-POLIBUTADIENO EN LAS PROPIEDADES MECANICAS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

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

JOSE GREGORIO MIGUEL CHAMORRO BADILLO

Director de Tesis: M. en C. Adolfo Obaya V.



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# I N D I C E

## O B J E T I V O

### RESUMEN

Pág.

CAPITULO	I.	<u>DESARROLLO DEL PLASTICO</u>	
		1.1. Historia de los Plásticos-----	1
		1.2. Clasificación-----	3
		1.3. Procesos de Transformación-----	5
		1.4. Aplicación de los Plásticos-----	10
		1.5. Perspectivas del Poliestireno en el Mercado-----	14
CAPITULO	II.	<u>FUNDAMENTOS TEORICOS</u>	
		2.1. Estireno-----	17
		2.2. Polibutadieno-----	28
		2.3. Polimerización-----	36
		2.4. Copolimerización-----	50
		2.5. Propiedades de los Plásticos-----	60
CAPITULO	III.	<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
		3.1. Descripción del Experimento-----	73
		3.2. Diseño del Experimento-----	74
		3.3. Técnicas de caracterización empleadas-----	78
CAPITULO	IV.	<u>RESULTADOS</u>	87
		DISCUSION-----	98
		OBSERVACIONES-----	101
		CONCLUSIONES-----	102
		BIBLIOGRAFIA-----	103
		ANEXOS-----	106

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

En el presente trabajo se da un panorama de la evolución de los plásticos a nivel general, así como las clasificaciones con las que se conocen los diferentes materiales.

Se presentan también las principales aplicaciones de los plásticos, así como sus ventajas y desventajas. Posteriormente se mencionan los principales procesos de transformación y su definición, prosiguiendo con la dinámica del consumo nacional y su tendencia respectiva. Al final del capítulo se plantean las perspectivas de desarrollo de los plásticos, enfatizando en el copolímero ESTIRENO-POLIBUTADIENO, el cual es el objeto de estudio del presente trabajo.

Se dan a conocer los fundamentos teóricos y las propiedades físico-químicas de los materiales involucrados en la copolimerización, así como la teoría de la injercción. Se mencionan las propiedades físico-mecánicas con las que se caracterizan los plásticos.

Con toda la información anterior, se establece el diseño del experimento y los métodos de caracterización que se emplearon para poder describir la microestructura del copolímero en estudio.

Como parte fundamental se presentan los resultados obtenidos de cada una de las variables estudiadas con su discusión correspondiente.

Finalmente se dan las conclusiones y observaciones encontradas durante la ejecución del presente estudio.

Se anexan apéndices y bibliografía.

## O B J E T I V O S .

- Reconocer la importancia que tiene la naturaleza del injerto del estireno en el polibutadieno en las propiedades físico-mecánicas del copolímero.
- Determinar el tamaño de la partícula injertada, utilizando un microscopio de contraste de fases.
- Correlacionar los diferentes tamaños de la partícula injertada con sus propiedades, para que de este modo se optimicen las características del poliestireno alto impacto y pueda continuar ó inclusive mejorar su permanencia en el mercado de los plásticos.
- Adecuación de técnicas analíticas, para la caracterización de los poliestirenos.

C A P I T U L O I

DESARROLLO DEL PLASTICO

## 1. DESARROLLO DEL PLASTICO.

### 1.1. HISTORIA DE LOS PLASTICOS.

La palabra plástico proviene del origen griego y significa capaz de ser moldeado.

La historia de su utilización empezó cuando se encontró que las resinas naturales podían servir para elaborar diversos objetos de uso práctico.

Las resinas naturales provienen principalmente de árboles, como el pino, el betún, el caucho y el ámbar; y algunas aún se continúan utilizando.

Dentro de los primeros usos de las resinas naturales tenemos a la pelota de los mayas que era de caucho, la cesta de Moisés que era de betún y pez (pino) así como la preservación de objetos con goma laca.

A partir del año 1839 se descubrió el hule vulcanizado, al hacer reaccionar resina natural caliente, más azufre y en 1862 se descubrió que el desperdicio de algodón con alto contenido de celulosa, más el ácido nítrico y ácido sulfúrico producía un nuevo producto, la nitrocelulosa. Esto en 1870 llevó al primer plástico de éxito industrial, al reaccionar la nitrocelulosa más el alcanfor para producir el celuloide.

En el año de 1899 se descubrió el primer plástico sintético al reaccionar fenol más formaldehído produciéndose la bakelita.

En el siglo XX comenzó la "EDAD DEL PLASTICO", debido a que se inició el desarrollo de las polimerizaciones, a través de las cuales se obtienen los polímeros sintéticos

Aparece también la palabra "POLIMERO" que significa macromolécula formada por varias unidades repetidas de monómero.

En la siguiente tabla se presentan las primeras aplicaciones de los plásticos sintéticos.

T A B L A 1.1.

AÑO	NOMBRE DEL PLASTICO	UNIDAD REPETITIVA
1930	Poliestireno	Estireno
	Hule sintético (SBR)	Estireno-Butadieno
1939	Polietileno	Etileno
1937	Cloruro de polivinilo	Cloruro de vinilo
	Nylon	Amidas
1943	Teflón	Tetrafluoretileno

El desarrollo de los plásticos se vió incrementado después de la segunda guerra mundial; y ya en la actualidad existen una gran variedad de ellos, de los cuales podemos mencionar los siguientes:

ABS	RESINAS FENOLICAS
SAN	PLASTICOS DE CELULOSA
ACRILICOS	RESINAS EPOXICAS
POLIPROPILENO	POLICARBONATOS
NYLON'S	ETC.
POLIESTERES	
POLIURETANO	

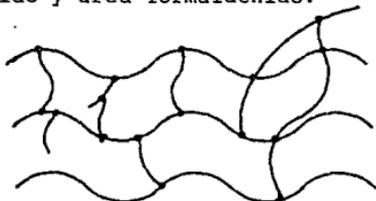
La base del desarrollo del plástico han sido sus propiedades físico-mecánicas y químicas, puesto que en base a éstas, se han sustituido productos convencionales más caros en la actualidad como el cuero, vidrio, madera, fibras naturales, acero y papel.

Algunas de estas propiedades son:

- a) Poco peso
- b) Aislamiento eléctrico
- c) Resistencia a la humedad y sustancias químicas
- d) Resistencia a la intemperie
- e) Resistencia a la tensión y al impacto
- f) Resistencia a la temperatura
- g) Transparencia
- h) Toxicidad
- i) Resistencia superficial
- j) Se pueden recubrir (cromar)
- k) Gran variedad de color y aplicaciones



Entrecruzado.- Son aquellos polímeros en donde existen muchas ramificaciones de tal manera que entre estas hay uniones, generando una red cerrada. Cuando existe alto grado de entrecruzamiento le imparten a la molécula alta rigidez, además de estabilidad dimensional. Ejemplo: Polímeros de fenol-formaldehído y urea-formaldehído.



Por su consumo de mercado, se clasifican en:

Comodities.- Son aquellos plásticos que entre otras características es su gran demanda y ésta está en función de los aditivos para su aplicación específica, siendo el precio determinante para su comercialización.

Ejemplos: Polietileno, PVC, poliestirenos, polipropileno, etc.

Versátiles.- Son materiales que tienen un consumo medio y su grado de comercialización requiere de desarrollo de nuevas aplicaciones, integración vertical, creatividad y diseño.

Ejemplos: Poliuretanos, acrílicos, silicones, etc.

Especialidades (Plásticos de Ingeniería).- Estos plásticos están teniendo gran auge en los últimos años, sin embargo, su comercialización requiere de alta tecnología y asistencia técnica.

Ejemplos: ABS, Nylon, PET, Policarbonatos, etc.

### 1.3. PROCESOS DE TRANSFORMACION.

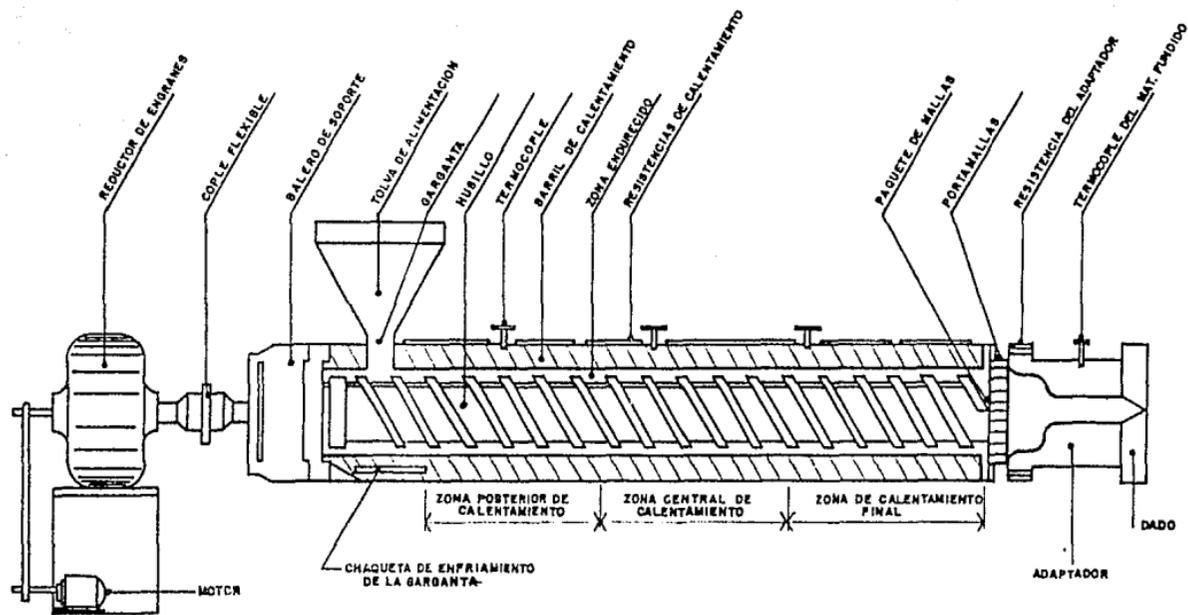
Los plásticos como su nombre lo indica, son aquellas sustancias que por medio de calor y presión pueden moldearse para formar una figura determinada. Debido a la facilidad de transformación de estos materiales se consiguen las siguientes ventajas: Alta producción de piezas con un mínimo de desperdicio, maquinaria de fácil operación y de menos dimensiones, con respecto a otros materiales como la madera, vidrio o metal, empleo de poco personal, debido a que una vez fijadas las condiciones de operación, el material no representará mayores problemas; y por lo tanto, se obtendrán bajos costos de manufactura que harán que el producto tenga un precio competitivo en el mercado.

Dentro de los procesos de transformación más importantes para los plásticos, se tienen los siguientes:

- a) Extrusión
- b) Inyección
- c) Soplado
- d) Laminación
- e) Espumado
- f) Compresión
- g) Termoformado
- h) Varios

a) Extrusión.- Es el proceso continuo con el cual se obtiene un producto de configuración definida, compactado y forzando un material fundido a través de un extrusor. El equipo que se emplea en estos casos son los extrusores los cuales los podemos describir en la fig. 1.1.

b) Inyección.- Es el proceso por el cual se funde el material dentro de un cilindro caliente para después inyectarlo a alta presión dentro de un molde, cuando este ha llenado se enfría y por último abre el molde para que salga la pieza terminada.



MAQUINA DE EXTRUSION DE POLIESTIRENO

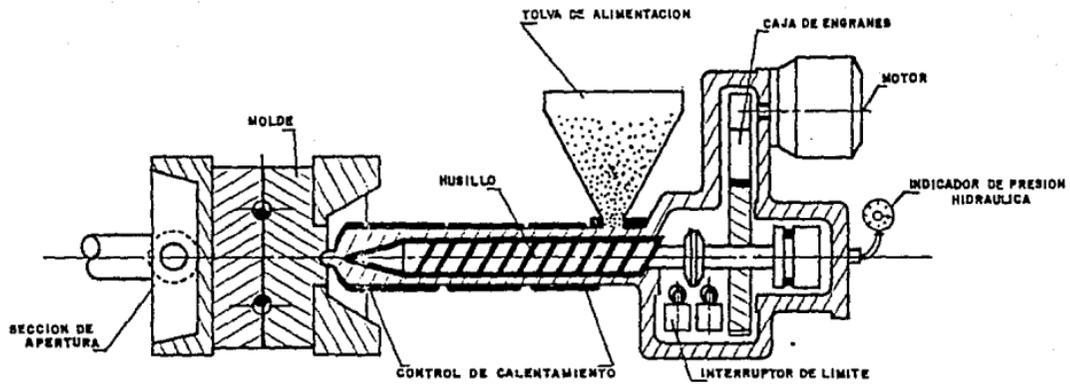
Fig. 1.1.

Las características principales de este proceso, es que da:

- Máxima exactitud en forma y dimensiones de las piezas
- Posibilidad de hacer orificios, refuerzos, ajustes, marcas, etc.
- Superficie lisa y limpia de los productos inyectados.
- Rápida producción del material empleado.
- Se requiere poco espacio de fabricación

En la fig. 1.2. se describen las principales partes de una máquina de inyección.

- 3 -



### MAQUINA DE INYECCION

Fig. 1.2

- c) Soplado.- Es el proceso de transformación empleado para la producción de botellas y cuerpos huecos, obtenidos por el inflado de un parison o una preforma dentro de una molde.

Este proceso se puede hacer por dos métodos:

- Soplado de un parison obtenido por el proceso de extrusión.
- Soplado de una preforma obtenida por el proceso de inyección.

Soplado de parison. Se emplea para recipientes desde 1 mililitro hasta 10,000 litros y principalmente se emplea para poliestireno, polipropileno, cloruro de vinilo y policarbonato.

Soplado de preformas, se emplea para fabricar botellas de 10 mililitros hasta 10 litros y los plásticos más empleados para este proceso son el polietileno tereftalato, cloruro de vinilo y el polipropileno.

- d) Laminación.- Es un proceso asociado al de extrusión con la complementación de un dado plano y un sistema de calandreo para la formación correcta de la lámina. Este proceso se utiliza para la elaboración de difusores de luz, puertas de baño, película para empaque, etc.

- e) Espumado. Es un proceso específico de los termofijos - en el cual se lleva a cabo la reacción en un molde, - formando de este modo, la espuma el principal plástico que se utiliza en este proceso es el poliuretano en - varios de sus tipos, para obtener espumas flexibles, - espumas semirígidas, espumas rígidas, y/o piel inte - gral.
- f) Compresión. Es el proceso en el cual se llena un mol - de con polvo del plástico a utilizar y se calienta a - altas temperaturas bajo una presión de 100-250 kg/cm<sup>2</sup>. El calentamiento se lleva a cabo dentro del mismo mol - de, los ciclos son demasiado largos y se utiliza para - piezas grandes y con textura detallada.
- Uno de los plásticos que se utilizan en este proceso - son los acrílicos (PMMA).
- g) Termoformado. Es un proceso asociado a la extrusión y a la laminación en el cual por medio de un precalenta - miento de la lámina y un sistema vacío-extracción del - aire del molde y a veces con la ayuda de un pistón se - hace que una lámina tome la forma del molde. Los plásticos más usados son el poliestireno, cloruro - de polivinilo, poliestireno, acrílico y en el A.B.S.
- i) Varios. Existen otros procesos menos comunes pero im - portantes, como el embarrado (poliester con fibra de - vidrio), inyección con reacción, biorentado (polipro - pileno para empaque), etc.

#### 1.4. APLICACIONES DE LOS PLASTICOS.

Las aplicaciones de los plásticos son muy diversas y es - tas son en base a sus propiedades físicas debido a que de - acuerdo a éstas, pueden sustituir a otros productos más ca - ros y/o más escasos.

En la tabla 1.2. se muestra un panorama general de las - aplicaciones.

T A B L A 1.2.

PLASTICO	USOS TÍPICOS	VENTAJAS Y DESVENTAJAS
A.B.S. (Acrilo-butadié no estireno)	Electrodomésticos Equipaje, tube -- rías y teléfonos.	Bajo costo con buenas pro - piedades. Es atacado por muchos disol - ventes y por la luz ultra - violeta.
Acetales	Engranes de autos y herrajes de plo mería.	Fuerte, duro, resistente y - autolubricado. Costo moderado mala adheren cia.
Acrílicos	Señales luminosas ventanas y partes automotrices.	Transporte, resistencia al - intemperismo, costo modera - do, resistencia limitada - a los disolventes.
Acetatos de celulosa	Película fotográ - fica, aislantes - eléctricos y cin - ta adhesiva.	Tenaz, transparente, bajo - costo, baja resistencia al - calor, álcalis y ácidos - fuertes, inflamables.
Acetato Buti - rato de celulo sa.	Bolígrafos, manu - brios, lentes para anteojos.	Tenaz, transparente, buenas características al intempe - rismo. Baja resistencia a la trac - ción, poca resistencia a - los ácidos fuertes y disol - ventes.
Propinato de - celulosa.	Bolígrafos, manu - brios, cubiertos - para aparatos elec trodomeísticos.	Tenaz, transparente, buenas características de moldeo, - baja resistencia a la trac - ción, inflamable.
Etilenceluló - sicos.	Aparatos domésti - cos, linternas de - mano.	Tenaz, incluso a bajas tem - peraturas, transparente, re sistente a la intemperie. Baja resistencia a la trac - ción, inflamable, lo atacan los disolventes.

Vinilos rígidos	Tuberías, paneles, losetas para piso, botellas.	Tenaz, resistente a la abrasión, difícil de inflamarse; difícil de procesar.
Poliamidas	Laminados y adhesivos.	Alta resistencia a la temp. (371°C) por períodos largos. Alto costo.
Silicones rígidos	Laminados	Retiene propiedades dieléctricas y muy altas temp. (316°C) y humedad. Alto costo.
Caucho de silicon.	Adhesivos, selladores, juntas, en capsulados.	Flexible a altas y bajas temperaturas resistente a químicos e intemperismo. Alto costo.
Urea formaldehído	Aislamiento eléctrico, adhesivos y espumas.	Alta resistencia mecánica y a la abrasión, resistencia eléctrica y a agentes químicos y disolventes, re tardo a la flama. Frágil, mala resistencia al calor y a la humedad.
Uretanos	Recubrimientos, espumas aislantes y de flotación.	Retiene propiedades a un rango amplio de temp. resistente a la abrasión, buenas prop. dieléctricas. Resistencia térmica moderada.
Politetrafluoro-etileno.	Equipo de procesamiento químico, aislantes, componentes eléctricos, recubrimientos.	Buena resistencia química-resistencia altas temp., a la luz, bajo coef. de fricción uso a altas temp. Alto costo, difícil procesamiento.
Policarbonatos.	Aparatos domésticos, cascos de seguridad, parabrisas de motocicletas, partes automotrices.	Transparente, muy tenaz dimensionalmente estable, resistente al calor, buenas prop. dieléctricas. Baja resistencia a disolventes, forma cuarteaduras bajo esfuerzo, costo moderado.

- Poliéster PET.** Fibras y pelícu - Buena resistencia a la de  
las, cuerdas para formación, a la fatiga, a  
neumáticos, bote- agentes químicos y al ca-  
llas moldeadas - lor, buenas prop. dieléct-  
por soplado. tricas.  
Difícil de moldear, costo  
moderado.
- Poliéster PBT** Partes eléctricas Resistencia a la deforma -  
partes de carroce ción, a la fatiga, a agen -  
rías de autos, ta- tes químicos, resistencia-  
pas de distribui- al calor (116°C), autolubri  
dor, juntas. cable.  
Baja estabilidad hidroeléct  
trica en inmersión a más -  
de 38°C.  
costo moderado.
- Polietileno de alta densidad.** Botellas moldea - Tenaz, buena resistencia -  
das por soplado, - química, bajo costo, fácil  
aislamiento de ca de moldear y extruir bue -  
bles, juguetes, - nas propiedades dieléctri-  
artículos del ho cas difícil de imprimir y -  
gar, tubería y pe de adherir.  
lícula para empa-  
que.
- Polisulfonas** Aparatos domésti- Buena estabilidad dimensio  
cos, gabinetes de- nal, resistencia al calor -  
T.V., electrónica continuo (149°C) propieda -  
partes automotri- des dieléctricas y de re -  
ces e instrumen - sistencia química, retardo  
tal médico. inherente a la flama.  
Alto costo, no resiste di-  
solventes polares.
- Poliuretano - termoplástico.** Partes de elastó- Tenaz, resiste la fatiga -  
mero moldeado para por abrasión, resiste los-  
aplicaciones con- disolventes y al ozono. -  
resistencia a la- alta resistencia al rasga-  
abrasión. do.
- Vinilos flexi- Tapicería, piezas Excelente flexibilidad y -  
bles. automotrices, ais prop. dieléctricas, resis-  
lamiento de cables, tencia química, caract. in-  
película para em- herentes de retardo a la -  
paque. flama.  
Se pone rígido a bajas tem  
peraturas, algunos plasti-  
ficantes emigran y se eva-  
poran, pueden volverse frá  
giles con el tiempo.**

Estireno-acri- lonitrilo	Aparatos domésti- cos piezas automo resistencia térmica modera- trices, artículos da (85°C). del hogar, muebles Frágil, mala resistencia - instrumental médi al rayado, los rayos U.V. - co. lo amarillentan.
Poliestirenos	Juguetes, envase - Fácíl de procesar, bajo - y empaques, artí- costo, frágil, los rayos - culos de oficina, de sol lo amarillentan. difusores de luz, electrodomésticos.

### 1.5. PERSPECTIVAS DEL POLIESTIRENO EN EL MERCADO.

El futuro del poliestireno así como, el de todos los -  
plásticos, depende de:

- a) La disponibilidad de la materia prima para produ -  
cir los monómeros (materia prima para la producción  
de los plásticos..
- b) Desarrollo de la industria de transformación en lo-  
que respecta a nuevas aplicaciones de acuerdo a sus  
propiedades.
- c) Impacto ecológico de los plásticos.

a).

Actualmente la dependencia principal de los plásticos-  
es de los productos derivados del petróleo tanto en ca  
lidad como en costo y esta dependencia tendrá que ir -  
dando un giro en el próximo siglo, para estar prepara-  
do a una escasez de esta fuente.

Existen estudios en los que ya se está probando el si-  
licio como un sustituto del núcleo de carbón de todos-  
los plásticos derivados de hidrocarburos.

En la figura No. 1.3. se presentan unas de las mate -  
rias primas más importantes en la elaboración de los -  
plásticos.

b).

El desarrollo de la industria de transformación en lo-  
que respecta a nuevas aplicaciones es precisamente el-  
enfoque al que se pretende llegar con este trabajo.  
El poliestireno es un plástico que ha llegado a su -  
edad madura y la permanencia dentro del mercado depen-  
derá del mejoramiento de sus propiedades hacía aplica-  
ciones especiales, aprovechando su bajo costo y su fa-  
cilidad de procesamiento así como la de lograr la op-  
timización de las propiedades para disminuir aún más -  
éstos y lograr de este modo alargar la permanencia den  
tro del mercado.

# OBTENCION DE PLASTICOS

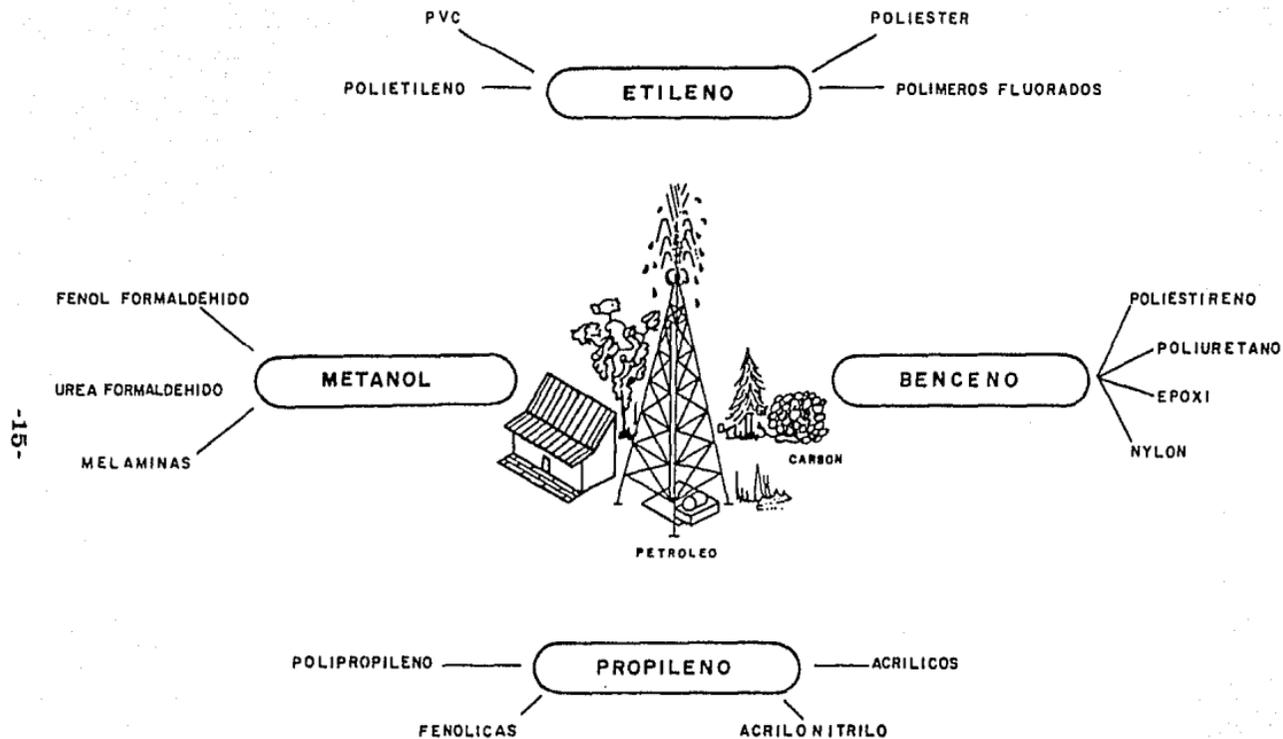


FIG. 1.3

c)

Una de las amenazas para el desarrollo de varios plásticos, es el impacto ecológico; debido al aspecto visual de esta contaminación en la mayoría de los casos como lo es las acumulaciones de plásticos de empaque en los basureros y una contaminación real de estos mismos en rios o campos agrícolas, aunado a la generada en la elaboración de las resinas y de las materias primas de éstas.

Para minimizar esto, se han estado desarrollando técnicas de reciclado de plásticos, como es el caso del polietileno, P.V.C., poliestireno, polipropileno, etc. Otros estudios se están enfocando a la elaboración de plásticos biodegradables como los cargados con almidón.

## C A P I T U L O   I I

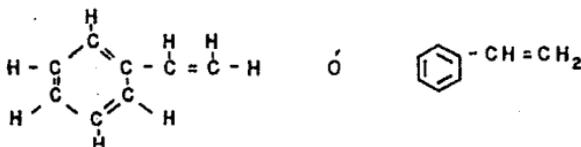
### FUNDAMENTOS TEORICOS

## 2. FUNDAMENTOS TEORICOS.

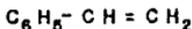
### 2.1. ESTIRENO.

- a. Nombres.- Estireno, etenil benceno, fenil-etileno y vinil benceno.

FORMULA DESARROLLADA



FORMULA CONDENSADA



C = 92.26 %

H = 7.74 %

Peso molecular 104.44 g/mol.

- b. Características especiales.- El aspecto del estireno va del incoloro al ligeramente amarillo, su olor es penetrante, líquido aceitoso muy refringente. Su exposición a la luz y al aire ocasiona una ligera autopolimerización generando como subproductos aldehídos y peróxidos, es parcialmente soluble en agua y soluble en disolventes orgánicos.

Las propiedades físicas más importantes son:

Punto de ebullición a 760 mm. Hg.	145.2°C ± 0.5
Punto de congelación	- 30.63°C
Indice de refracción a 20°C	1,54682
25°C	1,54395
Viscosidad a 20°C	0.762 cps.
Densidad a 20°C	0.9062 gr/cm <sup>3</sup>
a 25°C	0.90177 gr/cm <sup>3</sup>
Calor específico a 20°C	0.4031 cal/gr/°C
Punto de inflamación	34°C
Tensión de vapor a 20°C	4.5 mm de Hg.
Calor de polimerización a 25°C	16.68 kcal./mol

- c. Fuentes de obtención.- El estireno fue aislado por primera vez en el siglo XIX por medio de la destilación del storax. Sin embargo, el primer proceso para la obtención del estireno a nivel industrial fue en el año de 1937 por la compañía Dow Chemical. Durante la segunda guerra mundial fue cuando este material tuvo una gran demanda debido a la necesidad de encontrar un sustituto interesante del hule natural. A partir de ésta, el estireno ha llegado a ser una de las más importantes materias primas empleadas en la industria del plástico.

La obtención del monómero a nivel industrial es a partir de benceno de acuerdo a el siguiente diagrama de bloques como se aprecia en la Fig. 2.1

Como se observa la obtención del monómero sigue dos reacciones fundamentalmente.

- Alquilación del Benceno con Etileno de acuerdo a la reacción de Friedel-Crafts. produciendo Etilbenceno.
- Deshidrogenación catalítica del Etilbenceno para producir estireno.

El Etilbenceno a producir en la alquilación debe ser de alta pureza, por tal motivo las columnas de destilación deben ser eficientes para separar y reciclar el benceno residual así como el polietilbenceno generado. En la deshidrogenación catalítica de etil-benceno, las columnas de destilación utilizadas deben ser muy eficientes para separar estireno del etilbenceno residual y llegar a obtener purezas mínimas del 99.6% que es la norma internacional de comercialización para este producto.

La separación de etil-benceno a estireno es el paso difícil de las etapas de destilación, éste es debido, a que los puntos de ebullición son de 136.2°C para el etil-benceno y 145.2 para el estireno a presión atmosférica. Por tanto la diferencia para efectos de destilación es de 9°C, con una volatilidad relativa de 1.3. Además el estireno obtenido a esas condiciones se autopolimeriza rápidamente.

La manera de resolver estos problemas fue primero el desarrollo de un inhibidor de la autopolimerización del monómero, y operaciones de destilación con vacío. Con esta última medida se logró obtener un aumento de volatilidad relativa de 1.35 a 1.40.

DIAGRAMA EN BLOQUES DEL PROCESO DE OBTENCION DE ESTIRENO

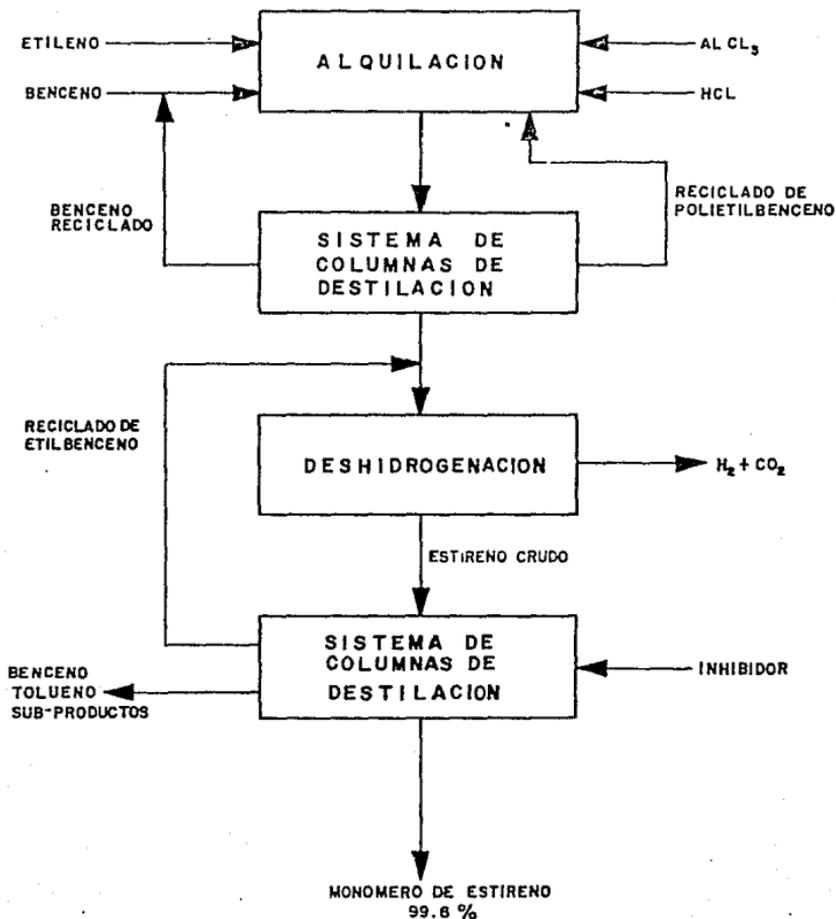


Fig. 2.1

- d. Inhibidor.- El inhibidor más eficiente para evitar la autopolimerización del monómero de estireno es el para-terbutil catecol \* el cual puede actuar con o sin presencia de aire, puesto que en el almacenamiento con una pequeña cantidad de oxígeno, se actúa el papel de inhibidor y el monómero puede permanecer por largos períodos de tiempo libre de polímero. Sin embargo, un exceso de oxígeno descompone el terbutil catecol, generando aldehídos y peróxidos, los cuales son venenosos para el proceso de polimerización en suspensión.

\* El para terbutil catecol es un sólido cristalino-blanco-amarillento que se decolora parcialmente al contacto con aire con formación de quinoonas, la cual es un excelente inhibidor del estireno. Por tanto debe ser almacenado en frascos oscuros y bien tapados. Este material es muy hidrosκόpico siendo el líquido hidratado muy corrosivo a piel y ojos. El manejo de estos materiales requiere extremar precauciones.

En la No. 2.1. se presenta el efecto del inhibidor a diferentes temperaturas.

TEMP. (°C)	SIN INH. ( MIN )	PERIODO DE INDUCCION	
		5 ppm TBC	10 ppm TBC
60	50 - 55	70-80 hrs	- - - - -
80	7 - 12	335 mín.	450 mín.
100	2 - 4	20-23 mín.	70-75 mín.
120	0 - 4	4-7 mín.	5-7 mín.

- e. Almacenamiento.- El almacenamiento para el monómero de estireno juega un papel importante por lo delicado del material. Si éste es con muestras a nivel laboratorio, los mejores recipientes son de vidrio ambar perfectamente limpios. Para el almacenamiento de estireno a escala industrial, los tanques pueden ser de acero al carbón, acero galvanizado o inoxidable o simplemente de hierro o cualquier metal excepto el cobre, debido a que el estireno y los aldehídos y peróxidos orgánicos presentes atacan al cobre obteniéndose sales de cobre, las que ejercen una acción tal que inhibe la polimerización. sobre los óxidos de hierro y plomo aparentemente no atacan al estireno, sin embargo, destruyen el inhibidor del tipo ter-butil catecol. Otros compuestos que se debe tener cuidado son ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, cloruro de hierro y otros haluros metálicos, puesto que catalizan violentamente la reacción de polimerización.

Los tanques de almacenamiento a nivel industrial - deben estar equipados con dispositivos de seguridad como, válvula rompedora de vacío, arrestaflamas y - de ser posible artefactos para sofoque de fuego - como agua ligera o espuma. Siendo importante para - almacenamiento por períodos largos el chequeo de - concentraciones de inhibidor.

- f. Seguridad de manejo.- El monómero de estireno es un líquido inflamable y puede formar mezclas explosivas con aire. Los límites de explosión en mezclas de - aire a la presión atmosférica son:

Límite inferior 1.1 % (volumen)  
Límite superior 6.1 % "  
Punto de inflamación 31°C  
Temperatura de autoignición 490°C

Los medios de extinción recomendados en caso de incendio son: la espuma, bióxido de carbono y polvo - químico, además de agua.

Como punto importante a considerar en el manejo del estireno es la electricidad estática, puesto que - el material puede generar carga estática incluso al descargar un tanque o en algún movimiento de tanque a tanque. Por lo tanto, para eliminar este riesgo - es necesario que se aterrice cualquier tanque en - el cual se vaya a hacer algún movimiento o en el - tanque de almacenamiento.

Respecto al grado de toxicidad que presenta el estireno según estudios experimentales en humanos han arrojado los siguientes resultados:

- Concentraciones mayores a 600 ppm, presentan un muy fuerte olor y causan una gran irritación en ojos y nariz.
- Concentraciones en el rango de 20- a 200 ppm, - presentan un desagradable olor y aunque a tales concentraciones pudieran tolerarse el tiempo de exposición debe ser solo de minutos.
- Concentraciones del orden de 100 ppm. aunque pueden tolerarse su olor es relativamente fuerte, - y su tiempo de exposición recomendado debe ser inferior a una jornada de trabajo.
- Concentraciones de 60 ppm. puede detectarse el - olor, no causan irritación.
- Concentraciones de 10 ppm. no son detectados.

De lo anterior, la guía de salud TWA da como tiempo -  
máximo de exposición en 8 horas una concentración -  
máxima de 100 ppm.

En todo caso se debe usar equipo adecuado de pro -  
tección personal, que incluya, protección respirato -  
ria, ropa de algodón (carga estática), zapatos, -  
lentes y guantes.

- g. Métodos de purificación.- Como ya se mencionó anteri -  
ormente, los monómeros producidos a escala indus -  
trial contienen alrededor de 99.5 a 99.6% de pureza.  
Sin embargo, los materiales disponibles como grado -  
analítico andan en el mismo orden de pureza, siendo  
las principales impurezas: Humedad, inhibidor (que -  
es agregado), gases y pequeñas cantidades de políme -  
ro además de hidrocarburos aromáticos de estructura  
similar al estireno.

Para purificar el estireno, esto solo es recomendado  
en trabajos de investigación enfocados a conocer -  
la influencia de determinada impureza en algún pro -  
ceso de polimerización. A continuación se mencionan  
brevemente algunos de ellos.

- Remoción de humedad.- El estireno contiene de -  
35 a 80 ppm. de agua, pero puede alcanzar un -  
equilibrio de hasta 600 ppm., como resultado del  
contacto directo con agua o aire extremadamente -  
húmedo según figura 2.2.

Los métodos de remoción son destilación o por medio  
de algún agente secante, como cloruro de calcio, -  
sílica gel, etc.

- Eliminación de inhibidor.- Para la eliminación -  
del terbutil catecol puede hacerse por medio de -  
un lavado con solución de sosa cáustica del 5 al  
20% con posterior tratamiento de humedad.
- Remoción de polímeros.- La eliminación del polí -  
mero es importante cuando se pretenda hacer tra -  
bajos de impregnación ó copolimerización porque  
el polímero puede ser incompatible en el medio.  
Para la remoción se requiere invariablemente la  
destilación sobre vacío.
- Eliminación de gases disueltos.- El estireno -  
puede contener relativamente grandes cantidades  
de aire u otros gases con los cuales pudiese  
estar en contacto, estos gases permanecen en solu -  
ción durante la polimerización y aparecen como -  
burbujas en el producto final. La forma de remo -  
verlos es refluendo el monómero a presión atmós -  
férica.

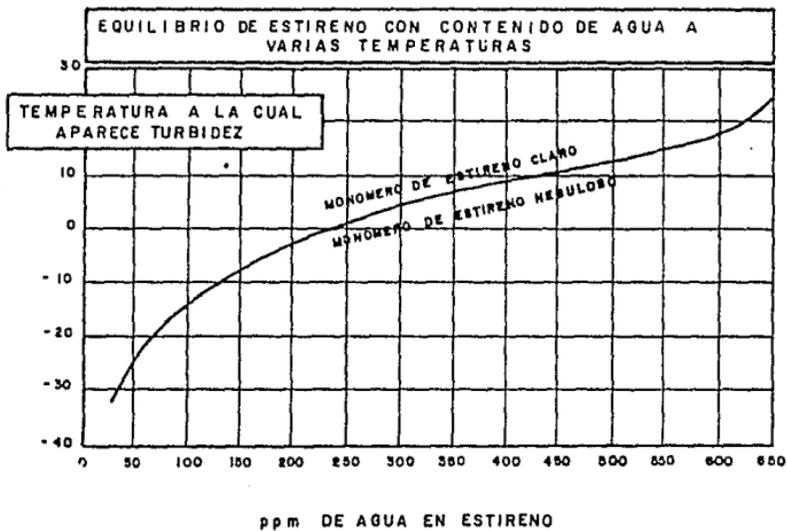


FIG. 2. 2

- h. Medición de las impurezas y su determinación. - Se hará referencia a la cuantificación de impurezas contenidas en el monómero de estireno, y se enfatizará en el efecto que tienen éstas en el proceso de suspensión, para resaltar la importancia que tiene el método de cuantificación.

Las impurezas más comunes presentes en el estireno son:

- Polímero
- TBC
- Color
- Aldehídos
- Peróxidos
- \* Fenil acetileno
- \* Metil estireno
- \* Etil benceno
- \* Vinil tolueno
- \* Xilenos
- \* m.p. Etil toluenos
- \* Isopropil - benceno
- \* n propil benceno

\* Impurezas hidrocarbonadas.

- Polímero.- El método está basado en que los polímeros contenidos en el estireno son insolubles en metanol por tanto el contenido de polímero se determina midiendo el grado de turbidez producido por el metanol seco a una muestra de estireno. La absorción deberá hacerse en un espectrofotómetro a una longitud de onda determinada. El método solo es útil a bajas concentraciones, debido a que en este intervalo se cumple la Ley de Lambert Beer.

Es importante la cuantificación de polímero debido a que cuando esta impureza se encuentra en cantidades considerables el producto final resulta de mala calidad además de representar riesgo de pérdida de suspensión.

- Inhibidor de terbutil catecol.- El TBC es un di-fenol. Este es extraído con solución de sosa, transformándose a una solución quinónica coloreada. La intensidad de la coloración es determinada espectrofotométricamente. Su alcance del método está en función de la Ley de Lambert-Beer. La importancia del control de inhibidor es porque en concentraciones menores a 12 ppm. pudiese

El efecto de esta impureza en el proceso es muy similar a la de los aldehídos.

- Impurezas hidrocarbonadas.- Estas impurezas son de estructura muy similar a la del estireno, siendo ésta la principal razón por la cuál no se alcanzan a separar por las columnas de destilación para la purificación del estireno. Las impurezas hidrocarbonadas pueden clasificarse en dos tipos:

Hidrocarburos polimerizables  
Hidrocarburos no polimerizables

Los hidrocarburos polimerizables son aquellos que tienen el medio para unirse a las moléculas en crecimiento del polímero, siendo éste un doble ó triple enlace. Las sustancias que poseen esta característica son: alfa-metil estireno, vinil-tolueno y fenil-acetileno.

Los hidrocarburos no polimerizables son el resto de las impurezas ya descritas anteriormente. Estas, en la mayoría de las ocasiones permanecen en el producto final como volátiles, siendo difíciles de remover y causando efectos indeseables en la aplicación final a la que se destine el plástico, sobre todo si el uso del material va a estar en contacto con alimentos.\*

Por otra parte, la influencia de éstas en la seguridad del proceso de polimerización vía suspensión tienen efectos negativos. A continuación se describe la influencia de algunas de ellas:

Etil-benceno.- Actúa marcadamente como depresor del peso molecular, además en caso de presentarse volatilización puede ocasionar agrietamientos en el producto final.

Alfa-metil estireno.- Esta impureza retrasa los ciclos de polimerización, disminuyendo la velocidad de reacción.

\*Actualmente ya existen normas internacionales que regulan estas aplicaciones siendo una de ellas la FDA (FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION).

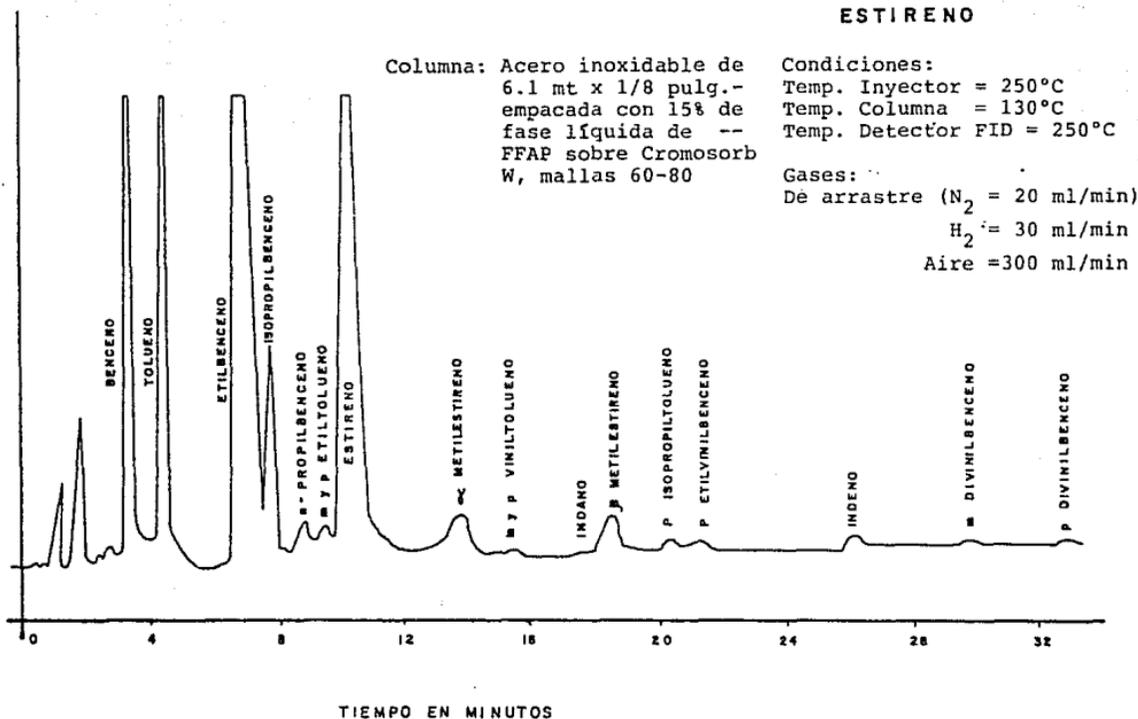


FIG. 2.3 CROMATOGRAFIA DE GAS EN ESTIRENO CRUDO CONTIENIENDO IMPUREZAS DE UN HIDROCARBURO COMUN

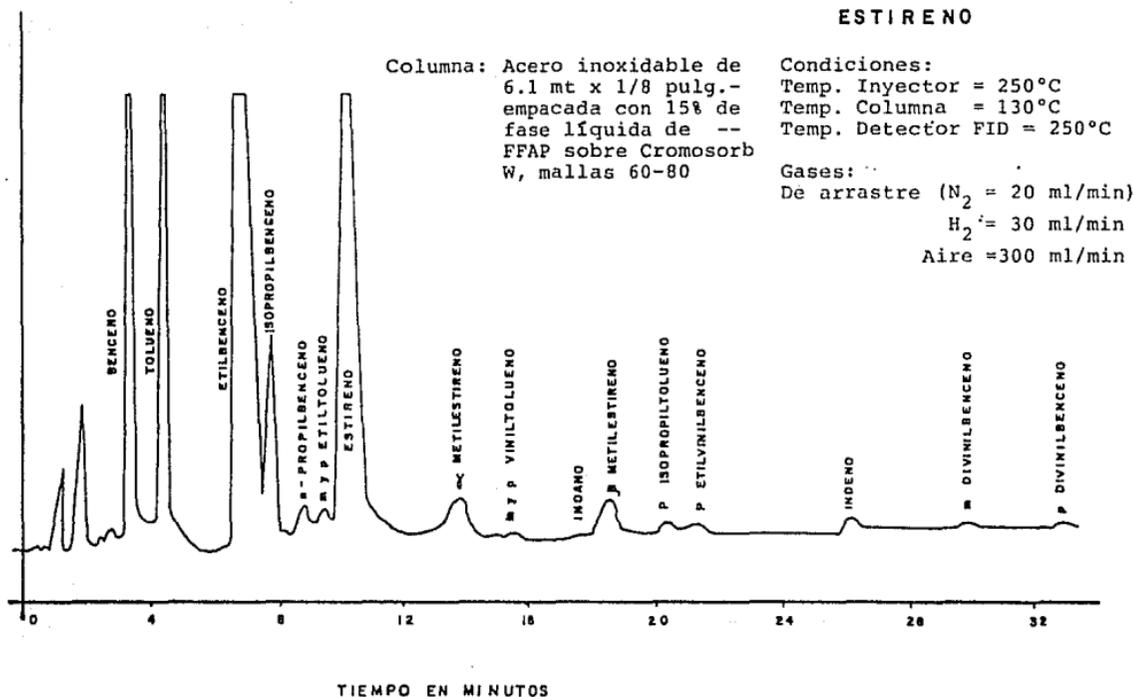


FIG. 2.3 CROMATOGRAFIA DE GAS EN ESTIRENO CRUDO CONTIENIENDO IMPUREZAS DE UN HIDROCARBURO COMUN

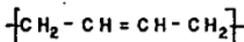
Fenil acetileno.- Tiene la influencia de -  
 inhibir el efecto de los agentes de suspensión,  
 además de retrasar la velocidad de reacción.

El método de análisis más apropiado que puede -  
 utilizarse cualitativa como cuantitativamente, -  
 es la técnica de cromatografía de gases. En la -  
 fig. 2.3. se da un cromatograma típico del esti -  
 reno.

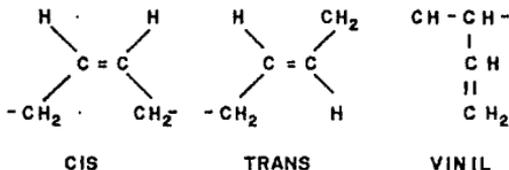
## 2.2. POLIBUTADIENO.

Nombre: Hule sintético.

Fórmula desarrollada:



La molécula de polibutadieno se encuentra en tres -  
 configuraciones estereoespecíficas (cis, trans y vi -  
 nil).



La fórmula condensada es la siguiente:



El peso molecular promedio es de 300,000 gr/mol.

### a) Descripción general.

El polibutadieno es un polímero formado por molé -  
 culas de butadieno las cuales polimerizan en tres -  
 configuraciones estereoespecíficas que son el isome -  
 ro cis 1,4, el isomero trans 1,4 y el isomero 1,2 -  
 o vinil. Todos los hules de polibutadieno contie -  
 nen estas tres unidades básicas en diferentes pro -  
 porciones, las cuales dependen del catalizador -

usado en la polimerización. Uno de los catalizadores más utilizados para la reacción del butadieno son los de ZIEGLER - NATTA que proporcionan un polibutadieno altamente estereoespecífico de alto cis y los catalizadores BUTIL - LITIO que dan una estructura de bajo cis.

Las proporciones de las estructuras estereoisoméricas en cada uno de ellos se muestran en la tabla 2.2.

T A B L A 2.2.

CATALIZADOR	TIPO DE ADICION		
	VINIL 1,2 %	CIS 1,4 %	TRANS 1,4 %
BUTILITIO	13	35	52
Ti I <sub>4</sub> / Al Et <sub>3</sub>	3	95	2
Co Cl <sub>2</sub> / Al Et <sub>2</sub> Cl	1	98	1

Los hules más comerciales son los de bajo y de alto cis; las diferencias entre éstos se manifiestan durante la polimerización y en el producto terminado.

El bajo cis da un mejor acabado que se manifiesta en la pieza final pero menos propiedades de resistencia al impacto.

El alto cis mejora las propiedades de resistencia al impacto pero proporciona un acabado más terso.

#### b) Obtención.

La historia del hule sintético, ha estado siempre ligada a la de las guerras. Durante la primera guerra mundial, los aliados bloquearon el suministro de hule natural hacia Alemania, y esto fue un factor que sin duda influyó en la derrota de ésta, debido a que el hule es un material esencial para el transporte terrestre. Después de haber sufrido esta experiencia, los Alemanes se dedicaron a investigar intensamente en el desarrollo de los substitutos del hule natural.

En 1928 sus esfuerzos culminaron con el descubrimiento de un copolímero en bloque del butadieno y el estireno al que llamaron BUNA-S. A partir de ahí las técnicas de producción de polibutadieno han sido constantemente mejoradas ( a través de la deshidrogenación - oxidación ).

En la actualidad es generalmente conocido que los plásticos duros, fuertes y quebradizos pueden modificarse agregando polibutadieno para obtener ma-

teriales resistentes al impacto con sacrificios -  
mínimos, en dureza y resistencia, dos ejemplos -  
ampliamente usados de esta técnica es el polies -  
tireno alto impacto (HIPS) y el termopolímero -  
acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Generalmen -  
te, el polibutadieno usado para estos tipos de res -  
ina es fabricado por una polimerización en solu -  
ción. En la figura (2.4.), se describe este tipo -  
de polimerización en solución.

El polibutadieno fresco es purificado por flasheo -  
para remover el inhibidor, seguido por una deshumid -  
ificación. El solvente fresco es combinado con la  
corriente del solvente removido o reciclado para -  
juntos ser purificados por fraccionación y deshi -  
dratación. La corriente del monómero y el solven -  
te son combinadas con el reflujo el cual contiene  
a ambos (solvente y monómero), para proseguir la -  
alimentación al reactor. Los componentes del cata -  
lizador son preparados en el solvente y adiciona -  
dos continuamente a la sección de reacción. Se uti -  
lizan 3 ó 4 reactores en serie, todos enchaqueta -  
dos y se puede utilizar Keroseno para el medio de  
control de temperatura. A la salida del reactor -  
es adicionado un desactivador de la reacción y -  
posteriormente el antioxidante en solución. El -  
siguiente paso es la concentración del hule a tra -  
vés de la remoción del monómero no reaccionado, -  
por medio de un concentrador tipo flash. El solven -  
te y el monómero separados por la parte superior -  
del tanque de flasheo son recirculados al reactor.  
Después del tanque de flasheo, la solución es alma -  
cenada para mezclarse y continuar el proceso.  
Posteriormente el solvente se remueve y el políme -  
ro se seca.  
La corriente del solvente removido es reciclado -  
al purificador de solvente.

Las temperaturas de reacción son usualmente bajas -  
y pueden variar dependiendo del tipo de configura -  
ción del polímero deseado, para polímeros puros -  
cis 1,4, se prefieren bajas temperaturas. El lími -  
te mínimo de temperatura lo dicta el punto de con -  
gelación del medio de reacción y no la actividad -  
del catalizador. Entre mayor sea la temperatura, -  
mayor se favorece la conversión pero se sacrifica -  
el contenido de la estructura cis 1,4, razón por -  
la cual se utiliza máxima temperatura de 70°F.

El solvente a emplear dependerá del costo, grado -  
de toxicidad, facilidad de remoción, temperatura -  
de reacción y proceso empleado entre los cuales -  
podemos mencionar el benceno, tolueno, hexano, -  
ciclohexano o mezclas de diferentes solventes.

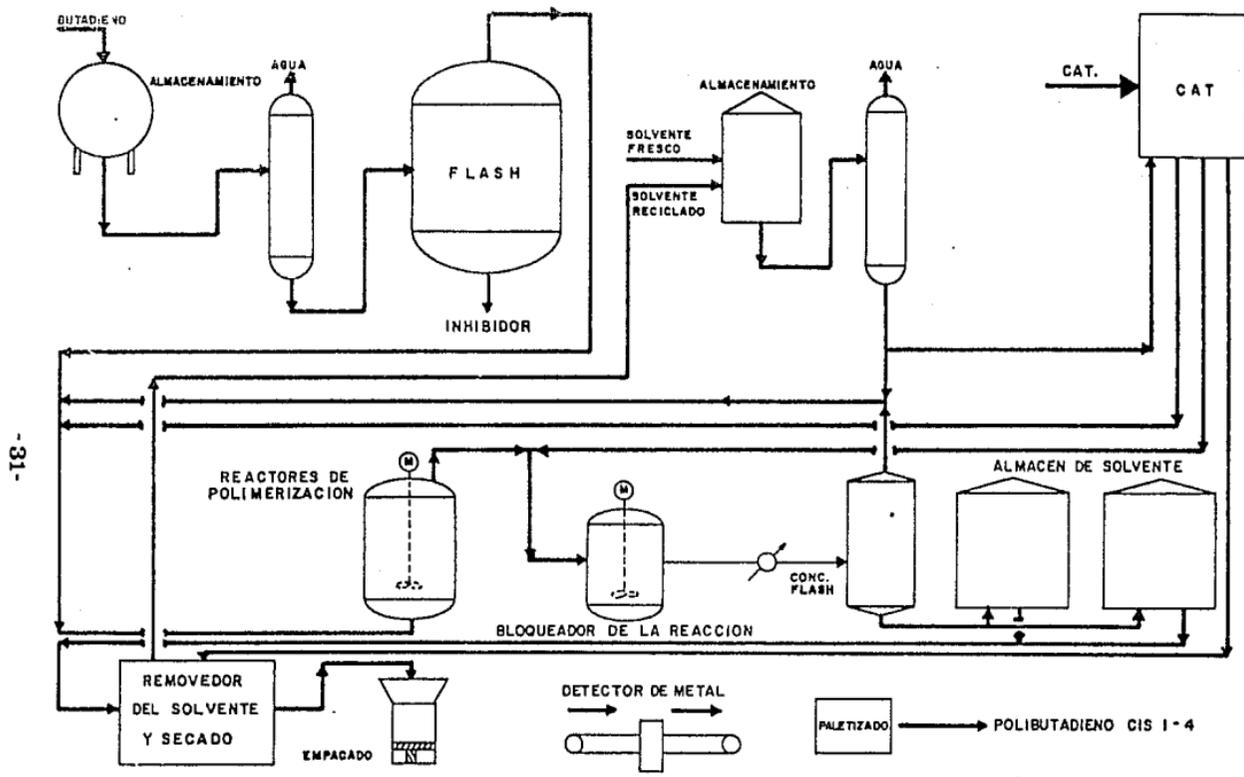


FIG.2.4 DIAGRAMA DE FLUJO DE OBTENCION DEL POLIBUTADIENO.

La presión no es crítica y se podrá variar, pero lo más importante es mantener el solvente en fase líquida aunque arriba del rango de la presión atmosférica.

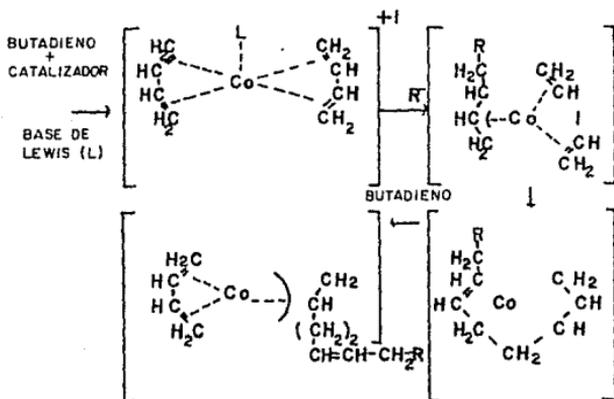
En la práctica normalmente se requiere que el reactor se cierre, para evitar que esté en contacto con la atmósfera. Esto es deseable, porque el oxígeno es perjudicial a la mezcla de polimerización. Por consiguiente cuando se trabaja a bajas temperaturas la presión será la atmosférica y cuando se polimeriza a altas temperaturas se crearán altas presiones dentro del reactor, pero en casi todos los casos, es innecesario incrementar las presiones por fuentes externas.

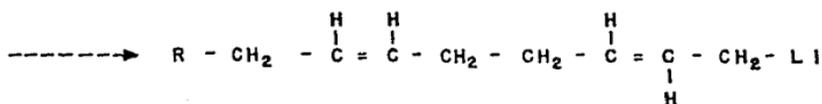
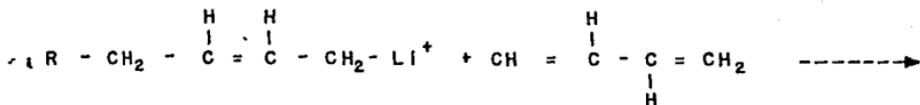
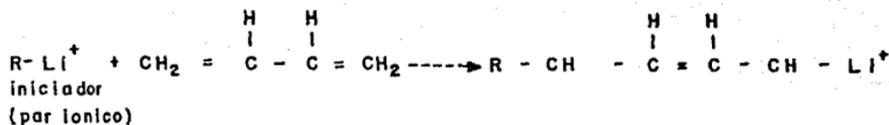
El tiempo de reacción en un proceso continuo variará dentro de límites amplios, dependiendo de las variables como temperatura, presión y catalizadores usados.

c) Mecanismos de reacción.

Existen básicamente dos procesos de polimerización del butadieno siendo uno por medio de una catálisis estereoespecífica ZIEGLER NATA y otra por radicales libres con un catalizador de BUTIL-LITIO.

El sistema de ZIEGLER empleado, consiste de un catalizador de cobalto y un catalizador alquil aluminio. En términos generales la reacción involucra los enlaces coordinados de la molécula de butadieno a el cobalto seguido por la intersección del butadieno coordinado dentro del enlace metal-alquil como se puede ver en la figura 2.5., así mismo en la fig. 2.6. se muestra el mecanismo de reacción.

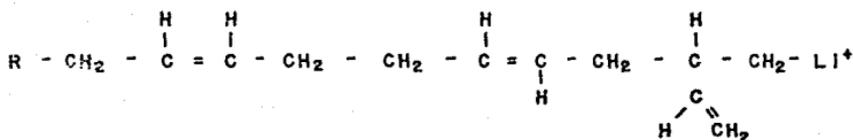
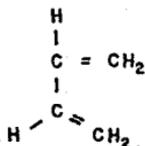




CIS

TRANS

+



CIS

TRANS

VINYL

FIG. 2.6 MECANISMO DE REACCION DEL PBU POR RADICALES LIBRES

#### d) Características.

##### Viscosidad en Solución.

Una de las características de los hules es el parámetro de viscosidad, el cual es importante para su manejo en la polimerización y que depende básicamente del tipo de configuración y peso molecular, como se puede ver en la tabla 2.3.

TABLA 2.3. VISCOSIDAD DE DIFERENTES HULES

TIPO DE P.B.U.	ESTRUCTURA	MICROESTRUCTURA			VISCOSIDAD* EN SOLUC. CPS
		%CIS	%TRAN	%VINIL	
Bajo cis	Lineal	35	55	10	90
Alto cis	Ramificada	98	1	1	60

\* Solución al 5% en Estireno.

##### Ramificación.

Otra característica importante es la ramificación de las moléculas del hule lo cual, afecta enormemente al tipo de producto final obtenido en la producción del poliestireno impacto. La medida cuantitativa de la ramificación se puede calcular por la relación de la viscosidad intrínseca medida experimental entre la viscosidad intrínseca calculada por la aplicación de la ecuación de distribución de pesos moleculares de Mark Houwink. Esta relación nos indica que una relación de 1.0 es para polímeros lineales y una menor para polímeros ramificados. Otro método más sencillo pero menos exacto que se utiliza como dato de control de calidad es el radio entre la viscosidad en solución y la viscosidad mooney.

Los polibutadienos utilizados que tienen un radio menor que uno (calculado por el método de viscosidades intrínsecas) y los que se utilizarán en lo subsecuente de este trabajo serán como los que se describen en la tabla 2.4.

##### Peso molecular.

Otra de las características es el peso molecular de las cadenas del polibutadieno formado, las cuales varían de unos pocos cientos de butadienos hasta 19000. El promedio está entre 5000 y 7000 unidades monoméricas con un correspondiente peso molecular promedio que oscila en el rango de 18000 a 250000 gr/mol. A continuación se presentan valores típicos de pesos molecular.

TABLA 2.4. VISCOSIDADES DE SOLUCION DEL POLIBUTADIENO

PROPIEDADES	TIPOS DE POLIBUTADIENO			
	ALTO CIS		BAJO CIS	
	BAJA VISC	ALTA VISC	BAJA VISC	ALTA VISC
Viscosidad de solución centipoise (5% en Estireno)	55.0	80.0	90	170
Viscosidad mooney (ML 1+4 a 100°C)	37.0	45.0	35	55
Radio (V.S./V.M.)	1.49	1.84	2.57	3.09
Temp. de transición vítrea	-110	-110	-96	-96
Viscosidad intrínseca medida	1.924	2.103	2.0	2.2
Viscosidad intrínseca calculada	2.231	2.249	-	-
Radio (M/C)	0.880	0.935	-	-

VALORES TIPICOS DE PESO MOLECULAR

TIPO PBU	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
Alto cis	87000	246000	568000	2.83
Bajo cis	140000	233000	378000	1.67

Solubilidad.

Una de las características del polibutadieno por la que se utiliza como modificador de impactos para poliestireno, es la solubilidad en algunos solventes aromáticos, especialmente en estireno incluso a temperatura ambiente; la velocidad de disolución depende de:

Temperatura del solvente

Forma y tamaño del grumo de hule

Esfuerzo de corte aplicado (tipo de agitador y velocidad)

Tipo de estructura y peso molecular (el hule ramificado alto cis da un tiempo de disolución mucho menor a condiciones similares que en hule bajo cis).

En la parte experimental se presentará el tiempo de disolución a diferentes temperaturas y a diferentes velocidades de agitación para un hule alto cis.

. Temperatura de transición vítrea.

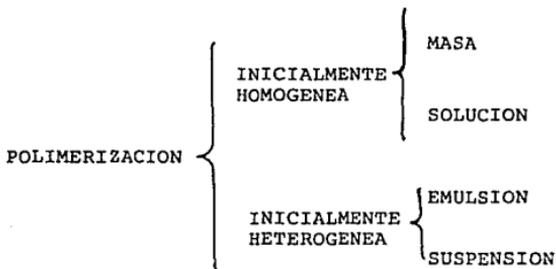
La movilidad de una cadena polimérica signifi -  
cativamente afecta las propiedades de la masa -  
del polímero. Una medida importante de la movi -  
lidad molecular es la temperatura de transición -  
vítrea que es la temperatura a la cual el polí -  
mero ahulado se convierte en cristalino y frá -  
gil. Para un hule alto cis se tiene una TG de -  
-110°C y para un bajo cis de -96°C.

. Sensibilidad al gelado.

Una característica importante de los hules -  
utilizados en HIPS es la estabilidad térmica la -  
cual tiene una repercusión en el entrecruzado -  
de las cadenas del polibutadieno.  
Este entrecruzamiento se manifiesta en forma de -  
gélidos o puntos duros, sobre todo en las piezas -  
finales las cuales ocasionan mala apariencia y -  
además deterioro de algunas propiedades mecáni -  
cas. Estos gélidos pueden venir desde el proceso -  
de obtención durante el secado, pero también -  
se favorecen cuando el hule es disuelto a altas -  
temperaturas.

2.3. POLIMERIZACION.

a) Clasificación.- En el siguiente cuadro se presen -  
ta la clasificación de polimerización.



En el presente trabajo se describirá en detalle -  
el proceso de polimerización via suspensión. Sin -  
embargo, se describirá brevemente los otros proce -  
sos de polimerización.

Proceso masa.- Este proceso se lleva a cabo en -  
una sola fase. El monómero líquido se polimeriza -  
en presencia de un iniciador, el cual es soluble -

en el medio de reacción. El grado de polimerización - está en función del incremento de viscosidad hasta el punto en que ésta es tan alta que el polímero solidifica, como ejemplo: poliestireno, polietileno, acetato de vinilo, etc.

Proceso solución.- En este proceso consta de una sola fase, formada por el monómero y un disolvente. Este último tiene la finalidad de dispersar el calor generado en el medio de reacción. La reacción es iniciada por un catalizador o iniciador soluble, el polímero formado puede ser soluble en el disolvente o precipitar a cierto grado de polimerización. La desventaja de este proceso es la separación del disolvente el cual en la mayoría de las ocasiones es recirculado para reducir costos.

Proceso emulsión.- Este proceso es muy importante desde el punto de vista técnico, pero su mecánica es bastante complicada, debido a los diferentes factores que influyen en la mezcla de polimerización y a su mismo proceso. La composición para un proceso de emulsión son: monómero, el cual es poco soluble (en agua) agua, agente emulsificante (jabón) y un iniciador soluble en agua que al disociarse sea capaz de producir radicales. Un aspecto importante es que el emulsificante siempre debe usarse arriba de la concentración micelar crítica, para formar micelas, resultando un equilibrio dinámico con moléculas del jabón disueltas en el agua.

En las micelas se solubiliza el monómero, el cual es transferido a través de la solución acuosa desde las gotitas del monómero emulsionadas. Por la disociación del iniciador en la fase acuosa se forman radicales que pueden reaccionar con las moléculas del monómero que están solvatadas. De hecho en las micelas existe una alta concentración de monómero de manera que la polimerización se continúa ahí. Según los cálculos estimados en  $1 \text{ cm}^3$  de emulsión existen aproximadamente  $10^{10}$  gotitas de monómero con un diámetro medio de  $3 \times 10^{-4} \text{ cm.}$  y  $10^{18}$  micelas provenientes de 100 moléculas de emulsificante. Con estos datos la probabilidad de que un radical formado en el agua choque con monómero micelado es mucho mayor que si lo hiciera con una gotita de monómero. De ahí que se diga que la polimerización en emulsión se efectúe dentro de las micelas. A medida que la polimerización continúa se hinchan las micelas transformándose en partículas de polímero (partículas de latex) de forma esférica. Por otra parte el crecimiento del latex requiere para su solubilización más y más emulsificante, con ello, se rompe el equilibrio, hasta que las micelas se desintegran quedando sin monómero. Finalmente el latex es coagulado y lavado para los procesos de transformación.

Polimerización en suspensión.- La polimerización en suspensión consiste en un monómero o mezcla de monómeros que son dispersados por un medio mecánico (agitación) en una fase líquida, en su mayoría agua, en la cual el monómero y polímero son esencialmente insolubles.

La primera polimerización efectuada por este proceso fue corrida en 1931 con ésteres acrílicos. Bauer y Lauth encontraron que estos monómeros eran fácilmente polimerizados cuando se suspendían en agua o en una solución salina con fuerte agitación, siendo esta mezcla calentada con la adición de peróxido de Benzoylo; además observaron que la forma y tamaño de las perlas formadas dependían de la intensidad de la agitación.

El primer producto comercial elaborado por este tipo de proceso fue polivinil cloroacetato, siendo su aplicación de este producto las lacas; el producto obtenido fue en forma de perlas claras de 0.5 - 1.0 mm. de diámetro.

El principal problema a vencer fue que las perlas formadas en la polimerización tendían a pegarse unas a otras debido a la alta viscosidad alcanzada en etapas críticas de la polimerización, lo cual originó grandes masas poliméricas. Vencido este problema, el proceso de suspensión ha llegado a ser el método de polimerización más usado en la actualidad.

Para superar el problema de aglomeración fueron desarrollados aditivos que eran agregados a la fase acuosa para evitar la aglomeración de perlas, durante la polimerización. Esto dio como resultado un proceso estable. Estos agentes han sido llamados agentes de suspensión, agentes granulantes o estabilizadores de suspensión. Entre los agentes granulantes usados, se encuentran polímeros solubles en agua (coloides protectores) tal como gelatina, goma, metil celulosa, polimetacrilamida, alcohol polivinílico, así como también ácidos carboxílicos poliméricos.

El segundo descubrimiento importante fue hecho por Rohm and Trommsdorff, quien observó que efectos similares de dispersión se obtenían por adición a la fase acuosa de pequeñas cantidades de substancias inorgánicas insolubles en agua, finamente pulverizadas tales como, talco, sulfato de bario, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio y fosfato tricálcico.

b) Efecto de los componentes y variables del proceso de suspensión.-

Agitación.- Para lograr una buena suspensión es

de vital importancia la agitación; a nivel laboratorio se pueden llevar a cabo en reactores vidriosos, sin embargo, se ha visto que la eficiencia de la agitación a esta escala no es tan eficiente como en un proceso industrial cuando el diseño de este último es el adecuado.

Las revoluciones son una variable importante para la polimerización en suspensión y estas van en relación a la velocidad tangencial radial y al diseño de las aspas, en donde el número y forma de éstos son variables, pero deben ser diseñadas de tal forma de no tener zonas muertas dentro del reactor. Cabe hacer notar que cuando se tienen revoluciones altas, generan choques bruscos de partículas y zonas de mayor turbulencia. Una manera de detectar este efecto es observando el grado de ensuciamiento del reactor de reacción, a reacción; este parámetro es tan importante que puede ocasionar pérdidas de suspensión.

En la figura 2.7. se muestra un reactor típico para suspensión en donde las partes esenciales son las siguientes:

1A. Entrada de líquidos de calentamiento ó en -  
friamiento (generalmente se usa agua y vapor ó en casos especiales se usan aceites térmicos).

2A. Salida de líquidos de calentamiento ó en -  
friamiento.

3A. Aspas del Reactor.

Normalmente, el diseño de estas aspas va de acuerdo al tipo de agitación deseada y el número de aspas, va desde una en la parte inferior y en algunos casos hasta 5 ó 6.

4A. Flecha.

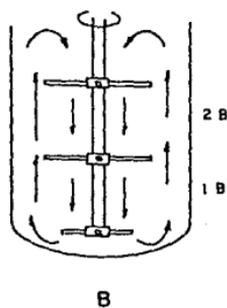
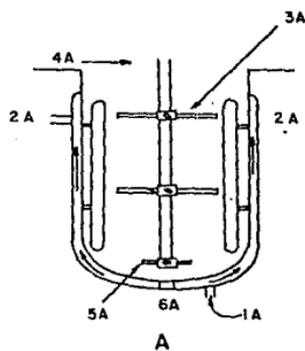
Esta flecha, es casualmente movida por medio de un motor eléctrico, en donde debe de tener control de revoluciones.

5A. Propela.

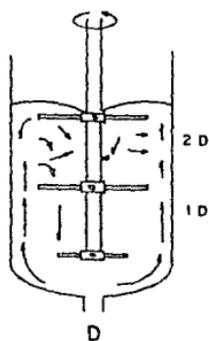
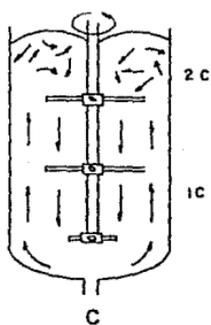
En algunos casos no lleva el reactor, pero su diseño es especial porque influye en la agitación adecuada para no tener zonas muertas en el fondo del reactor.

FIGURA 2.7

PARTES DE UN REACTOR



TIPOS DE AGITACION



6A. Descarga.

La descarga del reactor se toma en cuenta, - porque se puede tener una zona sin agitacion antes de la válvula de descarga que puede - taponer el reactor. Por esta razón se reco - mienda un diseño de válvula en donde se eli - mine la zona muerta.

En la figura B, se observa cual debe ser el tipo - de agitación para una reacción de polimerización - en suspensión.

- 1B. La distancia de aspás influye en que esta - zona no se tenga flujo turbulento mayor, - en donde ocasione una pérdida de suspensión.
- 2B. En esta zona se puede observar si se tiene - buena agitación, por medio del menisco for - mado junto a la flecha, también muestreando - en la parte superior del reactor.

En la figura C y D, se muestran dos casos típicos - que ocasionan pérdida en suspensión o tamaño dis - persa de partícula y es:

- C2. Alto nivel en el reactor, ocasiona que se - forme una zona en donde chocan las partícu - las que en algunos casos se pegan y que pue - de llegar al caso de perderse la suspensión.
- D2. Bajo nivel del reactor, ocasiona un choque - violento de las partículas en suspensión y - una zona turbulenta abajo del aspa o en al - gunos casos que no logra cubrirla, ocasiona - lo mencionado en el alto nivel.

Las revoluciones son un parámetro importante en - la polimerización.

Componentes de la fase acuosa.- El principal papel de la fase acuosa en una polimerización via suspensión, es mantener el monómero en forma de gotas y como medio para intercambiar o disipar el calor generado en el seno de reacción.

El agua nunca es usada sola como medio de suspensión, ya que es necesario agregar agentes de suspensión y que básicamente los componen un dispersante y un surfactante, con esto se modifica la tensión superficial y se estabiliza el monómero suspendido de la manera como se describe a continuación:

Agente dispersante.- Es el encargado de proteger las perlas para mantenerlas suspendidas durante toda la polimerización.

Los agentes dispersantes más comunes son:

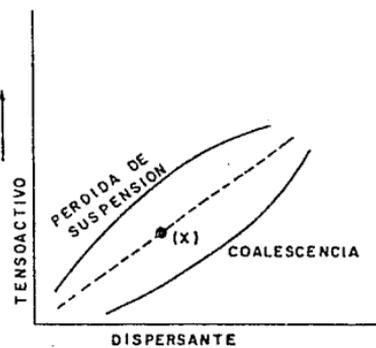
Gelatinas, almidón, alcohol polivinílico, sales minerales y compuestos inorgánicos en forma de polvos muy finos, insolubles en agua como lo es el fosfato tricálcico.

Agentes surfactantes.- También llamados tensoactivos que son jabones orgánicos tipo iónicos.

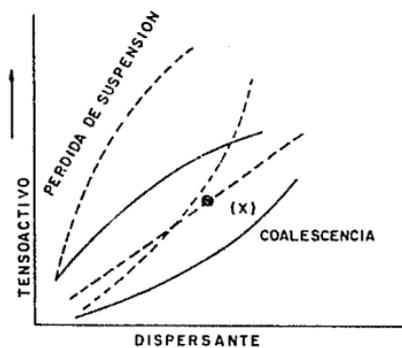
La relación de agente tensoactivo y dispersante es altamente importante, porque dependiendo de ésta es la seguridad de la polimerización. Experimentalmente se han llegado a obtener gráficas que relacionan el comportamiento de los efectos de estos aditivos en el transcurso de la polimerización, los cuales se ilustran en la fig. 2.8.

FIG. 2.8

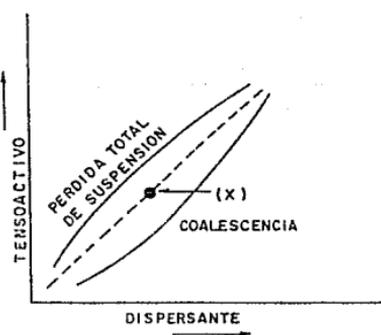
RELACION TENSOACTIVO/DISPERSANTE



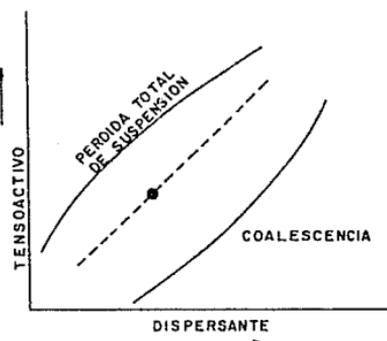
A



B



C



D

En las figuras anteriores se hace referencia a los -  
términos "Pérdida de suspensión" y "Coalescencia". La -  
diferencia entre ambos es la siguiente:

#### Pérdida de suspensión:

Es en la cual, ya no se encuentra suspendido el monó -  
mero en la fase acuosa y como la reacción es exotérmica, -  
alcanza temperaturas elevadas y cuando se lleva a -  
reactor cerrado, alcanza presiones que hacen explotar -  
los recipientes; para evitar este tipo de problemas -  
los recipientes se diseñan con dispositivos de seguridad.

#### Coalescencia:

La coalescencia, es un fenómeno físico en donde el -  
polímero en forma de perlas están pegadas, ocurriendo -  
ésto durante y después del efecto de autoaceleración -  
(donde se obtiene perlas duras).

A diferencia de la pérdida de suspensión, el polímero -  
no forma masas.  
En la fig. 2.9. se esquematiza la pérdida de suspen -  
sión y la coalescencia.

FIG. 2.9

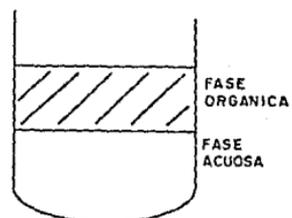


FIG. A

PERDIDA DE SUSPENSION

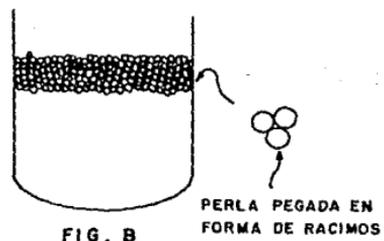


FIG. B

PERLA COALESCIDA

Para entender el efecto que hacen los agentes de suspensión, cuyo resultado hace que las perlas formadas en el transcurso de polimerización no se aglomeren se puede explicar como sigue:

Consideremos un monómero líquido insoluble en agua que al ser agregado al agua y sometido a agitación, se forman gotas suspendidas. Cuando la agitación es eliminada, el monómero y agua tienden a separarse y formar capas homogéneas. Pero esta coalescencia o separación no ocurre instantáneamente, debido a que existe una dinámica molecular entre las gotas durante un tiempo.

El hecho de mantener la forma esférica de las gotas formadas es el resultado de la tensión interfacial. Cuando ésta es baja, es más fácilmente que se deformen las perlas, más aún bajo la influencia del movimiento-dinámico a que está sometido. Por otro lado, cuando la tensión interfacial es alta, hay un incremento de la estabilidad de mantener las gotas con la forma esférica. Además de generar una reacción elástica en las superficies de las gotas en coaliciones sufridas hacen un efecto de rebote que evita la aglomeración. Otro aspecto importante de mencionar, es que en los procesos con baja tensión interfacial, las gotas formadas con el efecto de la agitación y temperatura aumenta la solubilidad del estireno o del monómero, formando perlas muy finas mismo efecto que se genera con exceso de surfactante, que por supuesto provoca emulsiones.

Cuando es usado un polímero orgánico como estabilizador de suspensión, a medida que avanza la polimerización, hace mejor su papel. Esto es debido a que hay un aumento de viscosidad originada por el incremento del polímero en la fase acuosa, es decir en la capa de agua existe perlas orgánicas formadas, que por el efecto de la viscosidad provoca una repulsión, de ahí la importancia que los polímeros orgánicos sean ligeramente solubles en agua pero completamente insolubles en la fase monomérica. Todo lo anterior tiene como resultado final una mayor resistencia a formar coalescencia lo cual es altamente positivo para el proceso de polimerización vía suspensión.

En el caso de los materiales inorgánicos usados como estabilizadores de suspensión, en forma de polvos finamente pulverizados, no hay ningún efecto de viscosidad. Sin embargo su acción está basada por un mecanismo similar. Los polvos en forma de talcos suspendidos en agua son mojados por la misma fase, generando una capa protectora en la superficie de las gotas o perlas de monómero formado de tal manera que cuando dos perlas se acercan una a otra su aglomeración es evitada por la capa protectora formada. Este experimento puede ser observado con claridad con la ayuda de un microscopio.

Es muy importante la relación entre el tamaño de la partícula formada y la cantidad de agente protector usado debido a que cuando las perlas generadas son muy pequeñas, existe una superficie a cubrir mayor que cuando las perlas son mayores, por ejemplo no es lo mismo cubrir gotas de 0.5 mm. a gotas de 0.05 mm.

Esto toma relevancia cuando las perlas son muy finas porque el agente de suspensión es insuficiente a cubrir la superficie de las gotas formadas, ocasionando la aglomeración de éstas. Uno de los errores comunes al tomar decisiones, son ocasionados porque se piensa que el contenido de agente protector es alto debido al tamaño de partícula final obtenido, siendo esto falso puesto que el tamaño grande es generado por aglomeración de perlas finas. De aquí que es recomendado hacer revisiones detalladas antes de modificarse los porcentajes de agentes de suspensión utilizados.

La adición de agentes tensoactivos a la fase acuosa tiene gran influencia con los agentes de suspensión en forma de polvos por el efecto en la reducción de tensión superficial; muy pequeñas adiciones de un agente de un tensoactivo (jabones iónicos por lo regular) forman una dispersión fina del polvo insoluble sin cambio significativo en la tensión superficial del agua.

Si estos agentes de superficie activa son usados en muy pequeñas concentraciones, éstos son absorbidos prácticamente sobre la superficie del polvo por lo que muy pocas moléculas de agente mojante estarán presentes en la fase acuosa.

Los estabilizadores de la suspensión llevan a cabo su función durante el curso de toda la polimerización. La fase más crítica de cada polimerización es cuando alcanzan una máxima viscosidad; en esta etapa las perlas no están todavía suficientemente solidificadas como para evitar la aglomeración. Sin embargo, esto no sucede por los grandes cambios de tensión interfacial que se producen entre las fases acuosa y orgánica. El monómero y el polímero poseen valores de tensión interfacial con una diferencia muy amplia, siempre y cuando el polímero sea insoluble en el monómero.

Una de las ventajas de uso de polvos insolubles en agua como estabilizadores de suspensión es la facilidad de separación de éstos, tanto del agua como del polímero por medios mecánicos como la centrifugación.

### Componente de la fase orgánica.

En la fase orgánica, por supuesto es predominantemente el monómero, siendo insoluble en agua; además del monómero en la fase orgánica existen plastificantes internos, iniciadores de polimerización y puede agregarse agentes de transferencia.

### Plastificantes Internos.

Los plastificantes internos, son importantes porque pueden alterar significativamente las propiedades finales del polímero. Este tipo de materiales normalmente son aceites minerales con un alto grado de refinación, los cuales son agregados desde el inicio de la polimerización, de tal manera que se distribuyen a lo largo de las cadenas del polímero, produciendo un cambio en las propiedades finales de éstas, sobre todo en la fluidez; que es elevada a medida que se adiciona más plastificante. Estas substancias son adicionadas cuando se intenta orientar el plástico hacia fines de inyección, proceso en el cual se requiere una fluidez alta, máxime cuando se desea obtener una pieza final grande o la forma del molde es con un diseño tal, que el polímero deba recorrer grandes distancias a través del mismo. Un aspecto importante que va a limitar el agregado de plastificante es que los polímeros son capaces de absorber un determinado porcentaje de plastificante ( para el caso del monómero de estireno es del 4 al 5% dependiendo de las propiedades del aceite a utilizar ). Ya que en caso de excederse la pieza final obtenida ya moldeada exsudará el producto, generando un mal aspecto aceitoso.

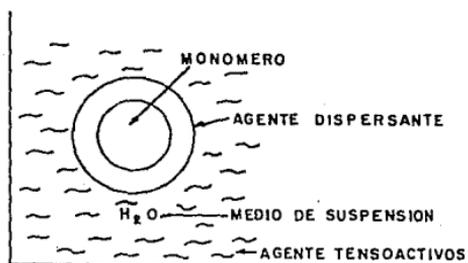
En la fig. 2.10. se esquematiza el efecto del plastificante.

FIGURA 2.10

POLIMERO SIN PLASTIFICANTE



POLIMERO CON PLASTIFICANTE



## 2.4. COPOLIMERIZACION.

### a) Descripción.

Cuando más de un monómero se polimerizan al mismo tiempo, puede resaltar una variedad de estructuras. El caso simple es el de dos monómeros A y B en una polimerización en cadena.

La copolimerización puede llevarse a cabo también entre un monómero y un polímero, el cual contenga enlaces insaturados, tal es el caso del STY-PBU: los polímeros resultantes con o sin plastificante, son transparentes y tienen una baja resistencia al impacto.

En el pasado para aumentar esta propiedad (resistencia al impacto) los fabricantes mezclaban hule copoliestireno, pero la compatibilidad entre éstos era pobre y las mejoras no eran óptimas. Hoy se utiliza el hule (polibutadieno) en solución dentro del monómero y antes de la polimerización. El polibutadieno es el polímero del butadieno que se puede polimerizar de modos diferentes, ya que tiene un doble enlace (como estireno)

Durante el paso de activación, los enlaces dobles del monómero o del polibutadieno pueden abrirse para formar radicales primarios de estireno (como en el caso del monómero puro) o del polibutadieno. De estos radicales se desprende una propagación de macroradicales de poliestireno libre y de poliestireno injertado al polibutadieno.

La terminación puede hacerse de diferentes modos:

- Para los macroradicales de poliestireno injertado (como para la polimerización del estireno puro):
  - Por combinación entre dos macroradicales.
  - Por terminación con un radical primario.
  - Por intercepción de un agente de terminación.
- Para los macroradicales de poliestireno injertado:
  - por recombinación con un macroradical de poliestireno libre (dando una cadena injertada de longitud  $2n$ ).
  - Por terminación con un radical primario o un agente de terminación (dando una cadena injertada de longitud  $n$ ).
  - Por recombinación con un macroradical injertado dando el primer paso de una reticulación entre las dos moléculas de polibutadieno.

Estas moléculas de poliestireno injertadas al polibutadieno son el medio de compatibilización entre el poliestireno cristal no injertado y el polibutadieno, dando un mejor coeficiente de utilización del hule para la mejora de la resistencia al impacto.

Al inicio de la polimerización hay pocas moléculas de poliestireno en solución dentro del monómero y muchas de polibutadieno libre o injertado con poliestireno en solución, también en el estireno.

Poco a poco estas moléculas de poliestireno en el estireno se agregan para formar islotes en un mar de polibutadieno nadando también en el estireno. Las macromoléculas de poliestireno injertadas en el polibutadieno constituyen la playa de islotes. Al progresar la polimerización el volumen de la fase de solución de poliestireno va aumentándose hasta que sea mayor que la fase en solución de polibutadieno. Entonces se forma una dispersión de solución de polibutadieno con pequeñas islas de poliestireno.

En este momento (llamado "inversión de fases" porque la fase dispersante se pone en fase dispersada) la agitación del medio conduce a la disminución del tamaño de los "lagos" de que ha hablado antes, hasta alcanzar un diámetro de 1 a 5 micrones.

Por fin, el poliestireno alto impacto se presenta como una dispersión de microperlas de polibutadieno reticulado (los "lagos" dispersados) que contienen submódulos de poliestireno cristal (con diámetro de 0,1 - 0,5 micrones) en una matriz de poliestireno cristal. La compatibilidad entre el poliestireno de la matriz y los submódulos, resulta de la presencia de poliestireno injertado en el polibutadieno.

Para un proceso de elaboración del poliestireno con hule, la resistencia al impacto aumenta con el contenido de hule.

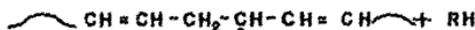
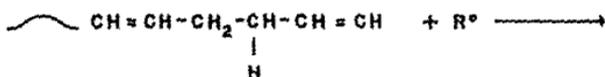
La fluidez disminuye un poco con el contenido de hule pero como en el caso del poliestireno cristal podemos aumentar la fluidez mezclando plastificantes en el monómero al arranque de la polimerización.

La resistencia a la temperatura disminuye con el contenido de hule y también como en el caso del poliestireno cristal, con el contenido de plastificante.

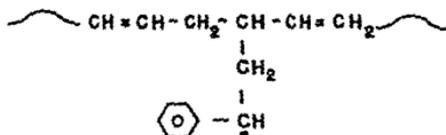
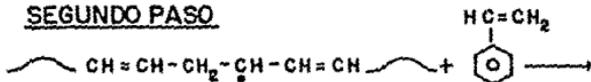
b) Mecanismo de reacción de la injercción.

La injercción del estireno dentro del polibutadieno-  
 ocurre por dos pasos de reacción (de acuerdo al ma-  
 nual de utilización del hule Taktene de Polysar -  
 1969) Un paso implica la remoción de un hidrógeno -  
 alílico de la cadena principal del polibutadieno; -  
 el segundo paso es una reacción de propagación nor-  
 mal del estireno, iniciada por el radical de la ca-  
 dena principal como se puede ver en el siguiente -  
 mecanismo:

PRIMER PASO



SEGUNDO PASO



El radical libre de la cadena principal es esta -  
 bilizado por los dobles enlaces adyacentes para for-  
 mar un radical libre alílico.

A partir de la formación del radical, la propaga -  
 ción y terminación será muy similar al propuesto -  
 en el mecanismo de polimerización del estireno en -  
 la sección 2.3.

- c) Proceso de copolimerización del estireno-polibutadieno.

en la actualidad existen dos procesos para este tipo de copolimerización, los cuales son:

- Proceso suspensión
- Proceso masa

En este caso solo se describirá el proceso suspensión.

A diferencia de la homopolimerización del estireno, en donde se tiene solamente un monómero y prácticamente la polimerización, se lleva a cabo en una etapa y en un solo reactor; la copolimerización del estireno-polibutadieno se complica a tres etapas principales y en dos reactores. Las etapas del proceso son:

- Disolución del polibutadieno en estireno
- Prepolimerización
- Polimerización en suspensión

#### Disolución.

La disolución es el proceso por el cual el polibutadieno es disuelto en estireno puro a temperaturas entre 20 y 70°C. Normalmente, se prefieren temperaturas cercanas a 20°C para obtener mejores propiedades del producto final.

De los parámetros más importantes en esta etapa, es el control de la concentración del hule, debido a que la viscosidad se incrementa exponencialmente con el contenido de hule. Esta viscosidad también varía grandemente con el tipo de hule empleado.

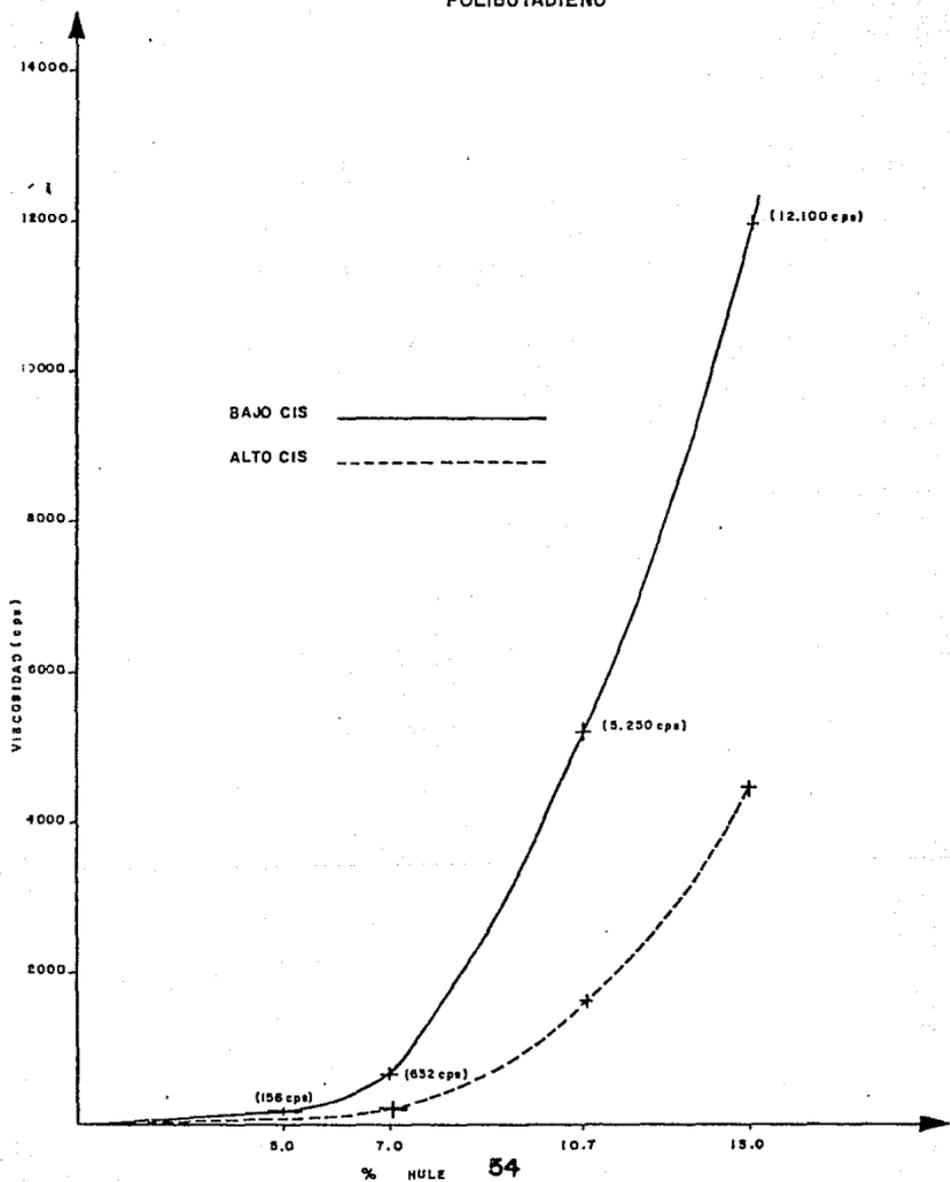
En la fig. 2.11. se puede observar las viscosidades de diferentes concentraciones de polibutadieno así como de diferentes tipos de hule.

Otro de los parámetros es la velocidad de corte del agitador y la potencia del mismo, la cual estará diseñada en base a la viscosidad máxima de trabajo.

Dichas disoluciones se pueden preparar desde 6% de hule hasta un 12 o 14%.

La seguridad toma un papel relevante en el diseño del sistema de extracción de vapores; si se trabaja en atmósfera abierta o durante el cortado de hule si se trabaja en atmósfera cerrada debido a la alta

FIG. 2.11 COMPORTAMIENTO DE VISCOSIDAD A 25°C  
POLIBUTADIENO



presión de vapor de la mezcla. En la tabla 2.7. se presentan los valores de la presión de vapor del estireno comparada con la del agua.

\* Tabla 2.7. de presión de vapor del estireno a diferentes temperaturas.

Temp. ( °C )	Presión de vapor ( mmHg )
20	4.8
22	5.4
24	6.2
26	7.0
28	7.5
30	8.5
32	9.5
34	10.6
36	11.9
38	13.3
40	14.9

Tabla de densidad de disolución STY-PBU TAKTENE 550 al 10.9% a diferentes temperaturas.

Temp. ( °C )	Densidad (gr/ml )
20	0.9311
25	0.9251
30	0.9199
35	0.9188
38	0.9178

A nivel industrial el proceso de disolución termina con un pulido o filtración de dos etapas en las cuales una es para eliminar los grumos no disueltos y otra es para eliminar partículas muy finas hasta de 50 micras, como son las geles o reticulaciones del hule.

#### Prepolimerización.

La prepolimerización es la parte del proceso que más nos va a reflejar las propiedades del polímero final.

La prepolimerización involucra la carga inicial de la mezcla de estireno/polibutadieno, los iniciadores de radicales libres, agentes de transferencia y plastificantes.

Una vez mezclado se calienta a temperaturas de 75 a 100°C, iniciando con ésto una polimerización

del monómero de estireno como homopolímero y a la vez otra más con una injercción como se describe en el punto a).

Al principio, la solución es completamente clara pero como va aumentando la conversión de la reacción se torna a opaca, así mismo, la viscosidad toma una trayectoria de ascenso hasta un máximo punto y posteriormente disminuye a valores similares o inferiores a la viscosidad inicial cuando ocurre la inversión de fases descrita en el punto de copolimerización.

La conversión en este punto es aproximadamente de 20 a 30%.

Los parámetros más importantes en esta etapa son:

- Agitación y tipo de corte del agitador.
- Temperatura de prepolimerización y velocidad de remoción del calor.
- Concentración de hule en el estireno
- Tipo y concentración de iniciador empleado
- Concentración del agente de transferencia

En la actualidad para el proceso suspensión se utilizan reactores encaquetados con un alto poder de remoción de calor y una gran capacidad de torque al manejar soluciones viscosas de hasta 12 000 centipoises y de aspas planas.

La velocidad es uno de las variables que más requieren atención en su influencia en la formación del tamaño de la partícula del hule y poliestireno injertado.

La temperatura va en función del tipo de iniciador empleado, debido a las diferencias de tiempo de vida media como se puede ver en la tabla 2.6 y a la capacidad de enfriamiento del reactor, ya que se generan altas exotermidades y la mezcla difícilmente transfiere el calor por la alta viscosidad. El desprendimiento del calor es de 160 kcal/mol. para la polimerización del estireno puro.

La concentración del hule es directamente proporcional al mejoramiento de las propiedades finales del copolímero resultante, pero durante la preparación de la disolución y durante la prepolimerización es bastante problemático subir arriba del 13% sobre todo en el proceso suspensión.

El tipo y concentración del iniciador son importantes en el tipo de aplicación y propiedades del plástico final, determinando también la temperatura de prepolimerización, la cual oscila de 70°C si se utiliza AlBN. y a 90°C si se trata peróxido de benzilo.

Los agentes de transferencia son de suma importancia en la regulación del peso molecular y los más comúnmente utilizados son los MERCAPTANOS pero se utilizan también una amplia gama de solventes como el metil estireno, divinil-benceno y tolueno. La concentración del agente de transferencia es inversamente proporcional al peso molecular resultante del polímero. el mecanismo se describió en la sección 2.3.

La determinación de la inversión de fases ha sido un problema no muy estudiado y que ha causado estragos tanto en calidad como en costos o producción de material subestandar. En la actualidad existen varios métodos para esta determinación como son:

- I. Por microscopio de contraste de fases.
- II. Por la prueba de METIL ETIL CETONA.
- III. Por la curva de viscosidades de la prepolimerización y
- IV. Por la curva de cantidad de torque del agitador y exotermidad de la reacción.

En el momento en que se determina la inversión de fases se enfría el reactor para detener la conversión y poner la fase orgánica en suspensión.

El paso posterior a la inversión de fases es la puesta en suspensión y terminación de la polimerización.

#### Polimerización en suspensión.

La etapa de polimerización en suspensión como fase final de la copolimerización del estireno-polibutadieno consiste básicamente como en el caso de la homopolimerización del estireno de:

- Agregar suficiente agua de acuerdo a la relación determinada (normalmente se trabaja a un 50% de agua y 50% de fase orgánica en peso, para facilitar la estabilización de la suspensión.
- Agregar los agentes de suspensión como en el caso descrito para la polimerización del estireno puro.
- Agregar los iniciadores para la continuación de la terminación de la polimerización.

Después de poner en suspensión la reacción se lleva

a cabo a diferentes temperaturas dependiendo del tipo de iniciador utilizado y su respectivo tiempo de vida media.

Para el caso de este trabajo se utilizaron peróxido de benzoilo combinado con DBPIC y la temperatura de polimerización fue de 114° y 125°C respectivamente.

En la figura 2.12 se muestra el diagrama de flujo de la polimerización del estireno y en la figura 2.13 se muestra el diagrama de flujo de la copolimerización del estireno-polibutadieno.

Fig. 2.12. Homopolimerización.

- R) Reactor con chaqueta de recirculación de agua de enfriamiento.
- L) Tanque de almacenamiento y lavado de polímero.
- D) Decantador centrífugo separador de polímero-agua.
- S) Secador del lecho fluidizado.
- A) Silo de almacenamiento de polímero seco.

Fig. 2.13. Copolimerización.

- M) Mezclador de estireno-polibutadieno (disolvente).
- R) Reactor enchaquetado.
- L) Tanque lavador.
- D) Decantador centrífugo.
- S) Secador.
- A) Silo de almacenamiento de copolímero seco.

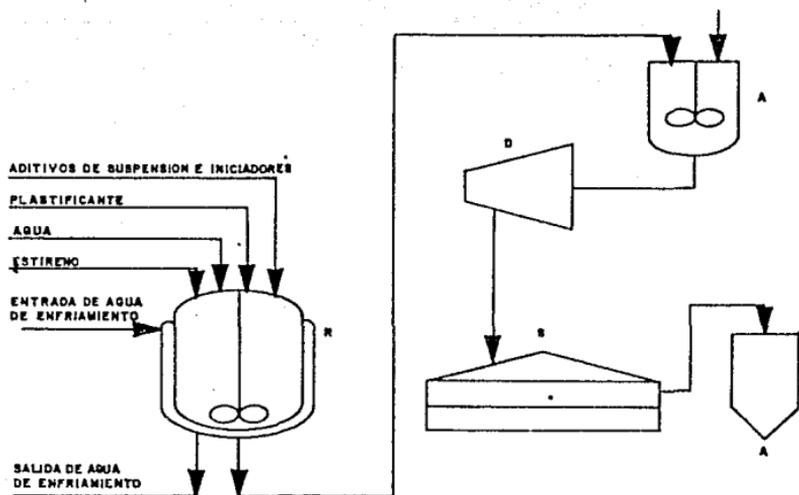


FIG. 2.12 HOMOPOLIMERO PROCESO SUSPENSION

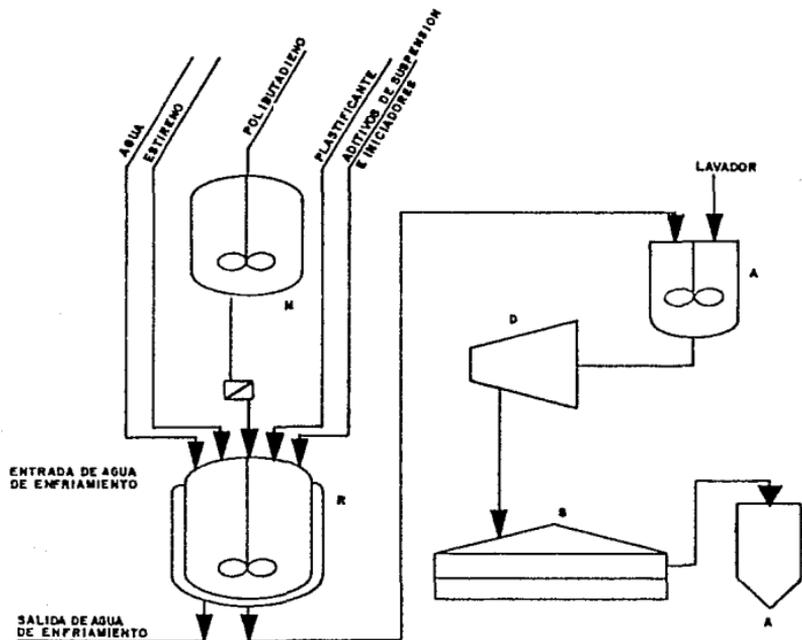


FIG. 2.13 COPOLIMERO PROCESO SUSPENSION

## 2.5. PROPIEDADES DE LOS PLASTICOS.

Como se recordará los polímeros de estireno son agru - pados dentro de los termoplásticos. Las propiedades de - los materiales plásticos pueden clasificarse como se - indica a continuación:

	Mecánicas
	Físicas
Propiedades	Térmicas
	Eléctricas
	Ópticas
	Químicas

Debido a su importancia en el presente trabajo se haré - énfasis en las propiedades mecánicas, pues son estas - las básicas con las cuales es seleccionado un polímero - además, las propiedades mecánicas son las que sufren - cambios significativos al variar la microestructura del polímero. Sin embargo, se tocarán las otras propiedades arriba mencionadas.

Existen en el mundo instituciones o asociaciones que - regulan la forma de medir las propiedades y unifican - los métodos de prueba, a lo cual se llama normaliza - ción. La principal institución que regula las normas de medición y que incluye 89 países es la ISO. (Internatio - nal Standarization Organization).

Los institutos más importantes que regula la ISO. son:

ASTM (American Society for testing and Materials  
Sociedad Americana para pruebas y materiales).  
DIN (Instituto Alemán para Normalización)  
ANSI (Instituto Americano para Estándares Nacionales)

Por otra parte existen otros institutos que regulan - propiedades muy específicas, como son el grado de flama - bilidad y la inocuidad del material al estar en contac - to con alimentos; éstos son:

UL Underwriters Laboratory (Laboratorios de Seguri - dad)  
FDA Foods and Drugs Association (Asociación de Alimen - tos y Drogas).

### a) Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas de cada polímero son - las que determinan sus diferentes usos o aplicacio - nes. Las específicas de los poliestirenos se ven - afectadas fundamentalmente por las siguientes varia - bles:

Contenido de aceite mineral  
Contenido y tipo de polibutadieno  
Distribución y peso molecular  
Estructura molecular

El manejar adecuadamente cada una de estas determinan - las propiedades de los diferentes tipos de poliestire - nos que existen en el mercado y por supuesto sus aplica - ciones:

Las propiedades mecánicas más importantes son:

Propiedades elásticas (ASTM D638, ISO 537 y DIN 53455).

#### Resistencia a la tensión.

Esta propiedad es muy importante porque determina la - resistencia de un material al ser estirado en el momen - to de producirse la fractura, es decir, es la fuerza - por unidad área necesaria para, romper el material.

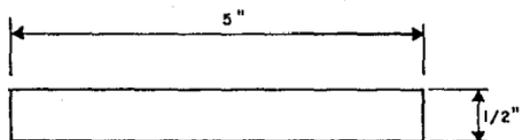
#### Elongación.

Es la capacidad de deformación que presenta un mate - rial al ser estirado. Se mide en % .  
Módulo de elasticidad.- Es la relación entre la fuerza - ejercida al estirarse un cuerpo y la deformación que - sufre éste. Se mide en unidades de fuerza por unidades - de área- Este parámetro es importante para aplicaciones donde se requiera conocer la resistencia de un material antes de perder sus propiedades elásticas, es decir, - cuando aún conserva las propiedades de un resorte.  
En la fig. 2.14. se presentan los especimen utilizados para estas determinaciones.

La forma en como hacer la prueba es sujetando el espe - cimen tipo probeta teniendo fijo del extremo A y movi - ble del lado B. El equipo de pruebas es por medio de - una máquina Universal Instron. fig. 2.15., las curvas ca - racterísticas, se muestran en la fig. 2.16. y 2.17.

#### Resistencia a la flexión.

(ASTM D-790, ISO 178 y DIN 53452).- Este tipo de prue - ba mide lo contrario a las propiedades elásticas, es - decir, la prueba se realiza como se muestra en la fig.- 2.18. hasta la fractura del material cuando se trate -- de plásticos rígidos y para el caso de flexibles, el - punto final de la prueba se determina cuando el especim - en alcanza una deformación del 5%.



ESPESOR = 1/8 TERMOPLÁSTICOS  
= 1/4 TERMOFIJOS

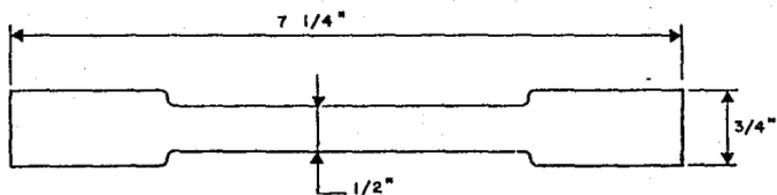


FIG. 2.14

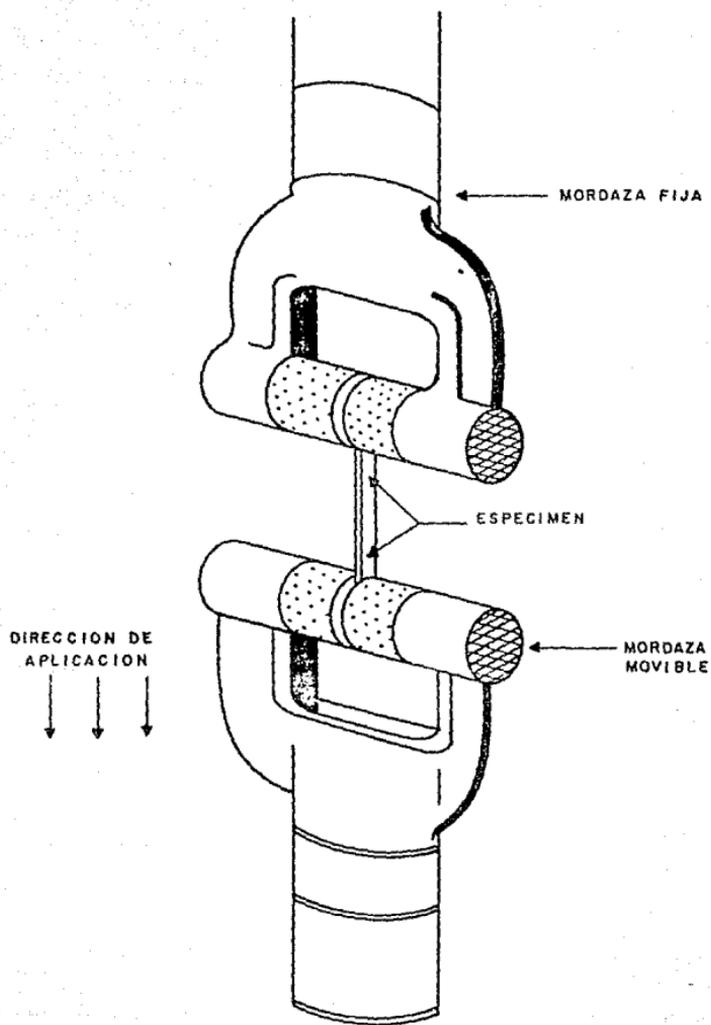


FIG. 2.15

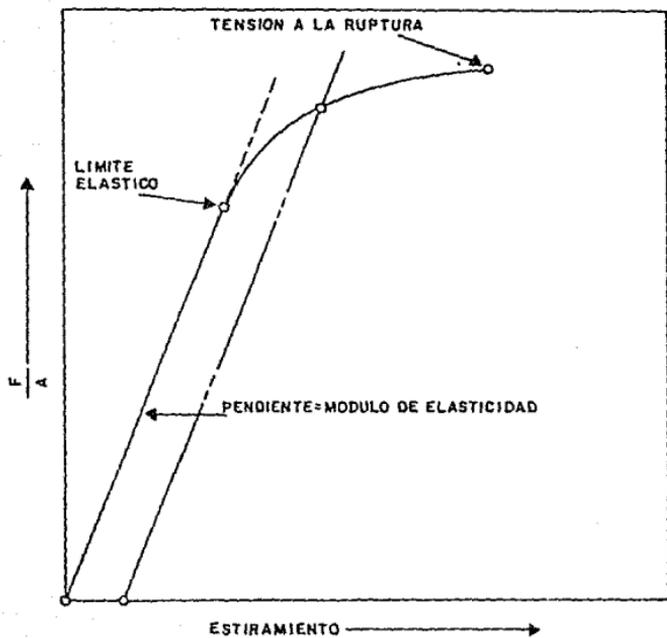
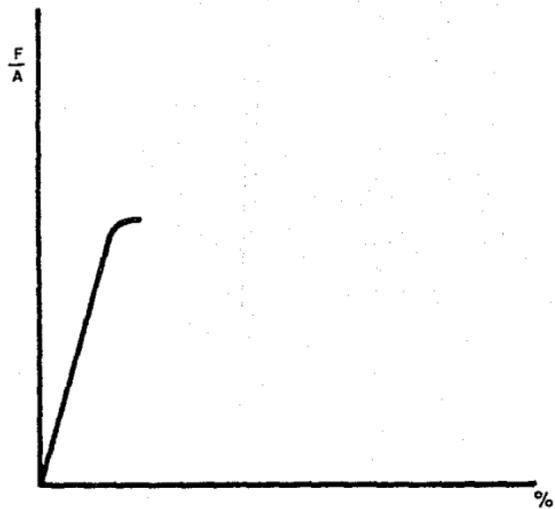


FIG. 2.16

DURO Y QUEBRADIZO



SUAVE Y ELONGABLE

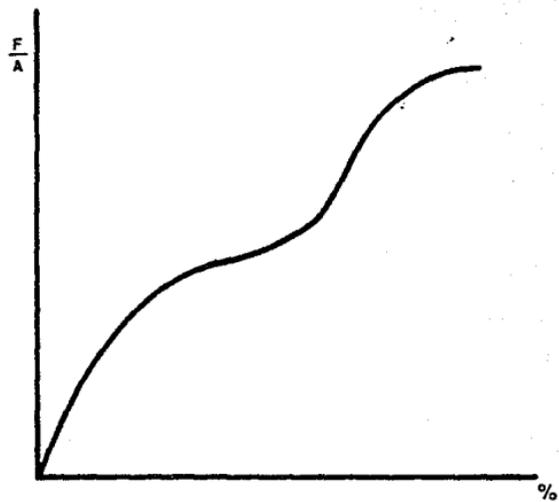


FIG. 2.17

### Resistencia al impacto.

Esta prueba indica la energía necesaria para propagar - una fractura por medio de un espécimen con muesca. Sus unidades son: (  $\frac{\text{kq-cm}}{\text{cm}}$  ) ó (  $\frac{\text{libra - pie}}{\text{pulg.}}$  )

Existen varias formas de medir el impacto, sin embargo, las más importantes son:

- 1) IZOD (ASTM D 256A)
- 2) CHARPY (ASTM D 256B)  
(DIN 53453 )

La diferencia entre uno y otro consiste en la forma en como golpear a la probeta, en el caso del tipo IZOD es por un extremo y el otro por el centro.

En la fig. 2.19 se ilustra el espécimen y forma de hacer la prueba. en la fig. 2.20.

Cabe aclarar que la determinación de impacto es indicativo para materiales con resistencia al impacto, pues depende directamente del contenido de hule como se ilustra en la fig. 2.21.

### Dureza.

Es la oposición o facilidad de un material para ser rayado y al igual que la determinación de impacto existen dos tipos.

- 1) ROCKWELL . (ASTM D 785; ISO 2038)
- 2) SHORE (ASTM D 2240; ISO 868)

En la dureza ROCKWELL se hace la prueba mediante la caída de esferas de acero que son clasificadas como R, L, M, E, K, siendo la más suave la R y la más dura la K, cada unidad significará que la esfera penetró 0.002 mm en el material de prueba.

La dureza SHORE es realizada con un cono que se impacta en el material y que se presenta en durezas A y D; siendo la A para elásticos y la D para termoplásticos.

### b) Propiedades físicas.

Dentro de las propiedades físicas más importantes de los plásticos se tiene:

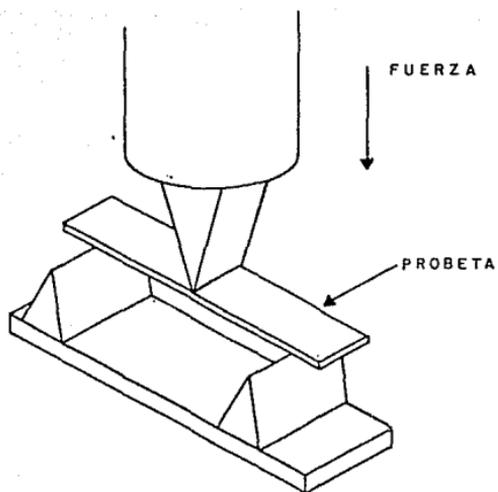
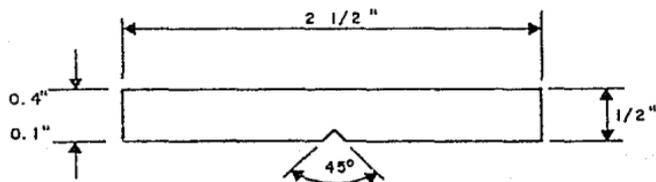


FIG. 2.18



ESPESOR  $\frac{1}{8}$ "  
 $\frac{1}{2}$ "

FIG. 2.19

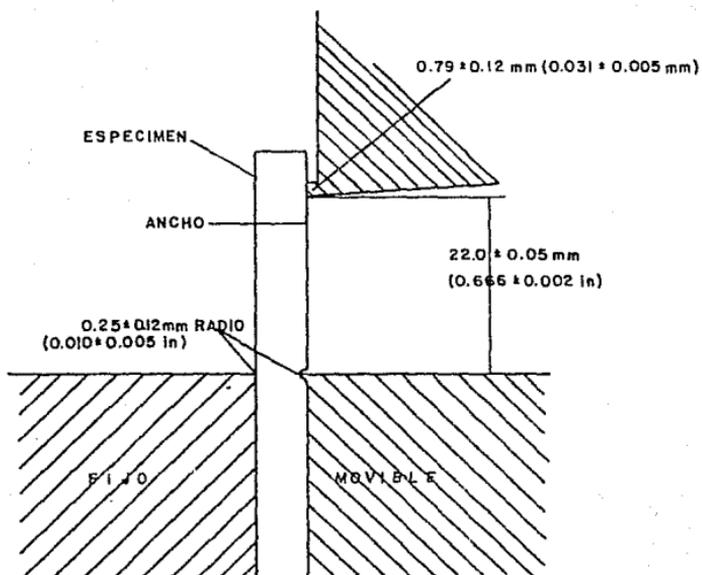
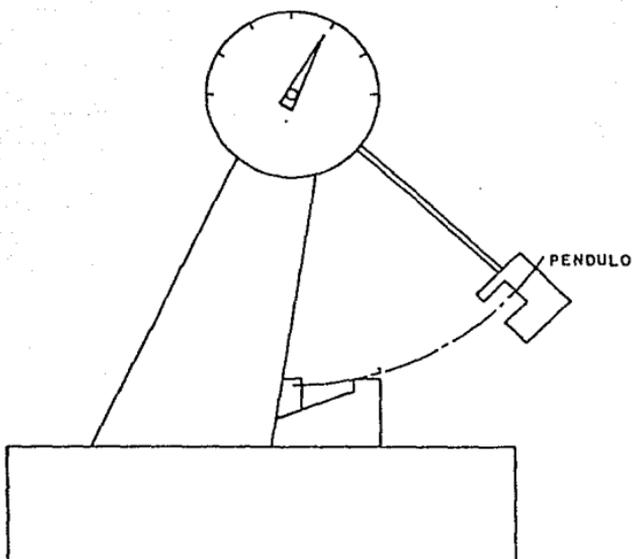


FIG. 2.20 68

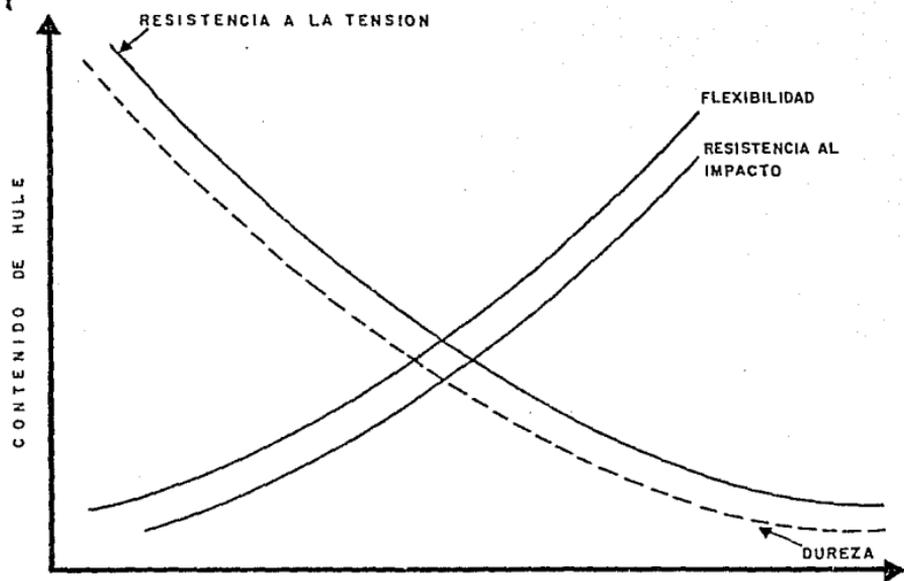


FIG. 2.21

Densidad (ASTM 792, ISO R 1183, DIN 53490).

La densidad es definida como el peso de material contenido en una unidad de volumen. Su importancia-práctica es conocer cuanto material se va a necesitar para obtener determinadas piezas.

Indice de fluidez (ASTM 1238, ISO 1133, DIN 53725)

Esta propiedad es una de las más importantes para poliestireno, puesto que dependiendo de ésta es la orientación de su aplicación, de tal modo que poliestirenos con fluidez baja son orientados hacia procesos de extrusión, en donde valores bajos facilitan la obtención de láminas con uniformidad de espesor, además que la lámina no se cuelga a la salida del dado del extrusor. Por otro lado, fluidez alta facilita enormemente el proceso de moldeo.

El índice de fluidez se ve afectado en el proceso de fabricación de poliestireno de acuerdo a la siguiente relación.

- 90% por medio de plastificantes internos, (aceites-minerales)
- 10% Variación de peso molecular

El índice de fluidez es definido como la cantidad del material que fluye a través de un orificio de 9 mm. y que es calentado y, por medio de una fuerza de un pistón es forzado a salir por un ducto final. Las unidades son gr/10 min.

Las condiciones para poliestirenos son:

Temp. cilindro = 200°C  
Carga = 5 kgs.

El equipo utilizado es un plastómetro

Absorción de agua.

Es el agua que absorbe un material durante 24 horas a 23°C (ASTM 550, ISO 62).

Permeabilidad.

Es la facilidad con que un gas se difunde a través de un material en condiciones normales.  
Existen dos tipos:

Gases (ASTM 1434, ISO 2556)

Vapor de agua (ASTM E 96, ISO 1195).

Esta propiedad es importante porque definirá si - el material es capaz de ser utilizado en empaque - de alimentos.

c) Propiedades Térmicas.

Este tipo de propiedades definen la limitante de - los plásticos al ser sometidos a temperaturas, entre las más importantes tenemos:

Temperatura Vicat. (ASTM-1525, ISO 306).- Es la - temperatura de ablandamiento de un plástico, pero - sin esfuerzos mecánicos.

Se coloca una aguja de punta plana sobre el mate - rial en un baño de aceite con elevación de tempera - tura constante. En el momento que la aguja penetra 1 mm. se define como temperatura de ablandamiento - vicat.

Temperatura de deflexión bajo carga (ASTM D 648, - ISO 1210).- Esta temperatura de deformación de un - plástico sujeto a un esfuerzo continuo.

Flamabilidad.- Es la rapidez con que se consume - un material bajo la acción del fuego, de acuerdo - a los siguientes niveles.

- V - 0 Antes de 10 seg. el material se apaga y no gotea
- V - 1 Después de 10 seg. y antes de 30 seg. el - material se apaga y no hay goteo.
- V - 2 Antes de 30 seg. el material se apaga y - hay goteo que puede incendiarse.

d) Propiedades Ópticas (ASTM D 1003).

En las propiedades ópticas, la más importante es - la transmitancia que es el porcentaje de luz que - deja pasar un material a través de él, su unidad - es el valor HAZE.

e) Propiedades Eléctricas.

Las más importantes son:

- . Resistencia eléctrica (ASTM D 257) Es la opo - sición que presenta un material a conducir la - corriente eléctrica. Define materiales que pue - den utilizarse como aislantes eléctricos.
- . Factor de disipación.- Es el porcentaje de vol - taje que es eliminado como calor. Define mate -

riales que pueden utilizarse como aislantes -  
eléctricos sin causar efectos de calentamiento.

f) Propiedades de resistencia Química (ASTM 543).

Aquí básicamente se controla la resistencia química del material y la facilidad para que puedan ser atacados por productos químicos en períodos de tiempo. En este tipo de prueba deben hacerse ensayos, dependiendo de la aplicación final del plástico para conocer sus alcances y limitaciones.

C A P Í T U L O   I I I

PARTE EXPERIMENTAL

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1. DESCRIPCION DEL EXPERIMENTO.

##### a) Sistema empleado.

Para poder llevar a cabo la realización de este -  
trabajo se utilizó un reactor tipo batch de 22.71 -  
litros (6 galones) enchaquetado con un sistema duplex  
para recircular aceite caliente por un lado y agua -  
fresca por otro, de sello hermético y agitado por un -  
motor neumático de velocidad controlada por aire -  
comprimido, monitoreándose la presión utilizada para -  
posteriormente relacionarla con la viscosidad de la -  
mezcla de polimerización durante la reacción.  
La curva de viscosidad y presión fue calibrada en una  
operación con un viscosímetro Brookfield. El reactor -  
está equipado con una descarga inferior, con una válvula  
de bola de 25.4 mm. para facilitar la toma - - -  
de las muestras durante la reacción.

##### b) Materia Prima.

Las materias primas empleadas fueron:

P.B.U. Polibutadieno  
S.T.Y. Estireno  
A.P.V. Alcohol polivinílico (agentes de suspensión)  
de 88% de hidrólisis  
P.B.O. Iniciador peróxido de benzoilo  
DBPIC Iniciador terminal  
IRGANOX 1076 Antioxidante de los dobles enlaces -  
T.D.D.M. Terdodecil mercaptano.

Los P.B.U. (s) utilizados fueron grados comercia -  
les como se puede ver en la tabla 3.1.

M U E S T R A	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	COMPOSICION		
			CIS	TRANS	VINIL
Taktene 1202	114,600	375,000	1	98	1
Bayer 529	110,000	235,000	40	50	10

##### c) Condiciones de reacción.

El polibutadieno fue primeramente disuelto en estire -  
no a temperatura ambiente y a la concentración indica -  
da.

El tiempo de disolución se tomó experimentalmente -  
hasta que no se presentaran partículas de hule mayo -  
res de 72 micras checadas por filtración en una malla  
325.

Después que la disolución estuvo lista, se agregó el iniciador y el agente de transferencia; se excluyó el aire del volumen libre del reactor con nitrógeno, se cerró y arrancó el agitador, calentándose a 85°C, manteniéndose así hasta la inversión de fases (parte final de la prepolimerización).

Inmediatamente después, se agregaron los agentes de suspensión (agua y APV), iniciador de alta temperatura (DBPIC) y antioxidante (IRGANOX) para continuar con los calentamientos a las dos mesetas de calentamiento (114°C para polimerizar y 125°C para agotar totalmente el estireno).

El tiempo de reacción varió ligeramente con los demás parámetros de los experimentos

ETAPA	TIEMPO (Hrs.)
Prepolimerización	7:00 - 7:30
Polimerización	6:00
Tiempo total	13:00 - 13:30

La presión de trabajo fué la generada por la presión de vapor interna, ya que el reactor se cerró a temperatura ambiente.

La determinación de la inversión de fases se efectuó por los métodos de:

- Metil-etil cetona
- Seguimiento por la cantidad de torque del agitador referido a la presión necesaria de aire del agitador.

### 3.2 DISEÑO DEL EXPERIMENTO.

Como fué mencionado en el capítulo 2, el producto final consiste de una fase continua de poliestireno y una discontinua de polibutadieno, generalmente en forma de esferitas y con oclusiones de poliestireno. Es bien conocido que para un sistema HIPS, las propiedades físico-mecánicas dependen de la morfología y distribución del tamaño de la partícula del hule, la cuál puede ser controlada y -

ajustada por las características moleculares de los componentes del polímero, como pueden ser el peso molecular del poliestireno y polibutadieno, o por el proceso de polimerización en el cual la detección de la inversión de fases toma un papel importante.

Tomando en cuenta lo anterior se estudió la influencia de los parámetros de reacción en la prepolimerización y la morfología del producto final, variando los siguientes parámetros:

- Concentración del iniciador de la prepolimerización
- Concentración de un agente de transferencia
- Concentración del polibutadieno (PBU)
- Características moleculares de PBU
- Velocidad de agitación

La experimentación consistió en realizar una prueba de referencia partiendo de la base de una formulación de un poliestireno injertado comercial, la cual se presenta en la tabla 3.2. y 3.3., y a partir de ahí se realizaron dos experimentos por cada variable arriba mencionada como se puede ver en la tabla 3.4.

En el anexo I se presentan los cálculos de la formulación base.

TABLA 3.2. Formulación de referencia de la etapa de prepolimerización:

Materia prima	Conc. & Peso	Cantidad Kgr.
Estireno	90.750	7.6757
Polibutadieno	9.000	0.7612
Iniciador PBO	0.100	0.0085
Agente de transferencia (TDDM)	0.150	0.0127
Total de la mezcla	100.000	8.4581
Temperatura		85°C
Velocidad de agitación		383 RPM

TABLA 3.3. Formulación de referencia de la etapa de polimerización:

Materia Prima	Conc. % Peso	Cantidad Kgr.
Mezcla de prepolimerización	50.000	8.4581
Agua	49.600	8.3903
Agente de suspensión	0.100	0.0169
Iniciador (DBPIC)	0.200	0.0338
Irganox 1076	0.100	0.0169
Total de la mezcla	100.000	16.9162
Temp. de polimerización		114°C
Temp. de agotamiento		125°C
Velocidad de agitación		460 RPM

T A B L A 3.4.  
RESUMEN DEL DISEÑO DEL EXPERIMENTO

EXPERIMENTO	EFECTO DEL TIPO DE P. B. U.	EFECTO DE LA CONC. - DEL P.B.U.	EFECTO DE LA CONC. - DEL INICIADOR	EFECTO DE LA CONC. DEL A. DE T.	EFECTO DE LA AGITACION
1	<u>Bajo cis</u>	9.00%	0.100%	0.150%	383 RPM.
2	<u>Alto cis</u>	9.00%	0.100%	0.150%	383 RPM.
3	Bajo cis	<u>7.13%</u>	0.100%	0.150%	383 RPM.
4	Bajo cis	<u>8.05%</u>	0.100%	0.150%	383 RPM.
5	Bajo cis	<u>10.07%</u>	0.100%	0.150%	383 RPM.
6	Bajo cis	9.08%	<u>0.115%</u>	0.150%	383 RPM.
7	Bajo cis	9.00%	<u>0.130%</u>	0.150%	383 RPM.
8	Bajo cis	9.00%	0.100%	<u>0.195%</u>	383 RPM.
9	Bajo cis	9.00%	0.100%	<u>0.240%</u>	383 RPM.
10	Bajo cis	9.00%	0.100%	0.150%	<u>400 RPM.</u>
11	Bajo cis	9.00%	0.100%	0.150%	<u>460 RPM.</u>

### 3.3. TECNICAS DE CARACTERIZACION.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los copolímeros injertados estireno-polibutadieno están constituidos por dos fases:

La fase elastomérica está constituida por el polibutadieno, poliestireno injertado y poliestireno ocluido.

La fase poliestirénica que está constituida por homopolímero del estireno.

De características de ambas fases dependen las propiedades físico-mecánicas del copolímero.

La fase poliestirénica imparte al polímero las propiedades plásticas tales como dureza, resistencia a la tensión y flexión, y la fase elastomérica es la responsable de impartir las propiedades elásticas como son:-

- Alta resistencia al impacto.
- Alta elongación.

Un poliestireno impacto (HIPS) debe tener como características primordiales una buena resistencia al impacto y una alta elongación, por lo que se hace importante conocer ampliamente la microestructura de la fase elastomérica.

Para estudiar ambas fases se han desarrollado varios métodos de caracterización como son:

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- a) Determinación del tamaño de partícula de hule
  - b) Determinación de la concentración de hule en el copolímero
  - c) Diferenciación del tipo de hule en un copolímero.
  - d) Determinación de insolubles totales dentro del copolímero (contenido de gel).
  - e) Determinación del grado de injerción.
  - f) Determinación del entrecruzamiento (índice de hinchamiento).
  - g) Determinación del contenido de aceite mineral.
  - h) Cálculo del peso molecular  $\bar{M}_w$ .
  - i) Identificación de la inversión de fases por la prueba de metil-etil-cetona.
  - j) Identificación de la inversión de fases por el torque del agitador.
- a) Determinación del tamaño de partícula de hule.

#### Descripción general:

Normalmente las técnicas más usuales y exactas son la microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Como se recordará, como parte del objetivo de este trabajo era la determinación del tamaño de partícula usando un microscopio de contraste de fases, con la ayuda de una cámara fotográfica con capacidad de amplificación.

Para la determinación del tamaño de partícula se utilizo la técnica de HANNAH and BOND (1), en la cual la matriz poliestirénica es disuelta en un cinamaldehído en suficiente cantidad para formar una solución muy viscosa, siendo esta examinada y fotografiada en un microscopio de contraste de fases a una amplificación de 1000 con un micrómetro integrado para leer directamente el diámetro de la partícula del hule.

#### Aparatos y Reactivos.

Microscopio de fases con cámara fotográfica con capacidad de 1000 aumentos y equipado con micrómetro -  
Porta objetos (75 x 25 mm.)  
Cubierta para objetos (18 x 18 mm.)  
Cinamaldehído (grado reactivo)

(1) Hannah, R. E. and Bond, R. H. J. Applied Polymer Science 13, 1969 337.

- Procedimiento.

El Presente es válido para copolímeros injertados - de estireno-polibutadieno (perlas, película, piezas moldeadas etc.)

Preparación de la muestra.

Se coloca una pequeña porción de muestra en un porta-objetos con depresión. Posteriormente se le agrega el cinamaldehído solo en la cantidad suficiente para formar una solución viscosa.

Con la ayuda de una parrilla, calentar rápidamente - agitando la mezcla hasta una temperatura de 93-110°C, teniendo cuidado de no sobrecalentar la muestra. Es - necesario mantener la mezcla viscosa para superar el movimiento Browniano (2).

Una vez disuelto el polímero se coloca una pequeña - cantidad de la muestra sobre un porta-objetos plano - aprisionándola con un cubre-objetos para formar una - muy delgada película.

Una vez preparada de esta forma la muestra, se le coloca una pequeña cantidad de aceite de inmersión sobre el cubre-objetos se coloca en la platina del microscopio y se enfoca con el ocular adecuado hasta - observar claramente las partículas de hule. Posteriormente se toman las fotografías necesarias evitando - el mínimo movimiento.

Para la estimación del tamaño de partícula, se hace - por medio de un micrómetro de precisión con la ayuda de una lupa tomando los diámetros de las partículas - en milímetros. Normalmente el tamaño de partículas se reporta en micras. Para ello se multiplica el diámetro en milímetros determinado en la fotografía por el factor de:

$$\frac{1000}{\text{tamaño de amplificación}}$$

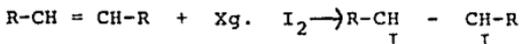
- (2) El movimiento Browniano, es cuando se tiene una - agitación continua de partículas en una solución - coloidal, y es causado por un impacto desbalanceado de moléculas circunvecinas del medio. Este movimiento es observado por un microscopio.

b) Determinación de la concentración de hule.

Descripción general:

El método utilizado para la determinación del contenido de hule de copolímero estireno polibutadieno, - consiste en la medición del grado de insaturación de los dobles enlaces del PBU, por medio del valor de -

iodo utilizando método de WIJS, que corresponde al número de gramos de iodo que reaccionan con 100 gramos de compuesto, con una corrida previa de testigo. De acuerdo a la siguiente reacción química.



#### Procedimiento.

Se pesan 0.2 gr. de muestra y se disuelven en un solvente como tetracloruro de carbono con un volumen de 20-50 ml. Una vez disuelto se agregan 25 ml. de solución de WIJS (mezcla de monocloruro de iodo, y ácido acético) se dejan reposar en la oscuridad de 2 - 8 horas. Posteriormente se agregan 10 ml. de solución acuosa de ioduro de potasio al 20%. El exceso de iodo es titulado como tiosulfato de sodio O.I.N.

$$\% \text{ polibutadieno} = \frac{2.7}{W} (VI - VO) N - \frac{\% MR \times W}{5.2}$$

MR= % Monómero Residual

VI= Vol. blanco

W= Peso de la muestra

VO= Vol. consumido

#### c) Determinación del tipo de hule.

##### Descripción general.

El tipo de hule es identificado por espectroscopia infrarroja. Normalmente, hay dos tipos de hule usados comercialmente como ya fue descrito en la sección de polibutadieno, el alto cis con mayor de 95% de esta configuración y el mediano cis conteniendo 35% de esa estructura 55% trans. y 10% de isómeros de 1,2 vinilo. La técnica recomendada es la del tipo de película.

#### d) Determinación de insolubles totales.

##### Descripción general.

Cuando se habla de insolubles totales se esta refiriendo a la fase elastomérica en la cual se puede referir a una serie de términos muy importantes que son los responsables en gran parte de las propiedades finales de un copolímero. A continuación se da una definición de los parámetros que intervienen en esta fase:

Insolubles totales.- Es el porcentaje de insolubles-totales en una resina de estireno-polibutadieno.

Poliestireno insoluble.- Es el porcentaje de poliestireno insoluble en base a la resina total (poliestireno injertado y ocluido).

Porcentaje de injercción.- Es la relación de poliestireno insoluble/poliestireno total.

Índice de injercción.- Es la relación de poliestireno insoluble con respecto al hule.

Índice de hinchamiento.- Es la relación de gel húmedo entre gel seco de poliestireno insoluble y nos da el grado de entrecruzamiento del copolímero.

La determinación de todas estas propiedades está basada en pruebas de solubilidad, es decir, la fase elastomérica es insoluble en tolueno, en cambio la fase poliestirénica es totalmente soluble.

Cuando se tiene la separación de las fases, estas son centrifugadas para obtener la materia insoluble, a ésta se le adiciona nuevamente tolueno para que el gel se hinche y posteriormente se elimina el exceso de disolvente. La relación gel húmedo-gel seco es definido como el índice de hinchamiento.

#### Aparatos y Equipos.

Centrífuga (con capacidad de 6000 RPM)  
Parrilla magnética  
Tubos de centrífuga  
Tolueno grado reactivo  
Material básico de laboratorio

#### Procedimiento.

Previamente poner a peso constante un tubo de centrífuga, anotando el peso como  $W_1$ .  
Pesar exactamente 1.0 grs.  $\pm$  0.0001 grs. de muestra en un tubo de centrífuga ( $W_2$ ), agregar 10 ml. de tolueno y dispersar el polímero mediante agitación magnética. Extraer la barra magnética, lavando ésta con 5 ml. de disolvente, de igual manera lavar las paredes del tubo con otro tanto de tolueno.  
Tapar los tubos y meterlos a la centrífuga teniendo cuidado de equilibrar los pesos con disolvente. Centrifugar durante 1.0 hora a 4000 RPM. Una vez transcurrido, decantar con mucho cuidado el disolvente y repetir la operación por 15 minutos para separar totalmente el disolvente.

Colocar los tubos en una estufa a 60°C, enfriar y -  
pesar, anotando el peso como  $W_3$ .

Adicionar al tubo que contiene el gel seco 20 ml. de  
tolueno y dejar reposar de 8.0 a 12.0 horas, para -  
que el gel absorba el tolueno y se hinche, centrifu-  
gar por 30 minutos y remover el tolueno sobrante.  
Pesar el gel húmedo, anotando el peso como  $W_4$ .

#### Cálculos.

$$\% \text{ de insolubles totales} = \frac{W_3 - W_1}{W_2} \times 100$$

$$\text{Indice de hinchamiento} = \frac{W_4 - W_1}{W_3 - W_1}$$

Con la concentración de polibutadieno en la muestra-  
se determinan las demás propiedades.

$\%$  de poliestireno insoluble =  $\%$  insol. -  $\%$  de hule

$$\% \text{ de injercción} = \frac{\% \text{ de poliestireno insoluble}}{100 - \% \text{ hule}}$$

$$\text{Indice de injercción} = \frac{\text{Poliestireno insoluble}}{\% \text{ hule}}$$

#### e) Determinación del contenido de aceite mineral.

##### Descripción general.

Como el aceite mineral se encuentra absorbido en la  
matriz poliestirénica, ésta es disuelta en un disol-  
vente como el tetracloruro de carbono, se separan -  
las fases por decantación y filtrado o en su caso -  
con la ayuda de una centrífuga con un posterior agre-  
gado de metanol seco, se precipita el poliestireno -  
para después separar el solvente por diferencia de -  
pesos del poliestireno final menos el poliestireno -  
inicial.

#### f) Determinación del peso molecular.

##### Descripción general.

Para de determinación de pesos moleculares, existen-  
varias técnicas de caracterización, entre las más -  
importantes se tiene osmometría, dispersión luminosa  
y cromatografía de permeación en gel.

Una alternativa práctica que da una idea del peso molecular es la de viscosidad intrínseca la cual requiere un mínimo de instrumentación y es la que se hace mención en este trabajo.

El equipo necesario para hacer mediciones de viscosidad es:

\* Viscosímetro ubbelohde

Baño de temperatura constante con control de temperatura 0.1°C.

Cronómetro de precisión.

\* Pueden ser utilizados viscosímetros similares, pero se prefiere de este tipo por tener un brazo adyacente el cual da tiempos de flujo independientes del volumen del líquido en el bulbo receptor.

El fundamento de las determinaciones de viscosidad, es la característica de una solución polimérica, referida a su alta viscosidad. Cuando una pequeña cantidad de polímero es agregado a un solvente determinado, el tipo de viscosidad que relaciona a pesos moleculares, es la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ . Sin embargo, para llegar a la viscosidad intrínseca se debe hacer el siguiente razonamiento.

La relación de viscosidad de una solución polimérica respecto al solvente es denominada viscosidad relativa y es definida como:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0$$

$$\text{Viscosidad específica} (\eta_{esp}) = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

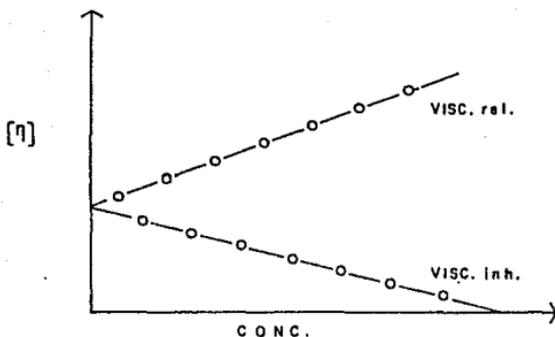
$$\text{Viscosidad reducida} (\eta_{red}) = \frac{\text{viscosidad específica}}{\text{conc. de la solución}}$$

$$\text{Viscosidad inherente} (\eta_{inh}) = \ln \eta_{rel} / \text{conc.}$$

$$\text{Viscosidad intrínseca} [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{esp.} / \text{conc.})$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \ln (\eta_{rel} / \text{conc.})$$

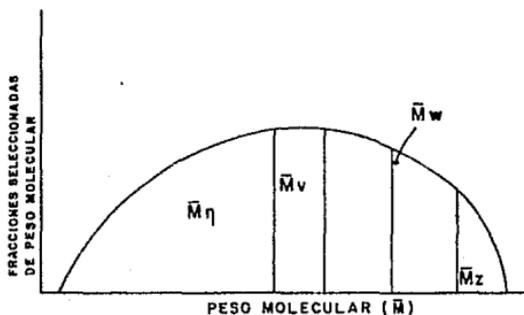
De tal manera que para llegar a la viscosidad intrínseca de una solución, ésta será obtenida haciendo una serie de mediciones de viscosidad relativa e inherente que al graficarse se obtenga la viscosidad intrínseca como se observa en la fig. 3.1.



Staudinger demostró que la viscosidad intrínseca - de una solución polimérica se puede relacionar con - el peso molecular promedio de un polímero  $M$  de acuerdo a la ecuación de Mark - Houwink.

$$[\eta] = K M^a$$

Siendo  $K$  una constante característica del polímero - y el solvente y la exponencial  $a$ , es función de la - forma en como esté enrollado el polímero en la solución. Este valor mide la interacción del polímero - y solvente, cuyos valores oscilan entre 1.8 - 2.0 - para polímeros rígidos, con cadenas completamente - extendidas en el solvente y valores de 0 son para - esferas. Cuando el valor es 1.0, la ecuación de - Mark Houwink se comporta igual a la ecuación de viscosidad de Staudinger, obteniéndose valores de peso molecular de  $\bar{M}_w$  en lugar de  $\bar{M}_v$  como se muestra en la fig. 3.2.



Sin embargo, el valor de  $a$ , más común para soluciones poliméricas es de 0.5 a 0.8; y  $K$  tiene valores de rango de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  ml. / gr.

El método de determinación para pesos moleculares por viscosidad intrínseca, es un método relativo y por lo tanto se requiere del apoyo de un método absoluto como lo es el de dispersión luminosa u osmometría.

Experimentalmente se debe hacer la medición de la viscosidad intrínseca a muestras de diferente peso molecular siendo estas posteriormente chequeadas por un método absoluto. La ecuación de Mark - Houwink puede ser expresado en términos logarítmicos como:

$$\log [\eta] = a \log M + \log K$$

Que es la ecuación de una recta.

$$Y = mx + b$$

Donde  $a$ , es la pendiente y  $k$  la intersección a la ordenada.

Finalmente se pueden obtener valores de peso molecular por viscosidad intrínseca a otras muestras utilizando las mismas condiciones donde se obtuvieron  $a$  y  $K$ .

Por último es importante recordar que para muestras de copolímeros estireno-polibutadieno el presente método es válido, pero previa separación de la fase elastomérica en la forma descrita ya anteriormente.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSION.

El producto resultante de cada experimento fue poliestireno - injertado en forma de esferas suspendidas en agua, al cual - fue necesario eliminársela por filtración y posteriormente se cado, hasta alcanzar una humedad máxima de 0.1%.

El copolímero en forma de esferas o perlas fue el que se utilizó para el estudio de propiedades mecánicas y morfología.

Cabe aclarar que para el moldeo de los especímenes necesarios para el chequeo de propiedades mecánicas, fue utilizada una - máquina de inyección como se ilustró en la fig. 1.2.

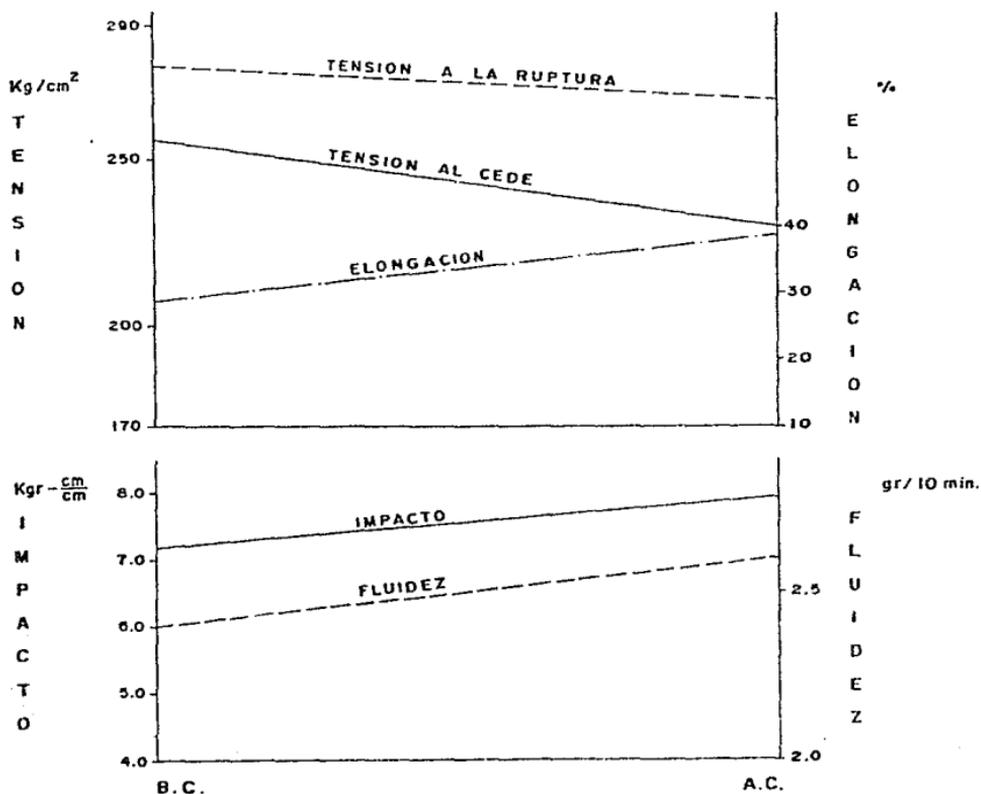
El resumen de los resultados de los 11 experimentos que se - diseñaron en la tabla 3.4. se ilustran separadamente como se describe a continuación:

VARIABLE MANEJADA	TABLA
EFECTO DEL TIPO DE P.B.U.	4.1.
EFECTO DE LA CONC. DE P.B.U.	4.2.
EFECTO DE LA CONC. DE INICIADOR	4.3.
EFECTO DE LA CONC. DE AGENTE DE TRANSF.	4.4.
EFECTO DE LA VARIACION DE AGITACION	4.5.

Nota.- Las Gráficas son comparativas y las líneas de unión indican los valores de la propiedad

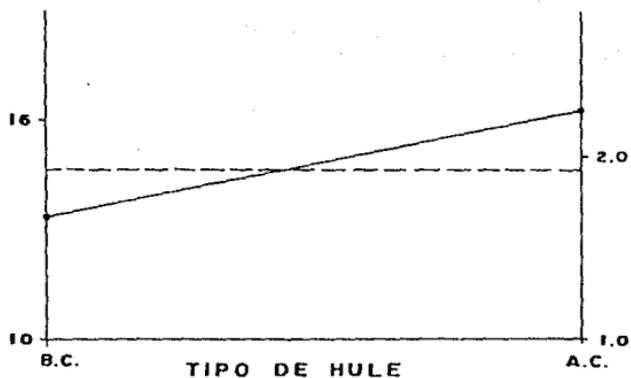
TABLA 4.1 EFECTO DEL TIPO DE HULE EN PROPIEDADES MECANICAS Y LA MICROESTRUCTURA.

EXP.	TIPO HULE	MELT INDEX	TENSION.		IMPACTO	% ELONG.	TEMP. VICAT	% INJERCION	INDICE INJERCION	INDICE HINCHAM.	TAMAÑO PART.
			CEDE	RUP.							
1	BAJO CIS	2.4	256	278	7.2	29	103	18.58	1.9	13.32	2.17
2	ALTO CIS	2.6	230	268	7.9	38	103	18.78	1.9	16.09	1.99



TIPO DE HULE 88

I  
N  
D  
I  
N  
C  
H  
A  
M  
I  
E  
N  
T  
O



— IND. HINCHAMIENTO

- - - IND. INJERCION

I  
N  
D  
I  
N  
J  
E  
R  
C  
I  
O  
N

T  
A  
M  
A  
Ñ  
O  
D  
E  
P  
A  
R  
T  
I  
C  
U  
L  
A

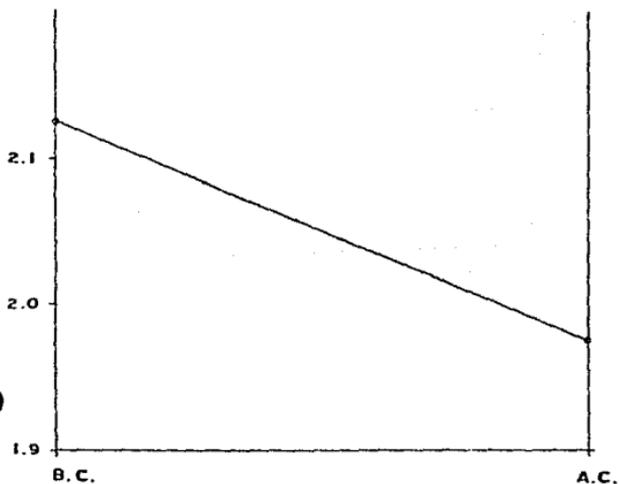
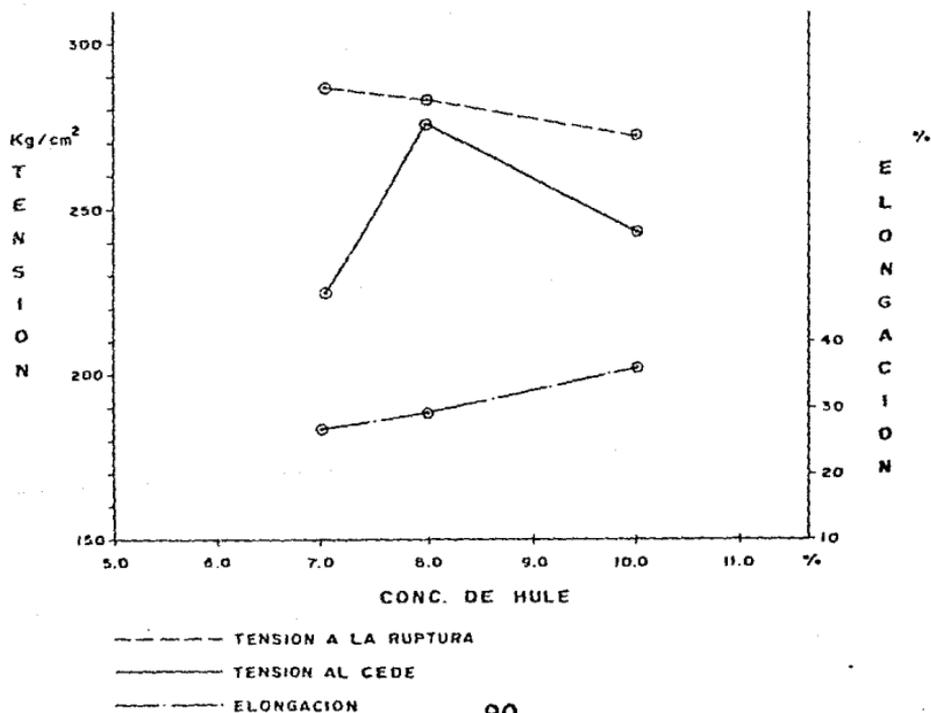


TABLA 4.2 EFECTO DE LA CONC. DEL P.B.U. CON LAS PROPIEDADES FISICOMECAICAS Y LA MICROESTRUCTURA.

EXP.	%CONC. HULE	MELT INDEX	TENSION		IMPACTO	% ELONG.	TEMP. VICAT	% INJERCION	INDICE INJERCION	INDICE HINCHAM	TAMAÑO PART.
			CEDE	RUP.							
5	7.13	2.4	224	286	4.3	27	105	22.28	2.98	15.16	10.5
4	8.05	3.0	275	283	7.4	28	105	15.95	1.82	15.16	1.7
3	10.07	2.5	243	272	8.0	36	102	18.88	1.68	16.19	1.5



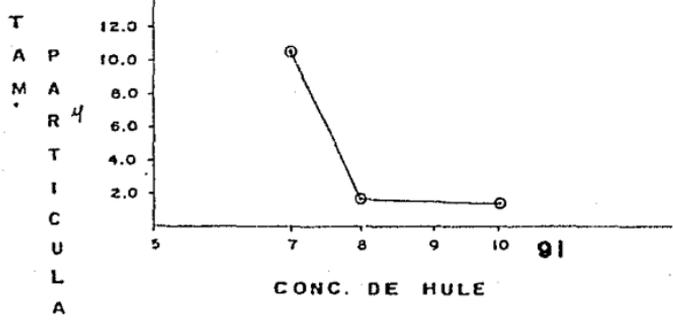
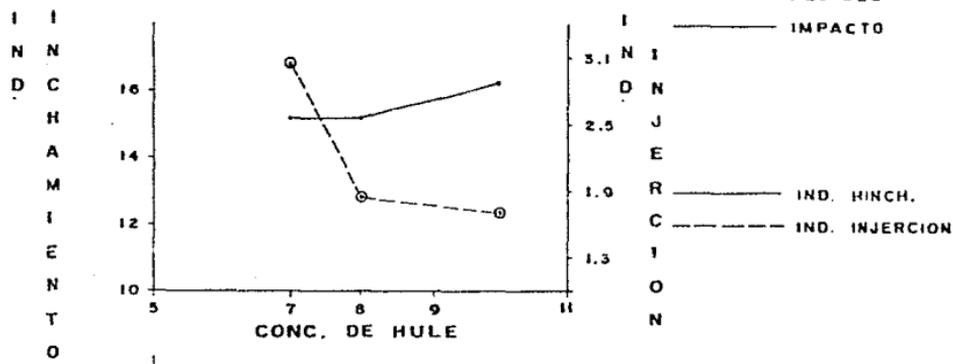
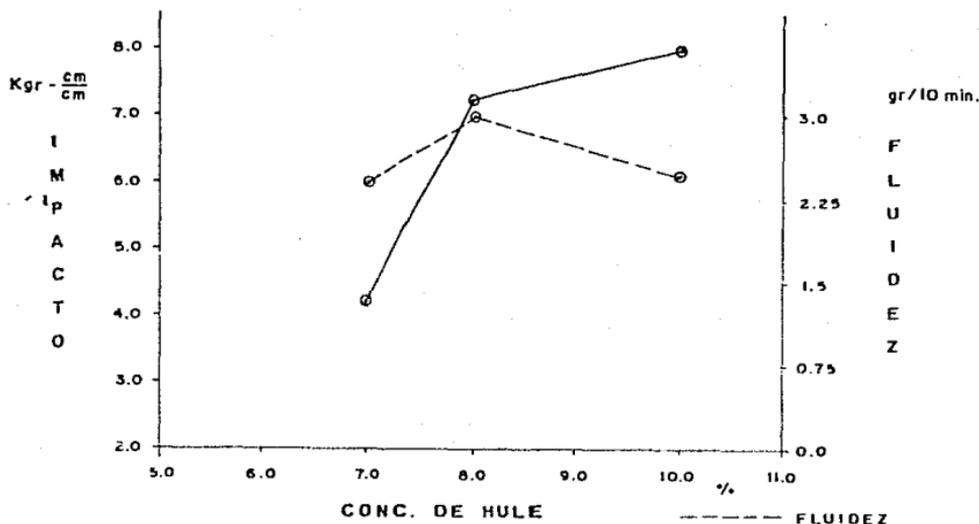
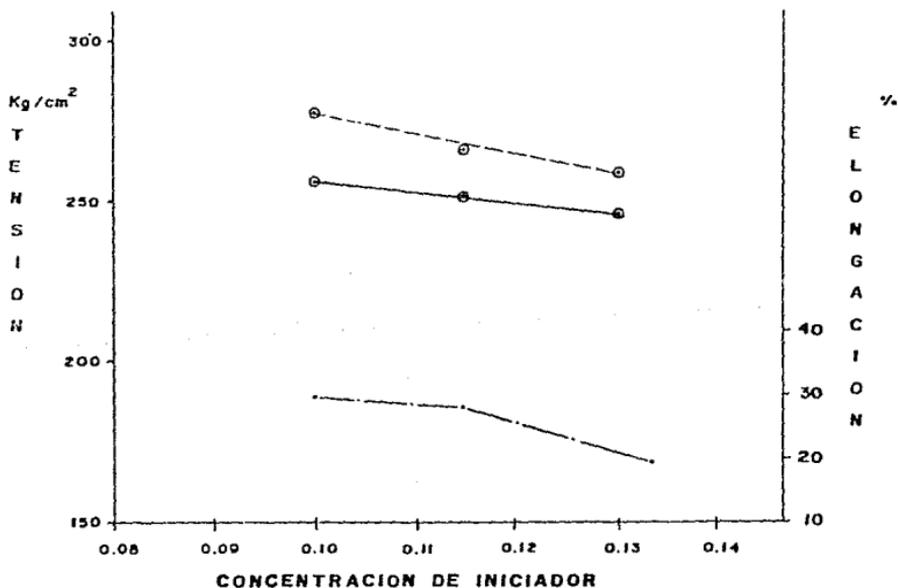


TABLA 4.3 EFECTO DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL INICIADOR EN LAS PROPIEDADES FISICOMECANICAS Y LA MICROESTRUCTURA

EXP.	CONC. INICIADOR	MELT INDEX	TENSION		IMPACTO	% ELONG.	TEMP. VICAT	% INJERCIÓN	INDICE INJERCIÓN	INDICE HINCHAM	TAMAÑO PART.
			CEDE	RUP.							
1	0.10	2.4	256	278	7.2	29	103	18.58	1.9	13.32	2.17
6	0.115	2.8	252	266	7.2	28	103	19.32	1.83	14.12	2.22
7	0.13	3.1	246	259	8.5	19	103	17.19	1.75	14.95	2.24



——— TENSION AL CEDE  
 - - - - TENSION A LA RUPTURA  
 - · - · ELONGACION

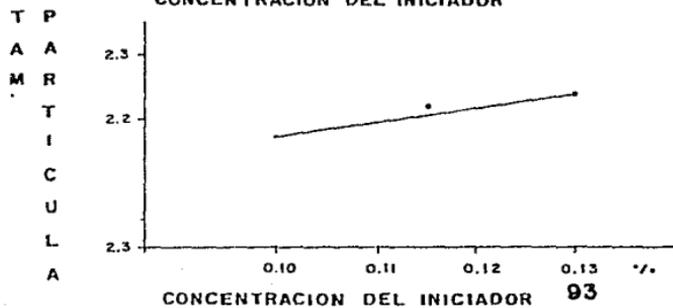
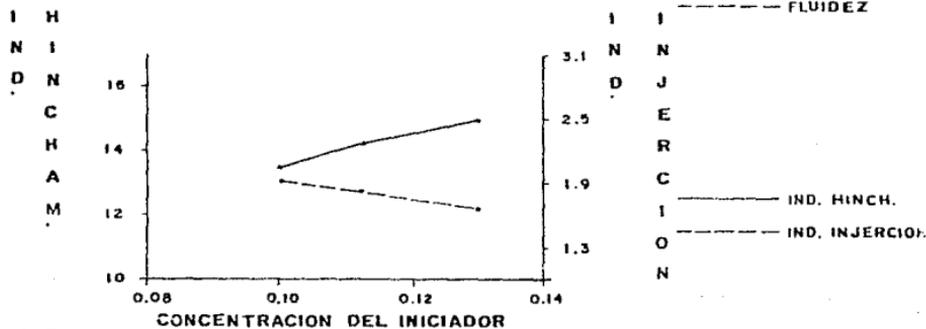
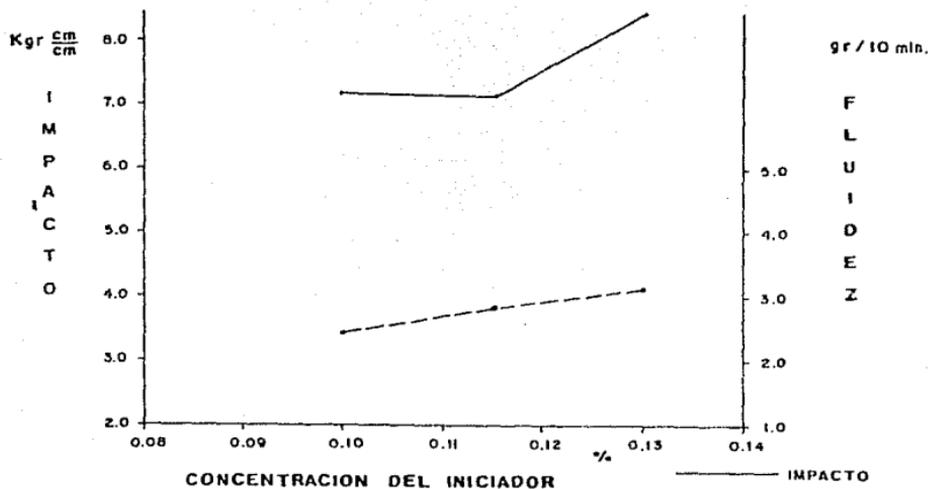
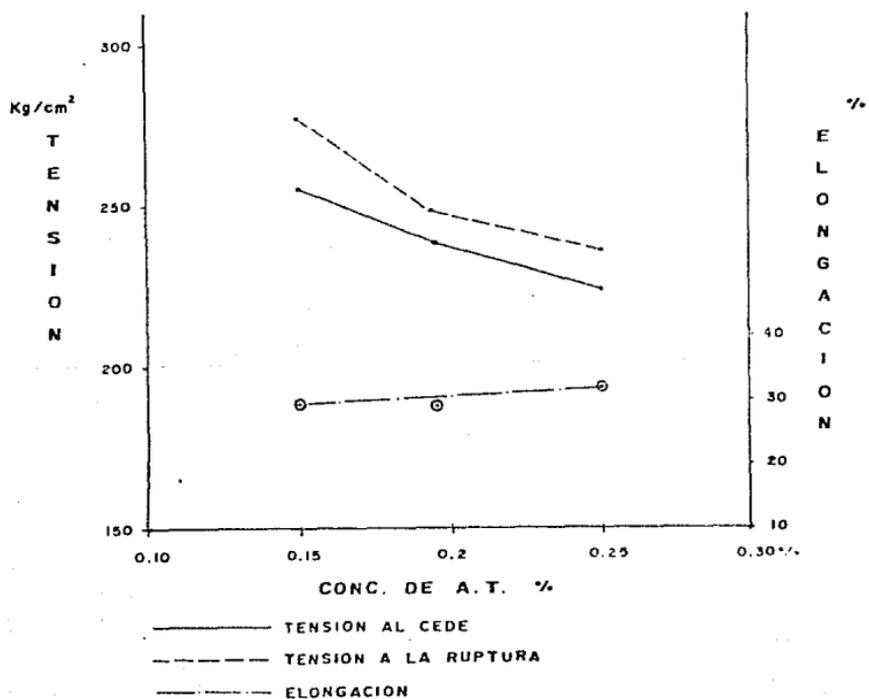


TABLA 4.4 EFECTO DE LA VARIACION DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA EN LAS PROPIEDADES FISICOMECAICAS Y LA MICROESTRUCTURA.

EXP.	CONC. A.T.	MELT INDEX	TENSION		IMPACTO	% ELONG.	TEMP. VICAT	% INJERCIÓN	INDICE INJERCIÓN	INDICE HINCHAM.	TAMAÑO PART.
			CEDE	RUP.							
1	0.15	2.4	256	278	7.2	29	103	18.58	1.90	13.32	2.17
8	0.195	4.3	240	249	7.4	29	102	17.59	1.78	13.69	2.25
9	0.24	8.6	224	237	7.8	32	96	14.89	1.72	13.96	2.42



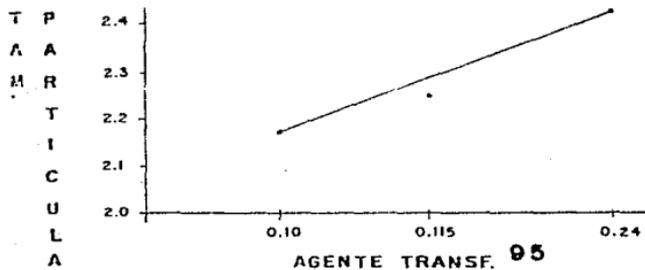
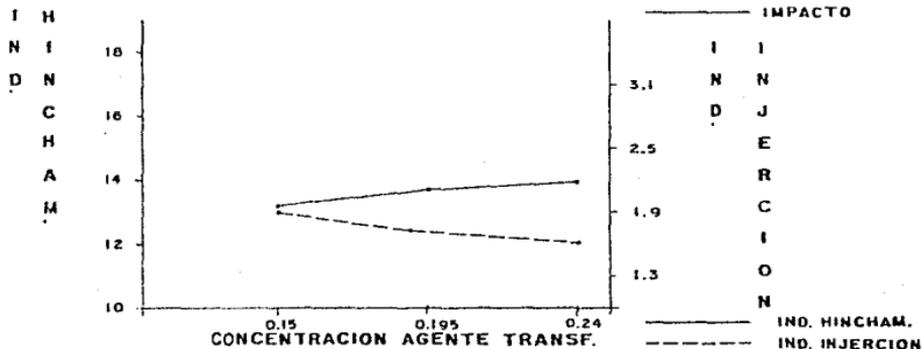
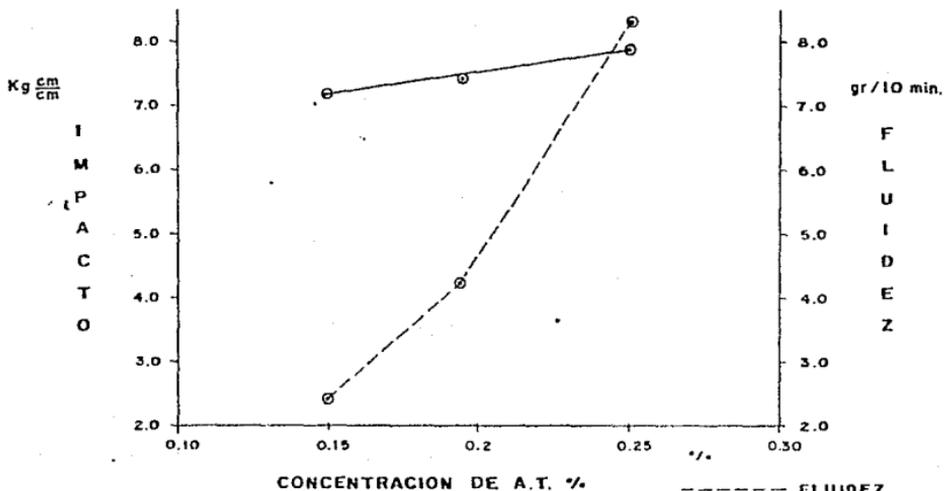
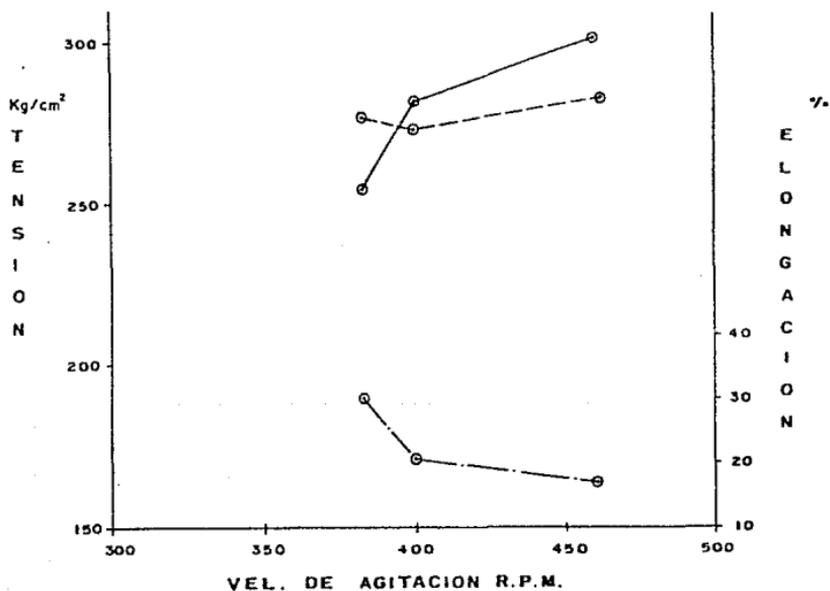
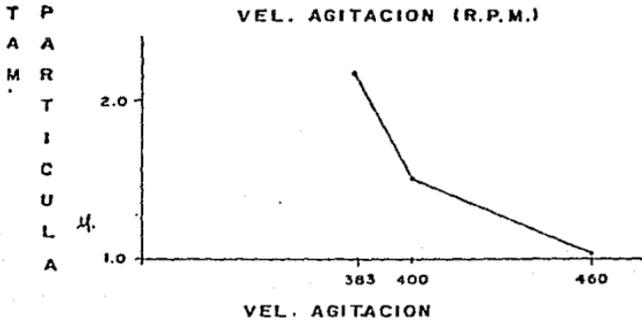
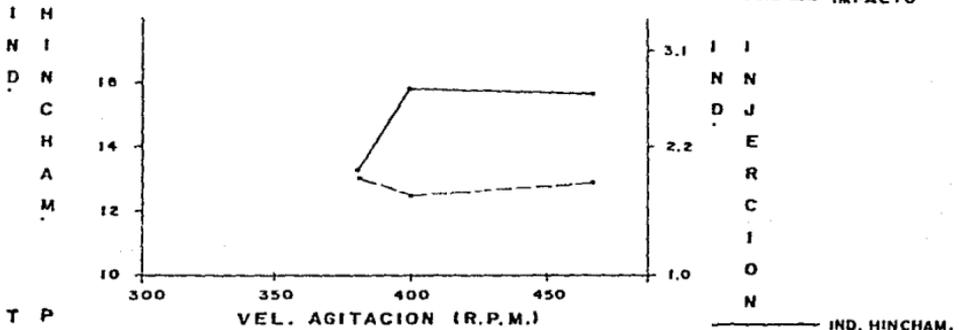
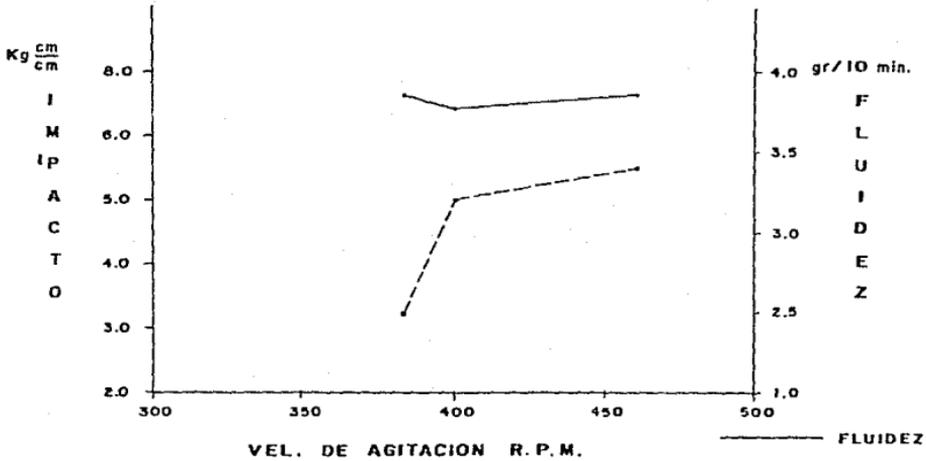


TABLA 4.5 EFECTO DE LA VARIACION DE LA VELOCIDAD DE AGITACION -  
SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOMECANICAS Y LA MICROESTRUCTURA.

EXP.	VEL. AGIT.	MELT INDEX	TENSION		IMPACTO	% ELONG.	TEMP. VICAT	% INJERCIÓN	INDICE INJERCIÓN	INDICE HINCHAM.	TAMAÑO PART.
			CEDE	RUP.							
I	383	2.4	256	278	7.2	29	103	16.58	1.90	13.32	2.17
10	400	3.2	282	273	6.9	21	103	16.98	1.74	15.84	1.5
11	460	3.4	301	283	7.2	17	102	17.37	1.79	15.63	1.02



——— TENSION AL CEDE  
 - - - - TENSION A LA RUPTURA  
 - - - - ELONGACION



## DISCUSION DE RESULTADOS.

### a) Efecto del tipo de hule.

De acuerdo a los resultados de la tabla 4.1. se puede -  
decir lo siguiente:

La configuración estereoisomérica del polibutadieno es -  
determinante en las propiedades físico-mecánicas y en la  
microestructura de los poliestirenos impacto.

La tensión tanto al cede como de ruptura es mayor en el -  
poliestireno elaborado con hule de bajo cis, debido a que  
el orden espacial de las moléculas es más regular origi-  
nando que las cadenas poliméricas sean más lineales y por  
lo tanto el material sea más rígido. Mientras que los ma-  
teriales con alto cis al ser más elásticos poseen menor -  
tensión debido a que son altamente ramificados. Por esto-  
mismo, presentan mayor esfuerzo al impacto.

Los materiales con hule de bajo cis son menos fluidos -  
por ser de mayor peso molecular debido a que las cadenas  
poliméricas son más largas. Los de alto cis por las cade-  
nas cortas de las ramificaciones son de menor peso molecu-  
lar y por lo tanto más fluidos.

En cuanto a la microestructura, se nota que el índice de  
hinchamiento es menor en el bajo cis y mayor en el alto-  
cis, lo cual se debe a que las cadenas lineales del bajo-  
cis favorecen el entrecruzamiento; mientras que en el al-  
to cis, las ramificaciones lo impiden. El índice de injer-  
ción no se ve afectado.

El tamaño de partícula tiende a ser mayor en el de bajo -  
cis por la naturaleza de su esteroestructura y por su ma-  
yor peso molecular.

El aspecto de los materiales elaborados con bajo cis son  
más blancos, brillantes y tersos en el superficie.

### b) Variación de la concentración del polibutadieno (tabla - 4.2.)

Al variar la concentración se obtuvo lo siguiente:

Existe una disminución de la resistencia a la tensión -  
a la ruptura lo cual se entiende porque al incrementar -  
el contenido de hule, el polímero final pierde rigidez.

Por el contrario, la tensión al cede tiende a aumentar -  
lo que es indicativo que el polímero resiste una mayor -  
fuerza a perder sus propiedades elásticas.

Como consecuencia de lo anterior, la elongación se ve mejorada notablemente.

Las propiedades térmicas disminuyen debido a que se reduce la fase poliestirénica, que es la responsable de estas características.

Respecto a la morfología; el tamaño de partícula del hule tiende a disminuir marcadamente con el incremento de la concentración del hule; ésto se debe principalmente a que el esfuerzo de corte hacia la partícula de hule es menor por estar dispersa dentro de mayor cantidad de fase continua (estireno - poliestireno).

El índice de injercción se ve también grandemente disminuido conforme la concentración de hule se incrementa relacionándose directamente al tamaño de partícula (menor tamaño, menor índice de injercción).

El índice de hinchamiento varía inversamente al índice de injercción y al tamaño de partícula y ésto se debe a que al tener menor cantidad de poliestireno injertado, es más difícil lograr un mejor entrecruzamiento.

c) Efecto de la concentración del iniciador (tabla 4.3.)

Al aumentar la concentración del indicador, la tensión al cede y a la ruptura disminuye, debido a que el peso molecular es más bajo. De igual forma la elongación es menor, lo cual se debe a que la injercción también disminuye cuando el iniciador se incrementa. Por el contrario, la resistencia al impacto tiende a aumentar, debido a que el tamaño de partícula también aumenta y éstas son los sitios en donde se absorbe mayor energía cuando existe una fuerza externa.

El índice de fluidez muestra una tendencia a aumentar debido a la disminución del peso molecular.

El grado de injercción disminuye, contrario a lo mencionado en la literatura. El único factor que pudo haber influido son las condiciones en que se efectuó la inversión de fases, que es determinante para el grado de injercción y el tamaño de partícula.

Con respecto al índice de hinchamiento, tiende a aumentar o sea existe un menor entrecruzamiento, lo cual depende de la temperatura a la que se efectúa la polimerización en una conversión del 80% o mayor, pues lógicamente a mayor concentración del iniciador, debe haber menor índice de hinchamiento (mayor entrecruzamiento)

El tamaño de la partícula de hule aumenta con el incremento del iniciador, lo cual si está de acuerdo con la literatura.

d) Efecto de la concentración del agente de transferencia - (tabla 4.4.).

Con el aumento del agente de transferencia se observa una marcada disminución tanto de la tensión al cede como a la ruptura, lo cual se debe a la disminución del peso molecular, que es ratificado con el incremento de fluidez.

Por otra parte el tamaño de partícula del hule, incrementa a medida que aumenta el agente de transferencia que repercute en una mayor resistencia al impacto.

La elongación no se ve afectada fuertemente como lo menciona la literatura (Journal Applied Polymer Science Vol. 16 1972) y se puede explicar que ésto es debido a que el índice de injercción disminuyó y a que se tuvo un valor bajo y constante de índice de hinchamiento, es decir, una partícula muy entrecruzada.

Otra propiedad que se vió afectada fue la resistencia térmica la cual disminuyó a medida que el peso molecular fue bajando.

e) Efecto de la variación de la velocidad de agitación (tabla 4.5.).

La velocidad del agitador es en sí una medida directa del esfuerzo de corte sobre la masa orgánica, lo que afecta al peso molecular. A mayor agitación menor peso molecular, lo que se comprueba con el incremento de la fluidez.

La tensión a la ruptura no se vió afectada, sin embargo, la tensión al cede aumentó considerablemente, debido a la disminución del tamaño de partícula del hule que también disminuyó con el incremento de agitación.

La elongación sufre una gran caída a medida que disminuye el tamaño de partícula.

La resistencia a la temperatura se mantiene prácticamente constante.

De la microestructura, el índice de injercción disminuye con el incremento de la agitación, debido al aumento de esfuerzo de corte. Respecto al hinchamiento, éste aumentó debido a que el entrecruzamiento bajó a causa de la baja injercción, como comentarios adicionales, tenemos:

En la observación realizada al microscopio por la técnica descrita en caracterización las oclusiones son muy bajas.

A medida que disminuye el tamaño de partícula, el polímero ya moldeado adquiere una superficie brillante, situación contraria a tamaños de partícula grande.

## OBSERVACIONES.

En la realización del trabajo experimental, se determinaron las principales variables que afectan las propiedades del copolímero Estireno-Polibutadieno, sin embargo en la realización del presente se encontró que existen otras no menos importantes que también contribuyen a las propiedades del termoplástico, que aunque no fue el objetivo estudiarlas, si es conveniente señalarlas. Entre ellas se puede mencionar las siguientes:

Ciclo de polimerización  
Forma y tiempo de detección de la inversión de fases  
Contenido de monómero libre  
Secuencia de Carga  
Atmósfera del reactor

Por otra parte es conveniente indicar que en la ejecución de este trabajo se mantuvo constante cada una de las variables arriba mencionadas a excepción de la inversión de fases, pues esta fue muy difícil de tenerla bajo control, ya que sucede en un tiempo relativamente corto y los métodos empleados (prueba de metil-etil-cetona y el de monitoreo del torque) no son muy claros, teniendo la variabilidad de detección de 5 a 10 minutos entre experimento y experimento, lo que influyó en el tamaño de partícula del hule independientemente de las variables que se estaban estudiando.

Respecto a pesos molecular, no se presentan datos específicos pero sí se establecen las bases necesarias para efectuar un trabajo a futuro, a diferencia de las técnicas de caracterización, las cuales se dejan bien definidas para poderse realizar por el personal que lo requiera

Como corolario, es conveniente mencionar que la realización de la parte experimental fue con la ayuda de una Planta Piloto, haciendo uso de un reactor de acero inoxidable bien establecido, cuyas características fueron definidas en el contenido, pero para llegar a esto se iniciaron los trabajos en un reactor de vidrio KETTLE, donde la única diferencia fue no poder manejar altas temperaturas.

## CONCLUSIONES

El tamaño de la partícula del polibutadieno es una de las principales variables que determinan las propiedades finales del copolímero estireno-polibutadieno, por lo siguiente:

Tamaños de partículas de hule menores a 1.5 micras, proporcionan un polímero con superficie brillante, aunque se vean sacrificadas propiedades importantes como las elásticas, tal es el caso de la elongación y el impacto. Este polímero puede ser usado en aplicaciones donde la propiedad principal sea el brillo.

Tamaños de partícula mayores de 1.5 micras, proporcionan un mejor balance de propiedades.

Sin embargo, se pierde brillo en la pieza final.

Esto será válido siempre y cuando se obtengan buenos datos de los parámetros que conforman la naturaleza del injerto, como son: Índice de injercción e hinchamiento y oclusiones.

La naturaleza del injerto fue determinante en las propiedades físico-mecánicas del copolímero de acuerdo a los siguientes conceptos:

Un copolímero con un alto índice de injercción y alto entrecruzamiento (bajo hinchamiento), siempre proporcionará un buen tamaño de partícula con un balance de propiedades adecuado, debido al incremento de volumen de la fase elastomérica.

Un bajo índice de injercción y entrecruzamiento, proporcionará un tamaño de partícula pequeño y unas propiedades mecánicas pobres, lo que implicará la utilización de un exceso de polibutadieno para alcanzar las propiedades del punto inmediato anterior.

Los métodos empleados para la caracterización del injerto y tamaño de partícula de hule, fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo, puesto que proporcionaron información de mucha utilidad para el desarrollo del presente y podrán ser utilizadas por el personal que lo requiera en el ámbito de los polímeros.

Debido a la apertura comercial, los grandes fabricantes a nivel mundial están penetrando al mercado nacional con poliestirenos que tienen características especiales durante el procesamiento y en la pieza final, a un bajo costo. Con lo aquí planteado se proporcionan herramientas que ayudarán a la industria nacional y personal involucrado en esta área a hacer frente a esta difícil situación.

En la rama de los plásticos, como seguramente serán otras, es importante reforzar la investigación y desarrollo para lo cual se piensa que las Universidades deben de tomar un papel relevante, apoyadas lógicamente por la industria; ésto al igual que el punto anterior, elevará la calidad y diversificación de la industria de los polímeros para hacer frente a las necesidades actuales.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- "ALDEHYDES IN STYRENE MONOMERS"  
ASTM D-2119-68 (REAPPROVED 1977)
- 2.- "COLOR OF CLEAR LIQUIDS" (PLATINUM COBALT SCALE)  
ASTM DE-1209-79
- 3.- "ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY"  
EDITORIAL BOARD, F MARK N GAYLORD  
VOL. 13, 17, 18  
JOHN WILEY AND SONS, INC N.Y. 1968 1970
- 4.- "INSTITUTO MEXICANO DEL PLASTICO INDUSTRIAL"  
SEMINARIO PRESENTADO EN 1988, MEXICO 1988
- 5.- "MACROMOLECULES"  
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY  
VOL. 14 N° 5 OCT. 1985 1175-1178
- 6.- "PEROXIDES IN STYRENE MONOMERS"  
ASTM D-2340-68
- 7.- "POLIBUTADIENO"  
POLYSAR VOL. II 1972
- 8.- "POLYMER CONTENT OF STYRENE MONOMER"  
ASTM D-2121-79
- 9.- "STANDARD PRACTICE IN HANDLING STYRENE"  
DOW CHEMICAL COMPANY SEPT. 1957 MIDLAND MICHIGAN
- 10.- BOUNDY R.H.  
"STYRENE ITS POLYMER, COPOLYMER AND DERIVATIVES"  
REYNOLD PUBLISHING CORP.  
NEW YORK 1952
- 11.- CHARLES A. HARPER  
"HANDBOOK OF PLASTICS AND ELASTOMERS"  
ED. MC. GRAW-HILL 1975
- 12.- DROBY AND BOYER  
S. POLYMER SCIENCE 9 (1947) 90

- 13.- FRADOS JOEL  
 "PLASTICS ENGINEERING HANBOOK"  
 VAN NOSTRAND REINHOLD CO. 14th 1976
- 14.- FRANK J.C. KEHDE  
 "STYRENE ETHYLBENCENE SEPARATION WITH SIEVE TRAYS"  
 CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS 65 P" 79-86 (1969)
- 15.- HALL D.S. DAVISON J.W.  
 "DEVELOPMENT OF CIS-4 POLYBUTADIENE PROCESS  
 CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS 64 P. 42-52 (1968)
- 16.- KELPTSOVA, L.A.  
 "PLASTICHESKI MASSY", 12 P. 22 (1988)
- 17.- MASSIMO BAER (MONSANTO CO.)  
 JOURNAL APPLIED POLYMER SCIENCE 16 P. 1109-1123 (1972)
- 18.- MORTON MAURICE  
 ANTONIC POLIMERIZATION: PRINCIPLES AND PRACTICE"  
 ACADEMIC PRESS 1983
- 19.- MORRISON AND BOYD  
 "QUIMICA ORGANICA"  
 FONDO DE CULTURA ECONOMICA 1976
- 20.- ODIAN G.  
 "PRINCIPLES OF POLIMERIZATION"  
 NEW YORK 1979  
 MC. GRAW HILL
- 21.- PALACIOS A.J. FLORES R.H.  
 "CARACTERIZACION DE POLIMEROS"  
 SOCIEDAD QUIMICA DE MEXICO 1982
- 22.- RODRIGUEZ F.  
 "PRINCIPIOS DE SISTEMAS DE POLIMERIZACION"  
 MEXICO 1984  
 ED. EL MANUAL MODERNO.
- 23.- TROMMSDORFT E.  
 "POLIMERIZATION IN SUSPENSION"  
 WILEY INTERSCIENSE N.Y. 1977

- 24.- URIBE VELASCO M.  
LOS POLIMEROS, SINTESIS Y CARACTERIZACION"  
ED. LIMUSA MEXICO 1980
- 25.- VAN DER BEND H.  
"STYRENE POLIMERIZATION"  
PAPER PRESENTED DT' INIATOR SEMINAR 1980  
NEW YORK 1980
- 26.- WEIS PAUL  
TESIS DOCTORAL "UNIVERSIDAD DE STRASBOURD"  
FRANCIA 1969.
- 27.- ZEHEV T., COSTAS G.G.  
"PRINCIPLES OF POLYMER PROCESSING"  
JOHN WILLEY AND SONS 1984.
- 28.- SEYMOUR R. ET AL  
INTRODUCTION TO POLYMER CHEMISTRY ( PAG. 66-75 )  
ED. MARCEL DEKKER INC.  
NEW YORK 1981.

## A N E X O I

Cálculo de la formulación de referencia de la etapa de prepolimerización.

Vol. del reactor = 22.71 litros  
 Vol. disponible (80°) = 18.168 litros

La prepolimerización se llevó a cabo con el 40% del volumen total, quedando de la siguiente manera:

- Mezcla de prepolimerización = 9.084 litros
- La densidad de la mezcla antes de la prepolimerización = 0.9311 gr/cc.
- El peso de la mezcla de prepolimerización = (9.084 litros) (0.9311 Kg/litro) = 8.4581 kgrs.
- La concentración del hule = 9% de la mezcla de prepolimerización.
- El peso de polibutadieno =  $\frac{(8.4581 \text{ Kgrs})(9)}{100} = 0.7612 \text{ Kgrs.}$
- La concentración de iniciador (Peróxido de benzoilo) = 0.1% de la mezcla de prepolimerización.
- El peso de iniciador =  $\frac{(8.4581 \text{ Kgr})(0.1)}{100} = 0.0085 \text{ Kgr.}$
- La concentración del agente de transferencia = 0.15% de la mezcla de prepolimerización
- El peso del Agente de transf. =  $\frac{(8.4581 \text{ kgr})(0.15)}{100} = 0.0127 \text{ Kgrs}$

Cálculo de la formulación base de referencia de la etapa de polimerización.

La polimerización se llevó a cabo con el 80% del volumen total del reactor

Vol. del reactor al 80% = 18.168 litros

Capacidad Kg = (18.168 litros) (0.9311 kg/litro) = 16.9162 Kgrs.

Peso de la mezcla prepolimerizada = 8.4581 Kgr y equivale al 50% de la carga completa.

Conc. de agua de suspensión = 49.6%

Peso del agua de suspensión =  $\frac{16.9162 \text{ Kgrs} \times 49.6}{100} = 8.3903 \text{ Kgr.}$

Conc. del agente de suspensión	=	0.10%
Peso del agente de suspensión (base seca)	=	$\frac{16.9162 \text{ Kg} \times 0.10}{100} = 0.0169$ Kgr
Conc. del iniciador DBPIC	=	0.20%
Peso del iniciador	=	$\frac{16.9162 \times 0.20}{100} = 0.0338$ Kgr
Conc. de antioxidante	=	0.10%
Peso del antioxidante	=	$\frac{16.9162 \times 0.10}{100} = 0.0169$ Kgrs

A N E X O II

NOMENCLATURA DE LOS PRINCIPALES PLASTICOS

ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno.
AMMA	Acrilonitrilo-Metilmacrilato.
APP	Polipropileno atáctico.
BS	Butadieno Estireno.
CA	Acetato de celulosa.
CAB	Acetato butirato de celulosa.
CAP	Acetato propionato de celulosa.
CF	Cresol formaldehído.
CMC	Carboximetil celulosa.
CP	Propionato de celulosa.
CS	Caseina.
EPS	Poliestireno expansible.
E-PVC	PVC en emulsión.
EVA	Acetato de vinil-etileno.
HDPE	Polietileno alta densidad.
HIPS	Poliestireno alto impacto.
HIPVC	PVC de alto impacto.
LDPE	Polietileno baja densidad.
MBS	Metil-metacrilato-butadieno-estireno.
MDPE	Polietileno de media densidad.
MF	Melamina formaldehído.
MMA	Metil-metacrilato.
MPF	Melamina fenol formaldehído.
M-PVC	PVC en masa.
NK	Hule natural.
NR	Hule natural.
PA	Poliamida.
PBT	Polibutilentereftalato.
PC	Policarbonato.
PE	Polietileno.
PET	Polietilentereftalato.

A N E X O      I I I

FOTOGRAFÍAS DEL INJERTO DE  
POLIESTIRENO - POLIBUTADIENO

