

**“ESTUDIO DE PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACIÓN
EN SUSPENSIÓN DE ESTIRENO”**

ROGER ALBA FUENTES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

**“ESTUDIO DE PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACIÓN
EN SUSPENSIÓN DE ESTIRENO”**

ROGER ALBA FUENTES
Proyecto de grado para optar por el título de
Ingeniero Químico

Director:
Mario Álvarez Cifuentes

Tutor:
Jorge Ernesto Arias Rojas
Ingeniero Químico
PREFLEX S.A.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010

**A EL SEÑOR JESUCRISTO POR SU FIEL AMISTAD
A MIS PADRES HECTOR ALBA Y BEATRIZ FUENTES
A MIS HERMANOS OSCAR, KATHERINE Y DANIEL
Y A TODOS LOS QUE CREYERON EN MI**

Roger Alba

AGRADECIMIENTOS

A Dios por su fiel compañía.

A la empresa Preflex S.A. por recibirme con los brazos abiertos y brindarme su apoyo, y a todo el equipo de Investigación y Desarrollo quienes aportaron valiosamente a este proyecto.

Y a todos mis amigos por su apoyo.

A todos ellos, muchas Gracias.

TABLA DE CONTENIDO

	PAG.
INTRODUCCIÓN	12
1. MATERIALES PLÁSTICOS	13
1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS PLÁSTICOS	13
1.2. POLÍMEROS SINTÉTICOS	13
1.3. MÉTODOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACIÓN	14
1.3.1. Polimerización en masa	14
1.3.2. Polimerización en solución	15
1.3.3. Polimerización en emulsión	15
1.3.4. Polimerización en suspensión	16
1.4. POLIESTIRENO	16
1.4.1. Mecanismo de Reacción	18
2. SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN	19
2.1. ESTABILIDAD Y CONTROL DE TAMAÑO DE GOTA	20
2.1.1. Agitación	20
2.1.2. Estabilizadores	21
2.1.3. Iniciadores	22
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
3.1. SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS	24
3.1.1. Monómero	24
3.1.2. Estabilizador	24
3.1.3. Iniciador	25
3.2. DEFINICIÓN DE EQUIPOS	26
3.2.1. Reactor	26
3.2.2. Agitador	26
3.2.3. Calentamiento	27
3.2.4. Montaje general	27
3.3. FORMULACIONES	28
3.3.1. Polimerización en suspensión de estireno	28
3.4. OBTENCIÓN DE POLIESTIRENO	29
3.5. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA	31
3.5.1. Proporción de BP-05	31
3.5.2. Velocidad de agitación	31
3.6. Deformaciones	32
4. FORMULACIÓN BASE PARA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN DE ESTIRENO.	32
CONCLUSIONES	33
BIBLIOGRAFIA	34

LISTA DE TABLAS

	PAG.
Tabla 1.Diseño experimental	29
Tabla 2.Formulacion base para polimerización en suspensión de estireno	32

LISTA DE FIGURAS

	PAG.
Figura 1. Monómero de estireno	17
Figura 2. Reacción del estireno para producir poliestireno (PS)	18
Figura 3. Típico sistema de polimerización en suspensión	19
Figura 4. Diagrama de flujo del desarrollo experimental	23
Figura 5. Reactor de vidrio	26
Figura 6. Agitador de paletas	26
Figura 7. Sistema de Calentamiento.	27
Figura 8. Montaje de polimerización en suspensión de Estireno.	27
Figura 9. Adición de agua y Alcohol polivinílico	29
Figura 10. Adición de Estireno e iniciador	30
Figura 11. Mezcla tornada de color blanco	30
Figura 12. Lavado de esferas	30
Figura 13. Disminución de tamaño de partícula al aumentar el Alcohol polivinílico	31
Figura 14. Disminución de tamaño de partícula al aumentar la velocidad de agitación.	31
Figura 15. Deformaciones de esferas de poliestireno	32

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN DE ESTIRENO.*

AUTOR: ROGER FABIAN ALBA FUENTES**

PALABRAS CLAVES: Polimerización en suspensión, perlas de poliestireno.

DESCRIPCION:

Se estudio la influencia de algunos parámetros en el tamaño y forma de las perlas de poliestireno obtenidas por la técnica de polimerización en suspensión. Estas se obtienen en forma de partículas esféricas de tamaño y forma relativamente uniforme. Además, el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaños de partículas pueden ser controlados, manipulándose parámetros como la velocidad de agitación y la cantidad de agente de suspensión.

Las perlas se obtuvieron bajo variaciones de estos parámetros. Se vario cada uno en tres niveles aleatorios para diferentes proporciones de estireno/agua y su respectiva cantidad de iniciador, con la finalidad de observar la influencia en el tamaño y forma de las partículas finales al experimentar el aumento o la disminución de alguno de ellos. La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio a una temperatura de 85 °C, usando un agitador de paletas de acero inoxidable y un sistema de calentamiento de baño termostatado.

Para muchas aplicaciones, el intervalo de tamaño de las partículas del producto final es muy importante. Por tanto, se establecieron rangos de funcionalidad de los parámetros basados en la observación durante la experimentación. Estos intervalos obedecen a los mejores resultados de perlas de poliestireno obtenidas y analizadas bajos los criterios de tamaño de partícula, uniformidad y apariencia.

*Trabajo de grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

Director: Mario Álvarez Cifuentes; Tutor: Jorge Ernesto Arias Rojas

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF PARAMETERS AFFECTING THE SUSPENSION POLYMERIZATION OF STYRENE.*

AUTHOR: ROGER FABIAN ALBA FUENTES**

KEYWORDS: Suspension polymerization, polystyrene beads.

DESCRIPTION:

The influence of some parameters on the size and shape of the polystyrene beads obtained by suspension polymerization technique. These are obtained in the form of spherical particles of relatively uniform size and shape. In addition, the average particle size and size distribution of particles can be controlled, manipulated parameters such as stirring speed and the amount of suspending agent.

The pearls were obtained under variations of these parameters. Was varied at three levels each randomized to different proportions of styrene / water and their respective amount of initiator, with the purpose of observing the influence on the size and shape of the final particles to experience an increase or decrease in any of them. The reaction is carried out in a glass reactor at a temperature of 85 ° C, using a paddle stirrer and a stainless steel heating system thermostatic bath.

For many applications, the range of particle size of the final product is very important. Therefore, functionality ranges established parameters based on observation during experimentation. These intervals are due to improved results for polystyrene beads obtained and analyzed the criteria of low particle size, uniformity and appearance.

*Degree Project.

**Faculty of Physical-Chemical Engineering, Chemical Engineering School.

Advisor: Mario Álvarez Cifuentes; Tutor: Jorge Ernesto Arias Rojas

INTRODUCCIÓN

El poliestireno es hoy el cuarto plástico más consumido, por detrás del [polietileno](#), el [polipropileno](#) y el [PVC](#). La primera producción industrial de poliestireno cristal fue realizada por [BASF](#), en [Alemania](#), en [1930](#). El poliestireno expandido y el poliestireno de alto impacto fueron inventados en las décadas siguientes. Actualmente, BASF y Dow Chemical son los más grandes productores de poliestireno con capacidades superiores a los 2 millones de toneladas por año. Otras compañías como NOVA y Total tienen capacidades del orden de 1.37 y 1.35 millones de toneladas anuales, respectivamente. El excedente de capacidad en el mundo ha obligado a bajar tasas de operación y al cierre estratégico de algunas plantas en Europa y Norteamérica. Sin embargo, algunos reportes indican que el poliestireno alcanzará crecimientos del 3.6 anual los siguientes cinco años, por lo que se estima que la capacidad instalada aumente a 21.5 millones de toneladas principalmente por ampliaciones de plantas en la región asiática.

Así mismo, siendo la visión de Preflex s.a. ser una empresa líder del sector químico de la Región Andina, Centroamérica y el Caribe, se hace necesario ampliar la gama de productos ofrecidos al mercado, desarrollando el área de los polímeros termoformables. Por tanto se considera de gran importancia para el logro de tal fin el estudio de las de algunos parámetros que influyen en la polimerización en suspensión de estireno.

1. MATERIALES PLÁSTICOS

Los plásticos son sustancias formadas por macromoléculas orgánicas llamadas polímeros. Estos polímeros son grandes agrupaciones de monómeros unidos mediante un proceso químico llamado polimerización. Los plásticos proporcionan el balance necesario de propiedades que no pueden lograrse con otros materiales por ejemplo: color, poco peso, tacto agradable y resistencia a la degradación ambiental y biológica. El uso del plástico se limita por su baja resistencia mecánica y baja resistencia al calor.

1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS PLÁSTICOS

Los plásticos se caracterizan por una relación resistencia/densidad alta, unas propiedades excelentes para el aislamiento térmico y eléctrico y una buena resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes. Las moléculas de las que están compuestos pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas, dependiendo del tipo de plástico. Las moléculas lineales y ramificadas son termoplásticas (se ablandan con el calor), mientras que las entrecruzadas son termoendurecibles (se endurecen con el calor).

Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman cadenas de formas diferentes. Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, otras, globos, etc. Algunas se asemejan a las escaleras de mano y otras son como redes tridimensionales.

La mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas. Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una alta resistencia mecánica debido a que las cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Las más comunes, denominadas Fuerzas de Van der Waals.

1.2. POLÍMEROS SINTÉTICOS

Los polímeros sintéticos pueden ser obtenidos por la combinación de monómeros a través de un gran número de mecanismos de reacción, incluyendo polimerización en cadena (por ejemplo,

polimerización vía radicales libres, iónica, Ziegler-Natta) o en etapas (por ejemplo, polimerización funcional). [1]

La arquitectura molecular (distribución de masa molar, distribución de composición de copolímero, distribución de longitud de bloque, distribución de ramificaciones, esterorregularidad, etc.) depende no solo de la naturaleza química de los monómeros, del tipo de mecanismo de polimerización y estado físico del reactivo, pero también del tipo de proceso y la configuración del reactor. Cada proceso tiene características, que produce resinas con las más variadas propiedades y diversas aplicaciones. [1]

1.3. MÉTODOS INDUSTRIALES DE POLIMERIZACIÓN

Hay diferentes procesos de polimerización que se usan con el fin de producir materiales plásticos industrialmente. Se utilizan como materiales de partida gas natural, petróleo y carbono para producir los productos químicos básicos para los procesos de polimerización. Estos productos químicos son entonces polimerizados mediante muchos procesos diferentes obteniéndose materiales plásticos en forma de gránulos, bolitas, polvos, o líquidos que son posteriormente procesados en productos acabados.

Técnicamente las reacciones de polimerización pueden efectuarse de diferentes maneras según la naturaleza del monómero y la utilización que se vaya a hacer del polímero.

1.3.1. Polimerización en masa

En este caso al monómero se agrega al reactor con iniciador y se realiza la polimerización. Los productos, poseen alto peso molecular, debido a esto el control de peso molecular y temperatura son muy difíciles. Esto se debe al gran desprendimiento de calor; la viscosidad puede incrementarse dramáticamente y surgen problemas en la agitación, además se forman depósitos de polímero en las paredes dificultando la remoción de calor.

Las reacciones de polimerización, al ser exotérmicas, producen aceleraciones que a veces toman carácter explosivo. Este procedimiento proporciona polímeros muy puros, pero bastante polidispersos, ya que la masa al hacerse más viscosa dificulta la agitación y el calentamiento uniforme.

Sin embargo, el método se emplea para obtener directamente el polímero con la forma de un molde. Con los monómeros de bajo punto de ebullición, la polimerización en masa se realiza en algunos casos, bajo presión, como en el caso del etileno que se lleva por encima de su temperatura crítica y es de hecho una polimerización en masa.

1.3.2. Polimerización en solución

Permite realizar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización de la solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige sin embargo, una cantidad de disolvente bastante importante, para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado enseguida del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar un alto costo de fabricación.

Este método tiene la ventaja de que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de polimerizaciones muy exotérmicas. Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como en el caso de adhesivos o barnices.

1.3.3. Polimerización en emulsión

Presenta la gran ventaja de sustituir por agua los disolventes costosos utilizados como medio de dispersión. Los monómeros al ser generalmente insolubles en agua o muy poco solubles, se emulsionan con agentes emulsificantes, y eventualmente en presencia de coloides protectores, reguladores de pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso.

La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie de las gotas del monómero. El crecimiento de las cadenas tiene lugar, muy probablemente, en el interior de las gotas monómero-polímero. Incluso las reacciones de terminación se efectúan en ellas. Este será cedido al medio acuoso o a las gotas polímero-monómero a medida que el monómero se polimeriza. Efectivamente existe una disminución regular del volumen de las gotas del monómero, mientras que aumenta el volumen de las del polímero.

El resultado de la polimerización es un látex, emulsión acuosa del polímero, que se puede emplear directamente para ciertas aplicaciones. Es posible, igualmente, evaporar este látex y obtener el polímero sólido, eventualmente en forma pulverulenta. La polimerización en emulsión ha tenido un gran desarrollo técnico, sobre todo para la preparación de ciertos elastómeros (copolímeros butadieno-estireno). Sin embargo, tiene el inconveniente de dar polímeros difíciles de separar de las impurezas, correspondientes a los productos que facilitan la emulsión, que se añaden inicialmente en cantidades bastante importantes en el medio reaccionante, y que forman capas absorbidas de los granos de gran superficie específica.

1.3.4. Polimerización en suspensión

En una fase inorgánica (generalmente agua) se agregan un agente de suspensión y posteriormente previamente homogenizado el monómero con iniciador y la mezcla se somete a agitación formándose gotas de monómero-polímero, la temperatura se controla gracias a la fase inorgánica de alta capacidad térmica. Conforme la polimerización progresa, las gotas se transforman en partículas de monómero-polímero pegajosas y viscosas, las cuales llegan a ser rígidas y esferoidales; el producto final lo constituyen gránulos de polímero.

Al contrario de la polimerización en emulsión, el iniciador debe ser soluble en las gotas del monómero. En el curso de la polimerización, la dimensión de las gotas iniciales del monómero no cambia. El polímero se presenta finalmente en forma de perlas fáciles de lavar y que retiene pocas impurezas debido a su pequeña superficie específica, es necesario sin embargo eliminar perfectamente el agente de suspensión por medio de un electrolito fuerte.

El principal problema es controlar la dinámica de rompimiento y coalescencia de las gotas, lo cuál se logra mediante la adición de agentes de suspensión y una adecuada velocidad de agitación.

1.4. POLIESTIRENO

El poliestireno fue obtenido por primera vez en Alemania por la I.G. Farbenindustrie, en el año 1930. El poliestireno es un material termoplástico incoloro y transparente, tiene una elevada fuerza de tensión, pero su resistencia al impacto es baja. Este polímero es muy resistente a químicos inorgánicos, incluso a la acción de ácidos fuertes, pero no lo es para muchos solventes orgánicos. Es soluble

en hidrocarburos aromáticos y purificados. Este es muy resistente al agua, tiene una excelente estabilidad dimensional y propiedades eléctricas sobresalientes. También puede ser teñido para darle un mejor atractivo fuera de afectar su transparencia. [5]

El poliestireno ablandado sobre un rango de temperatura considerable, es un material ideal para producir un moldeado por inyección. El alto índice refractivo y de transparencia lo hace útil para la producción de artículos ornamentales. Este ha sido usado para adaptadores de luz, reflectores, novedades de todo tipo, juguetes. Muchos de los poliestirenos producidos son moldeados por estrujado como láminas y pueden ser moldeadas para producir cajas de fantasía y para muchas aplicaciones de empaque.

Los materiales de poliestireno pueden ser fabricados de manera fácil por muchos procesos, comunes para muchos termoplásticos, incluyendo el moldeado por inyección, estrujado y orientación y moldeado a compresión. El moldeado por estrujado y por inyección es muy importante en la manufactura de partes de poliestireno.

El *monómero* utilizado como base en la obtención del *poliestireno* es el *estireno (vinilbenceno)*:

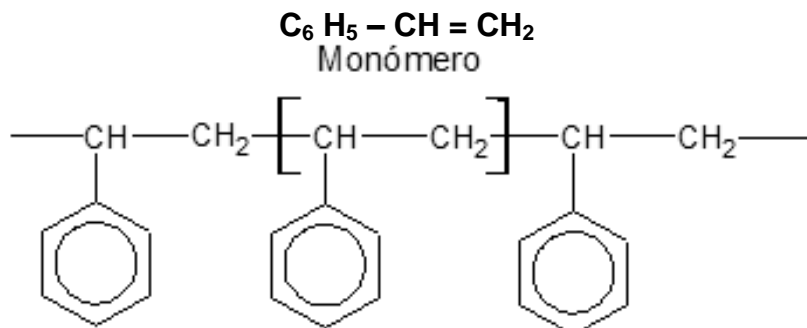


Figura 1. Monómero de estireno

La polimerización en suspensión del estireno puro da como resultado un poliestireno puro que es un sólido incoloro, rígido, frágil y con flexibilidad limitada. A este poliestireno puro se lo denomina "**poliestireno cristal**" o "**poliestireno de uso general**" (*General Purpose Polystyrene, GPPS*). Debajo de los 95 °C (temperatura de transición vítrea del poliestireno), el poliestireno cristal es vítreo, por encima de esa temperatura la rigidez es baja y puede moldearse. [5]

Las ventajas principales del poliestireno son su facilidad de uso y su coste relativamente bajo. Sus principales desventajas son su baja

2. SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

Un típico sistema de polimerización en suspensión muestra uno o varios monómeros insolubles en el agua, que contiene un iniciador soluble en la fase orgánica. Estas especies son dispersas en una fase acuosa mediante una combinación de fuerte agitación y la utilización de pequeñas cantidades de agentes de suspensión (estabilizador). Un buen estado de agitación mecánica es suficiente para mantener el monómero en forma de gotas, que se convierte poco a poco a un estado líquido de alta movilidad de una mezcla altamente viscoso (la conversión de unos 20 a 60%), y finalmente a una partícula polímero dura. Los estabilizadores evitan la coalescencia de las gotas en suspensión contrarrestando la tendencia de aglomeración de las gotas, ya que pueden presentarse en niveles críticos a medida que la polimerización progresa, al punto que las gotas de polímero se vuelven pegajosas. Uno de los desafíos de la técnica de polimerización en suspensión es evitar la aglomeración de la fase orgánica. [1]

La técnica de polimerización en suspensión procura reunir las ventajas de los procesos de polimerización en masa, solución y emulsión, al mismo tiempo procura eliminar algunas de sus desventajas. [1]

La polimerización en suspensión corresponde aproximadamente a una polimerización en masa dentro de cada gota de monómero suspendida en el agua. Las partículas que se forman son relativamente grandes (por lo general en la gama de 20 a 500 micrómetros) y la separación del producto final por sedimentación es fácil, no es necesario añadir agentes emulsionantes y/o agentes de prevención y/o promover la coagulación de manera que los niveles de impureza en el producto y los aditivos finales son por lo general bajos comparados con una polimerización en emulsión.

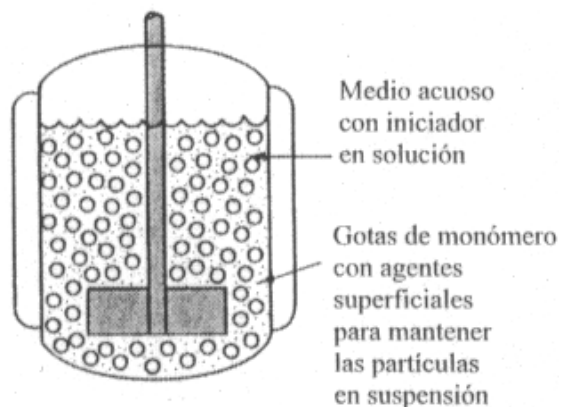


Figura 3. Típico sistema de polimerización en suspensión

El producto final se obtiene en forma de partículas esféricas de tamaño y forma relativamente uniforme. Además, el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaños de partículas pueden ser controlados, manipulándose la velocidad de agitación y la cantidad de agente de suspensión. Debido a la gama de tamaños, la recuperación final de las partículas en un medio acuoso o gaseoso es relativamente fácil, de bajo costo en comparación con la separación de la polimerización en emulsión, en la solución y en masa. Una baja viscosidad del lodo, facilita el funcionamiento del sistema y permite obtener suspensiones bastante homogéneas. La baja viscosidad también contribuye a la fácil eliminación de calor y el control eficaz de temperatura. Además, el medio de suspensión, absorbe el calor, reduciendo el impacto térmico sobre la unidad.

2.1. ESTABILIDAD Y CONTROL DE TAMAÑO DE GOTA

Para muchas aplicaciones, el intervalo de tamaño de las partículas del producto final es muy importante. Por ejemplo, los diámetros de partícula afectan las tasas de flujo a través de columnas de intercambio iónico. Pero el tamaño de partícula también puede ser importante cuando el polímero se convierte en un objeto macroscópico. Las tasas de transferencia de calor a las partículas de polímero durante la extrusión y las tasas de transferencia de masa de plastificantes en partículas de polímeros ambos dependen de el tamaño de partícula.

2.1.1. Agitación

La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, pues la velocidad de agitación empleada tiene una alta influencia en la variación del tamaño de las partículas. Se sabe que la agitación estabiliza la suspensión, es decir, de no existir un campo de flujo la suspensión tendería a formar dos fases continuas (coalescencia catastrófica), lo que cambiaría el proceso de suspensión a polimerización en masa con todos sus problemas. La agitación proporciona un campo turbulento que establece una dinámica de gotas mediante su ruptura y coalescencia.

La distribución de tamaños de partículas y, en consecuencia, el tamaño de las bolas de polímero formado dependerá del equilibrio entre las tasas de rotura y coalescencia de gotas. Este mecanismo puede ser controlado por la velocidad de agitación de la mezcla de reacción, la forma del impulsor, la fracción de volumen de la fase de

monómero y la concentración y peso molecular de los estabilizadores utilizados. [2]

La tensión interfacial, el grado de agitación y la planificación del sistema de reactor/agitación rigen la dispersión de las gotas de monómero, por lo general con un diámetro en el rango de 20 a 500 μm . [2]

A diferencia de la polimerización en emulsión, la velocidad de agitación en la polimerización en suspensión determina la distribución de tamaño de partículas. La formación de una dispersión estable de gotas requiere una combinación de una serie de acciones estabilizadoras (agitación, agentes de suspensión, ajustar la densidad y/o la viscosidad de las fases). El tamaño de las partículas es controlada por la agitación y la adición de estabilizantes y/o de los tensioactivos.

2.1.2. Estabilizadores

Una polimerización en suspensión generalmente requiere una adición de pequeñas cantidades de un estabilizante para impedir la coalescencia y un rompimiento de las gotas durante la polimerización. El estabilizante afecta el tamaño y la forma de las partículas, y de la cristalinidad y de la transparencia final de las perlas.

Durante la polimerización en suspensión, el tamaño de gota depende de las propiedades físicas de las dos fases, la proporción de fase, la naturaleza del flujo de la suspensión, y la condición de la interfaz de fase. La tensión interfacial y la estabilidad de la gota dependerán en gran medida del carácter del estabilizador. Si no se usa un estabilizador para proteger las gotas, la suspensión sería inestable y las partículas de polímero final no serían de un tamaño deseado. [2]

El estabilizante cuando se disuelve en la fase acuosa, puede actuar de dos formas. En primer lugar, disminuye la tensión interfacial entre las gotas de monómero, promoviendo la dispersión de las gotas. En segundo lugar, las moléculas estabilizantes son adsorbidas sobre la superficie de las gotas de monómero, produciendo una fina capa que evita la coalescencia de las gotas cuando la colisión se produce entre ellos.

Algunos estabilizadores de gota en polimerización en suspensión son polímeros miscibles en agua. Estos materiales son a veces

llamados coloides protectores. Estos incluyen sustancias naturales, como la gelatina y la pectina, y una amplia gama de polímeros sintéticos parcialmente hidrolizados como el poli (acetato de vinilo). Los productos modificados naturales como los derivados de éter de celulosa son también ampliamente usados. [1]

2.1.3. Iniciadores

Como en toda reacción de polimerización, el iniciador determina la cantidad de radicales primarios que originan las cadenas poliméricas. Los iniciadores utilizados en polimerizaciones en suspensión son solubles en la fase orgánica, ya que la polimerización ocurre en las gotas de monómero. Normalmente la cantidad del iniciador se encuentra en el rango de 0,1 a 0,5% en peso del monómero.

La alimentación frecuentemente es hecha antes de que la suspensión alcance la temperatura de reacción, en forma de solución de monómero. Como la transferencia de masa se puede volver un problema relevante para esta tecnología, la carga de iniciador suele alimentarse en el comienzo del proceso.

Durante la elección del iniciador, el criterio de solubilidad en monómero es decisivo. Por lo general en polimerizaciones en suspensión son utilizados como iniciadores los peróxidos orgánicos y los azocompuestos ya que casi siempre son solubles en fase monomérica orgánica. [1]

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La parte experimental se desarrolló de acuerdo con el diagrama de la fig. 4:

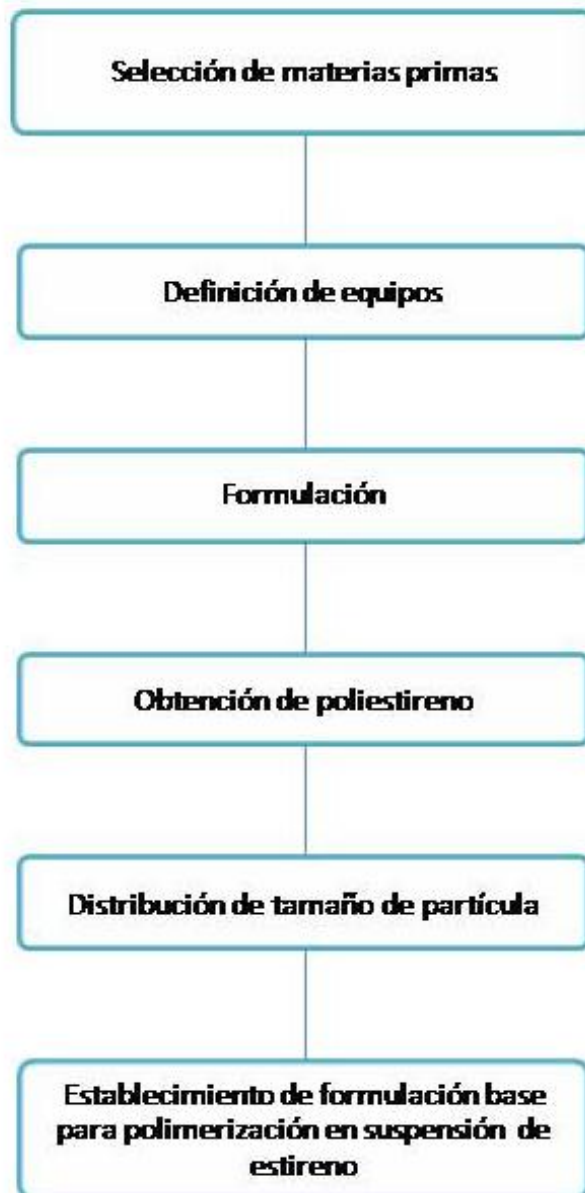


Figura 4. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

3.1. SELECCIÓN DE MATERIAS PRIMAS

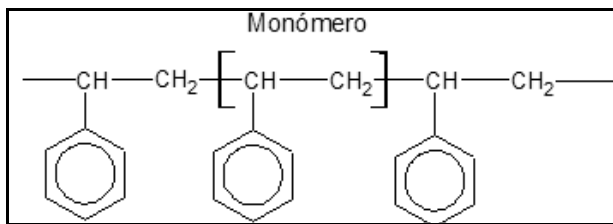
3.1.1. Monómero:

Identificación: ESTIRENO

Estireno monómero es ampliamente usado en la fabricación de: plásticos, resinas, cauchos sintéticos, recubrimientos, pinturas y otros productos.

Apariencia: Líquido transparente brillante

Estructura molecular:



Pureza: 99.5 %

- Etil benceno: 130 ppm
- Aldehído como benzaldehído: 40 ppm máximo
- Peróxidos como H₂O₂: 30 ppm máximo
- Sulfuros: 2 ppm máximo
- Cloruros: 5 ppm máximo
- Ter Butil Catecol: 10-15 ppm

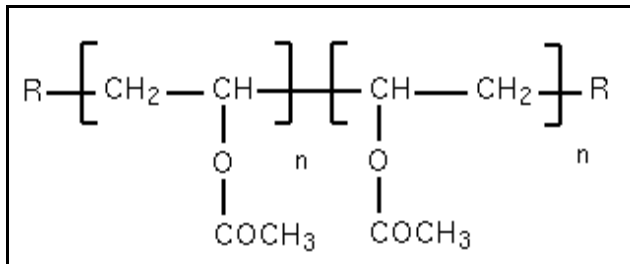
3.1.2. Estabilizador:

Identificación: Alcohol polivinílico

El Alcohol Polivinílico usado ampliamente en aglutinante de arcilla, emulsiones de acetato de vinilo, cosméticos, agente coloide protector, agente de recubrimiento, aditivo para cemento.

Apariencia: Color blanco a ligeramente amarillento, granulado.

Estructura molecular:



Especificaciones:

- Viscosidad: 5.0~5.6 Cps
(Viscosidad de una solución acuosa al 4% a 20 °C)
- % Hidrólisis: 85.5~87.5 mol %
- pH: 5~7

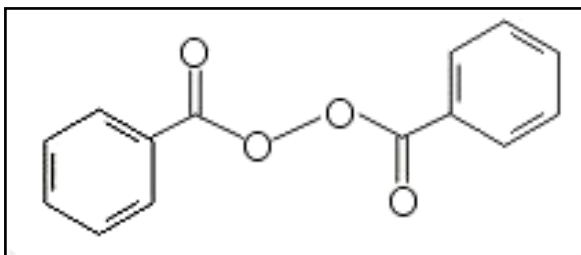
3.1.3. Iniciador:

Identificación: PEROXIDO DE BENZOILO AL 70%

EL PEROXIDO DE BENZOILO AL 70% es un catalizador orgánico y una fuente adecuada de radicales libres para la polimerización de numerosos monómeros y resinas de poliéster insaturados.

Apariencia: Pasta blanca a ligeramente amarilla

Estructura molecular:



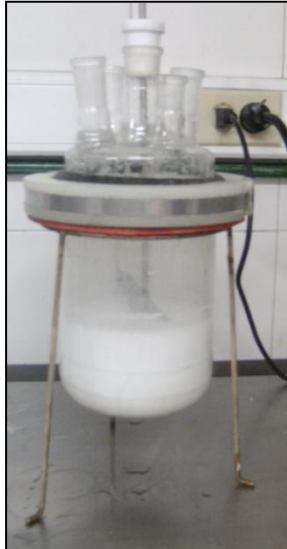
Especificaciones:

- Concentración como Benzoyl Peróxido: 66~70 %
- Oxígeno activo: 4.36~4.63 %
- Vehículo (Flegmatizante): Dioctil Ftalato
- Solubilidad (Estireno, VAM, Acetona, MMA, Benceno): Soluble

3.2. DEFINICIÓN DE EQUIPOS

3.2.1. Reactor

Para llevar a cabo la reacción de polimerización de estireno, se utilizó un reactor de vidrio con el propósito de observar cada etapa del proceso.



Capacidad: 2 Litros
Material: Vidrio Templado
Diámetro interno: 13 cm
Altura: 19 cm

Figura 5. Reactor de vidrio

3.2.2. Agitador

Para la agitación durante todo el proceso de obtención de poliestireno se utilizó un agitador:



Tipo: Agitador de paletas
Material: Acero Inoxidable
Diámetro: 7,5 cm.
Altura: 10 cm

Figura 6. Agitador de paletas

3.2.3. Calentamiento

El calentamiento y enfriamiento de líquidos en reactores encamisados que operan en régimen discontinuo es una operación muy común en la industria química. Para este caso se usó un sistema de calentamiento de baño termostataado.



Potencia: 1,3 kW
Estabilidad: $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$
Presión de descarga: 0,4 bar
Rango de Trabajo: Desde ambiente hasta 99.9°C

Figura 7. Sistema de Calentamiento

3.2.4. Montaje General

Para el montaje además de los elementos anteriormente nombrados se usó un termómetro tipo industrial, un condensador, y un motor para el sistema de agitación, como se observa en la figura 8.

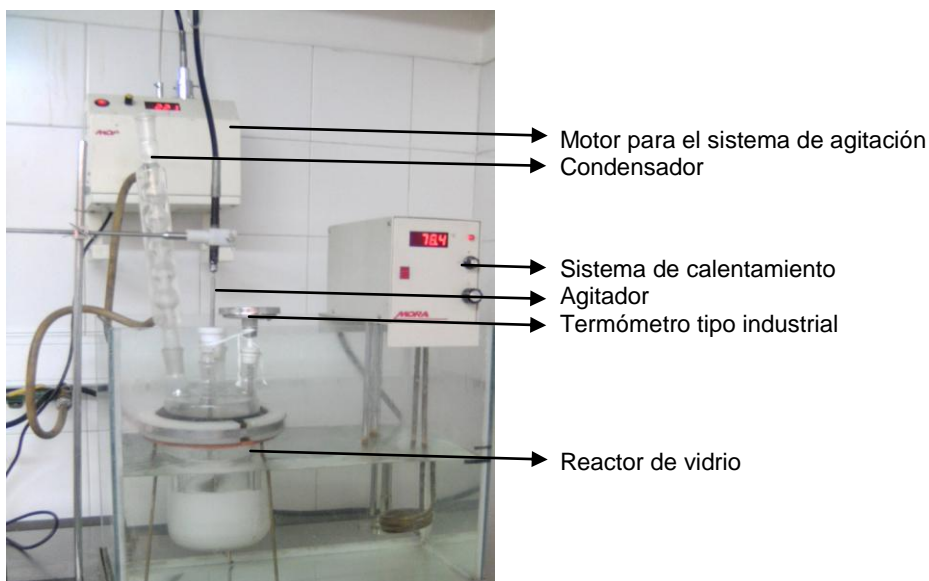


Figura 8. Montaje de polimerización en suspensión de Estireno.

3.3. FORMULACIONES

3.3.1. Polimerización en suspensión de estireno

La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio a una temperatura de 85 °C, se utilizaron las formulaciones planteadas en la tabla 1., en donde se variaron cada uno de los parámetros para observar el cambio del tamaño y forma de las partículas de poliestireno.

El diseño experimental se planteo tomando 2 variables (Cantidad de Alcohol polivinilico BP-05 [gr] y Velocidad de sistema de agitación [rpm]) y 3 niveles de variación aleatoria arrojando un diseño experimental 3²: 9 experimentos por bloque.

La experimentación se llevó a cabo en 5 bloques, donde se cambia la proporción estireno/agua para cada uno de ellos y se adiciona la respectiva cantidad de iniciador Oxidol BP.

BLOQUE	FORMULACION	Estireno [gr]	Agua [gr]	Oxidol BP [gr]	PARAMETROS	
					BP-05 [gr]	Velocidad [rpm]
1	F1	200	800	2	0,3	220
	F2	200	800	2	0,2	220
	F3	200	800	2	0,1	220
	F4	200	800	2	0,3	240
	F5	200	800	2	0,2	240
	F6	200	800	2	0,1	240
	F7	200	800	2	0,3	260
	F8	200	800	2	0,2	260
	F9	200	800	2	0,1	260
2	F10	300	700	3	0,1	220
	F11	300	700	3	0,2	220
	F12	300	700	3	0,3	220
	F13	300	700	3	0,3	240
	F14	300	700	3	0,4	240
	F15	300	700	3	0,6	240
	F16	300	700	3	0,3	260
	F17	300	700	3	0,4	260
	F18	300	700	3	0,6	260
3	F19	400	600	4	0,4	220
	F20	400	600	4	0,5	220
	F21	400	600	4	0,6	220
	F22	400	600	4	0,4	240
	F23	400	600	4	0,5	240
	F24	400	600	4	0,6	240
	F25	400	600	4	0,4	260

	F26	400	600	4	0,5	260
	F27	400	600	4	0,6	260
4	F28	350	650	3,5	0,35	220
	F29	350	650	3,5	0,4	220
	F30	350	650	3,5	0,3	220
	F31	350	650	3,5	0,35	240
	F32	350	650	3,5	0,4	240
	F33	350	650	3,5	0,5	240
	F34	350	650	3,5	0,35	260
	F35	350	650	3,5	0,4	260
	F36	350	650	3,5	0,5	260
5	F37	150	850	1,5	0,1	220
	F38	150	850	1,5	0,2	220
	F39	150	850	1,5	0,3	220
	F40	150	850	1,5	0,1	240
	F41	150	850	1,5	0,2	240
	F42	150	850	1,5	0,3	240
	F43	150	850	1,5	0,1	260
	F44	150	850	1,5	0,2	260
	F45	150	850	1,5	0,3	260

Tabla 1. Diseño experimental

3.4. OBTENCIÓN DE POLIESTIRENO

El desarrollo de cada uno de los experimentos se llevó a cabo de la siguiente manera, se realizó el montaje del sistema de reacción, se adicionó el agua y seguidamente el estabilizador (Alcohol polivinilico), a continuación se encendió el sistema de agitación y se ajusto a la velocidad requerida, luego, se encendió el sistema de calentamiento previamente ajustado para alcanzar una temperatura de 85 °C.



Figura 9. Adición de agua y BP-05.

Una vez se logra esta temperatura se agrega el estireno previamente mezclado con el iniciador PEROXIDO DE BENZOILO AL 70%.

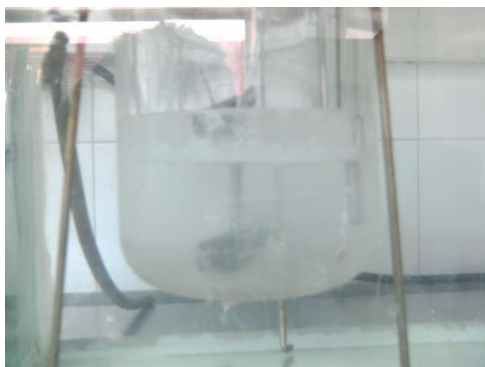


Figura 10. Adición de Estireno e iniciador.

Luego de esto se dejó reaccionar por un tiempo establecido y durante el proceso de reacción se fue observando que la apariencia de la mezcla se tornó de un color lechoso a un color blanco debido a la emulsificación de una pequeña parte del estireno, además de esto su viscosidad fue aumentando, y la posterior formación de las gotas de apariencia aceitosa.



Figura 11. Mezcla tornada de color blanco

Al terminar el tiempo establecido para la reacción, se dejó enfriar el sistema manteniendo la agitación, y se observó la cristalización de las gotas, formando esferas de tamaños variables, se destapó el reactor se filtro, se lavó con abundante agua para retirar el agente de suspensión y se procedió a secar.

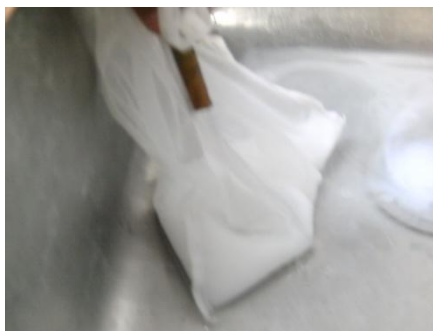


Figura 12. Lavado de esferas

3.5. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA

3.5.1. Proporción de Alcohol polivinílico

La proporción de Alcohol polivinílico fue uno de los parámetros determinantes en la disminución o aumento de tamaño de partícula, esto se comprobó en diferentes proporciones de monómero/agua y velocidades de agitación, demostrando que a medida que aumenta la cantidad de estabilizante se incrementa la formación de partículas para un misma cantidad de monómero y por tanto el tamaño de partícula tiende a disminuir.

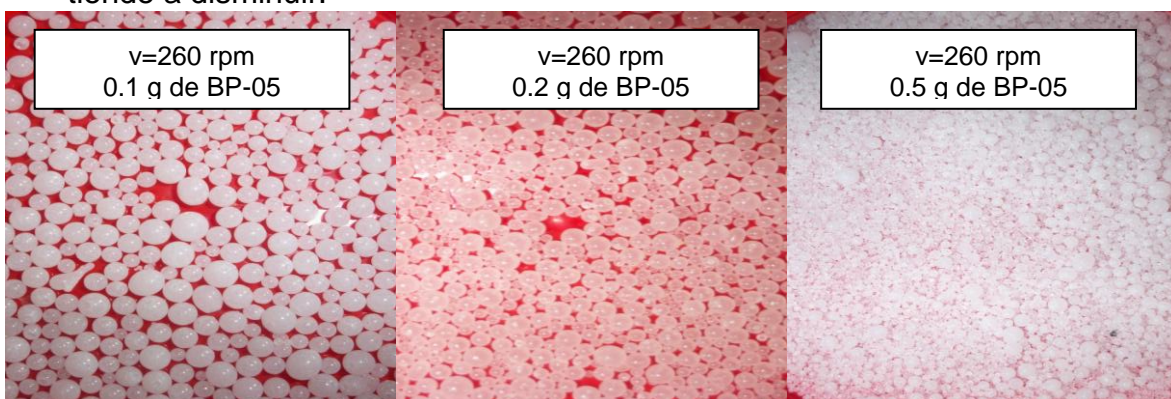


Figura 13. Disminución de tamaño de partícula al aumentar el BP-05.

3.5.2. Velocidad de agitación

La uniformidad y tamaño de partícula experimentan grandes cambios en torno a la velocidad de agitación y la uniformidad de flujo que este produzca, por ejemplo una agitación lenta y un alto contenido de monómero puede producir alargamiento de las partículas y apariencia opaca, o por el contrario una agitación rápida y un bajo contenido de monómero puede producir partículas de tamaños uniformes de apariencia cristalina y muy buen brillo.

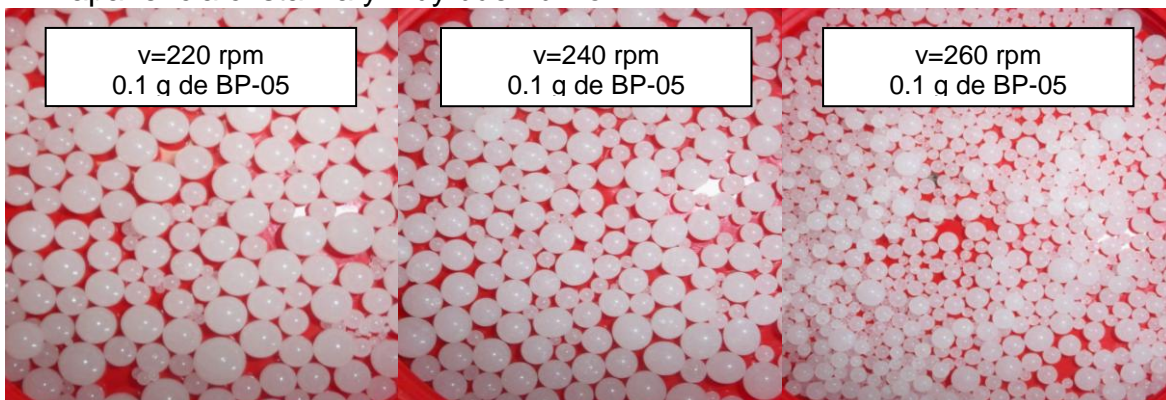


Figura 14. Disminución de tamaño de partícula al aumentar la velocidad de agitación.

3.6. Deformaciones

Las deformaciones en la mayoría de los casos alargamientos, que se formaron al unirse dos o más gotas y que debido a las bajas velocidades de agitación no pudieron separarse, el impacto de este fenómeno llamado de coalescencia fue disminuyendo para los diferentes niveles de experimentación a medida que la velocidad de agitación se aumentaba, el mercado ofrece tamaños de partícula de 3-4 mm de diámetro, las velocidades de agitación bajas aumentan el diámetros de estas, generando gran repetitividad de este fenómeno cuando la formulación presenta bajos contenidos de alcohol polivinílico.



Figura 15. Deformaciones de esferas de poliestireno.

4. Formulación base para polimerización en suspensión de estireno.

Después de la observación y obtención de esferas que cumplieron ciertos requisitos de tamaño de partícula, uniformidad y repetitividad en los anteriores se debe tener en cuenta que el contenido de alcohol polivinílico que se debe adicionar está entre 0,0007-0,0013 gr por cada gr de estireno y el contenido de estireno que se debe adicionar debe estar entre 0,2-0,25 gr por cada gr de agua.

Para obtener esferas de tamaño de partícula comercial, de forma definida, y repetitividad en la misma se recomienda:

COMPONENTES	CANTIDAD [gr]
AGUA	800
ALCOHOL POLIVINILICO	0,1
ESTIRENO	200
PEROXIDO DE BENZOILO AL 70%.	2
VELOCIDAD DE AGITACION : 260 rpm TEMPERATURA DE RXN: 85-90 °C	

Tabla 2. Formulación base para Polimerización en suspensión de estireno

CONCLUSIONES

Se debe definir con claridad la función de cada uno de los parámetros de influencia utilizados en la producción de poliestireno por polimerización en suspensión, aun mas importante es buscar un equilibrio entre productividad y calidad del producto, definiendo esto como un tamaño de partícula comercial, uniformidad y buena apariencia.

La influencia de las variables analizadas radica en el producto final, o sea, en las perlas de poliestireno, observando que aunque es un proceso de características sencillas, la alteración de estas variables tiene un alto rango de influencia que puede arrojar un producto final deforme o de características indeseables, o en el peor de los casos la aglomeración y/o formación de una pasta amorfa de poliestireno.

Se establecieron rangos de funcionalidad de los parámetros basados en la observación durante la experimentación, tomando como criterio el impacto generado debido a la deficiencia o exceso en alguno de ellos. Estos intervalos obedecen a los mejores resultados obtenidos analizados bajo los criterios de tamaño de partícula, uniformidad y apariencia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] FABRICIO MACHADO, Enrique, LIMA PINTO, José Carlos Pinto. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 2, p. 166-179, 2007.
- [2] THIERRY MEYER, Jos Keurentjes. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Editorial WILEY-VCH, Alemania, 2005.
- [3] WALPOLE, Ronald E., MYERS, Raymond H. *Probabilidad y estadística para ingenieros*. Sexta edición. Editorial Prentice Hall, México, 1999.
- [4] PERRY, Robert H. *Manual del Ingeniero Químico*. Tomo I. Editorial McGraw-Hill, México, 2001.
- [5] Poliestireno. En: *Textos Científicos*. [En línea]. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/poliestireno>. [Con acceso el 21 de Agosto de 2009].