

1 - OBJETIVOS DEL PROYECTO.

El objetivo del presente proyecto es el diseño de una planta para la producción de 50.000 toneladas/año de poliestireno de alto impacto (HIPS).

El estudio de la misma se ha realizado para obtener un producto estándar con un contenido en polibutadieno del 8%, un contenido en lubricante interno del 4,5%, 775 ppm de antioxidante y 400 ppm de monómero residual.

El producto final se ha creído conveniente obtenerlo mediante polimerización en masa del estireno(como monómero) en presencia de polibutadieno (material elastomérico), siguiendo un proceso continuo debido a dos aspectos claves como son: la pureza del producto final y al bajo coste de producción versus la polimerización en suspensión.

2 - ASPECTOS TEÓRICOS

En el presente documento se relacionan los aspectos teóricos básicos del producto a fabricar (apariencia, propiedades, métodos de fabricación, cinética de polimerización, aplicaciones, consumo...). También se analiza el criterio seguido para seleccionar el método de fabricación del HIPS adecuado (polimerización en masa), necesario para el diseño final de la planta.

2.1 - BREVE INTRODUCCIÓN

2.1.1 - NATURALEZA DE LOS PLÁSTICOS

Lo que conocemos normalmente como plástico es en realidad una mezcla de un polímero y unos aditivos. El polímero es el componente normalmente mayoritario y da las características propias del plástico. Está formado por un conjunto de macromoléculas con una distribución de pesos moleculares (tamaños) que depende de :

- *las condiciones de polimerización en que se ha obtenido.

- *las manipulaciones o tratamientos a que ha sido sometido posteriormente.

Esta distribución de pesos moleculares tiene gran importancia en las características reológicas del plástico en el proceso de transformación.

Los aditivos son productos que se adicionan al polímero para modificar alguna de las características propias del mismo (dureza, resistencia a tracción, tenacidad, resistencia térmica, calor, coeficiente de rozamiento, estabilidad dimensional...)

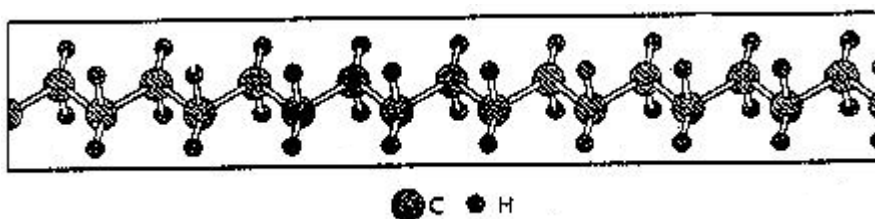
La variación de distribuciones de peso molecular y de los aditivos (tipo y concentración) nos da distintos tipos de plástico de un mismo polímero.

2.1.2 - NATURALEZA QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS

Se define un polímero como un material formado por moléculas orgánicas grandes y largas (denominadas macromoléculas) en el que los átomos se unen formando una cadena lineal o una red tridimensional, mediante enlaces covalentes. Las macromoléculas se obtienen por un proceso denominado polimerización consistente en

reacciones químicas que consiguen la unión repetitiva de numerosas moléculas mucho menores denominadas monómeros.

Estos se definen como las mínimas unidades moleculares que se repiten múltiples veces a lo largo de la cadena de polímero.

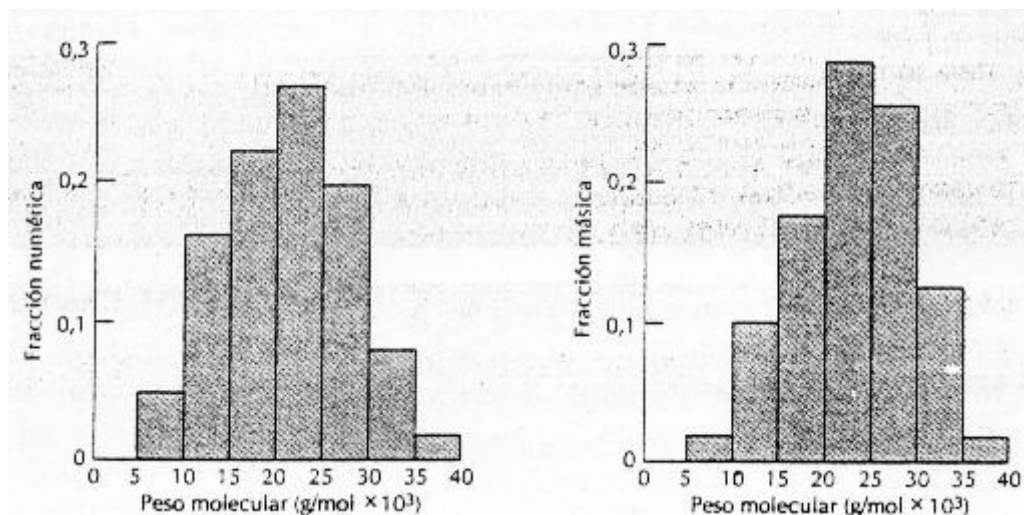


Los enlaces covalentes dentro de las cadenas son fuertes y direccionales, pero la unión entre diferentes cadenas es débil puesto que se consigue con puentes de Van del Waals.

2.1.3 - PESO MOLECULAR

Los polímeros lineales suelen presentar pesos moleculares muy grandes. Pero en la polimerización no todas las cadenas consiguen crecer con la misma longitud. Resulta una distribución de longitudes de cadena y, por tanto, de pesos moleculares. Se especifica el peso molecular promedio, que puede determinarse por medición de diversas propiedades fisicoquímicas como: viscosidad, presión osmótica, dispersión de la luz, etc de una suspensión o solución de polímeros. El número, tamaño y forma de las moléculas modifican estos parámetros.

El peso molecular promedio puede definirse de diversas formas:



Hipotéticas distribuciones de tamaño de las moléculas poliméricas basadas en las fracciones numéricas y másicas de las moléculas.

1) Peso molecular promedio numérico (M_n) : Las cadenas se distribuyen en diversos intervalos de tamaño, además se determinan las fracciones numéricas del total que corresponden a cada intervalo. Su cálculo se realiza:

$$M_n = \sum X_i \cdot M_i$$

Donde:

i = intervalo de tamaño considerado.

M_i = peso molecular medio del intervalo de tamaño considerado.

X_i = fracción numérica del total de cadenas en el intervalo de tamaño considerado.

2) Peso molecular promedio másico (M_w): Se procede como en el caso anterior pero se determinan las fracciones másicas del total que corresponden a cada intervalo. Su cálculo se realiza:

$$M_w = \sum w_i \cdot M_i$$

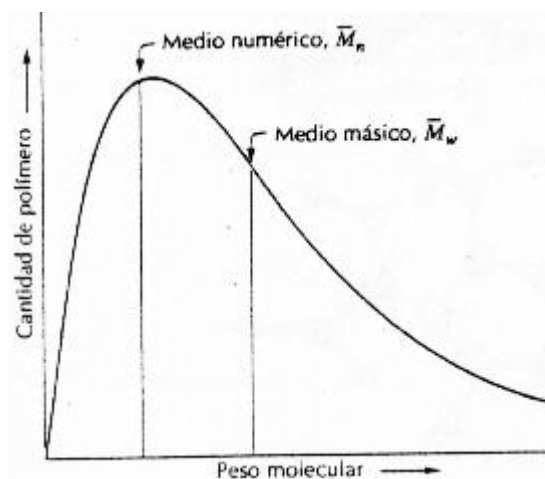
Donde:

i = intervalo de tamaño considerado.

M_i = peso molecular medio del intervalo de tamaño considerado.

w_i = fracción másica del total de cadenas en el intervalo de tamaño considerado.

La relación entre ambas formas de pesos moleculares promedios para un polímero tipo se puede observar en la siguiente figura.



Distribución de pesos moleculares de un polímero típico.

El tamaño medio de una cadena de polímero se puede expresar también por el grado de polimerización que representa el número medio de unidades monoméricas presentes en una cadena. Este parámetro se puede definir de dos formas también:

- 1) Grado de polimerización medio numérico (n_n): que se calcula: $n_n = M_n/m$
- 2) Grado de polimerización medio másico (n_w): $n_w = M_w/m$

Donde: m = peso molecular de la unidad monomérica.

En caso de copolímeros m debe calcularse : $m = \sum f_j \cdot m_j$

2.1.4 - CLASIFICACIÓN DE MONÓMEROS

a) Según la forma de reaccionar tenemos:

*Comonomero → Monómero capaz de polimerizar consigo mismo.

*Cómero → Monómero que para polimerizar necesita de la presencia de otro monómero de distinta naturaleza química.

2.1.5 – CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS

a) Según la composición tenemos:

*Homopolímero → Si el polímero está formado por una sola unidad estructural, es decir, el polímero se ha obtenido por repetición de moléculas de un único monómero.

*Copolímero → Si el polímero está formado por más de una unidad estructural, es decir, es la macromolécula conseguida por la repetición de dos o más monómeros diferentes.

b) Tipos copolímeros según la distribución de unidades estructurales tenemos:

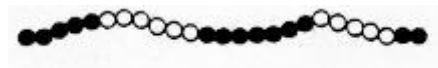
*Copolímeros al azar → Los monómeros se disponen al azar en cadenas.



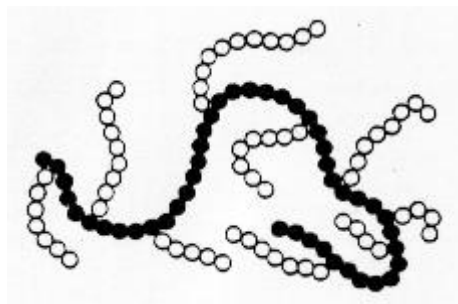
*Copolímeros alternados → Los monómeros se alternan regularmente en la cadena.



*Copolímeros en bloque → Se alternan los grupos de monómeros.



*Copolímeros de injerto → La cadena principal está formada por un monómero y las cadenas laterales por el otro.



c) Según la forma y tipo de ramificaciones tenemos:

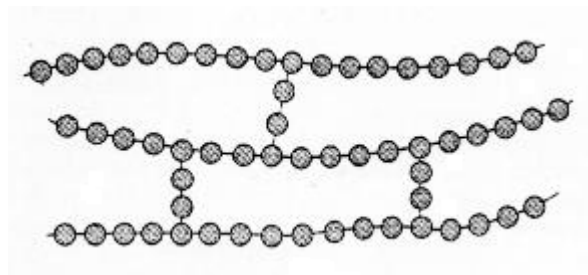
*Polímeros lineales → Los monómeros se unen formando largas cadenas sencillas y flexibles.



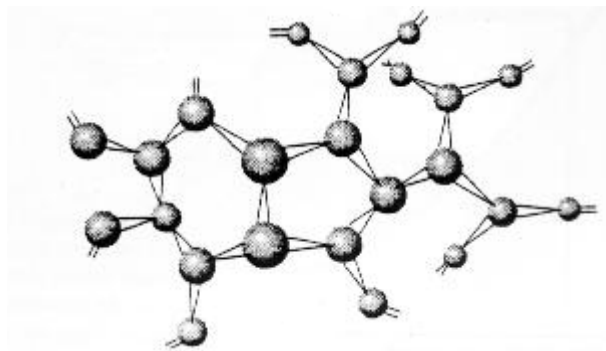
*Polímeros ramificados → La cadena principal se conecta lateralmente a otras cadenas secundarias.



*Polímeros entrecruzados → Las cadenas lineales principales y adyacentes se unen transversalmente por varios puntos.



*Polímeros reticulados → Los monómeros con más de dos grupos funcionales pueden formar redes espaciales, en lugar de las cadenas lineales.



d) Según las propiedades y características de estos materiales al ser calentados tenemos:

*Polímeros termoplásticos → Al aumentar la temperatura no se modifica sustancialmente la naturaleza de sus enlaces y por tanto se comportan plásticamente. Pueden ser conformados en caliente, enfriados y vueltos a calentar o a conformar sin modificar apenas sus propiedades. Permiten su reciclado. Suelen ser lineales.

*Polímeros termoestables → No pueden ser sometidos a altas temperaturas ya que se degradan sus moléculas por reacciones químicas. No permiten su reciclado. Son polímeros tridimensionales y rígidos. Presentan mayor resistencia mecánica que los termoplásticos pero menor tenacidad.

*Elastómeros → Presentan gran capacidad de deformación elástica, recuperan su forma inicial tras cesar el esfuerzo a que son sometidos. La mayoría son copolímeros amorfos y con cierto grado de entrecruzamiento de las cadenas.

e) Según su estructura cristalina tenemos:

*Cristalinos → Si existen importantes dominios de cristalización.

*Amorfos → Si no existe ningún tipo de ordenación cristalina entre las moléculas.

2.1.6 - TIPOS DE POLÍMEROS

Polímeros termoplásticos

Su característica general es que se ablandan al ser calentados y se endurecen al ser enfriados, siendo el proceso reversible y repetible cuantas veces se quiera. Se fabrican con aplicación simultánea de calor y presión. Las cadenas lineales debilitan sus enlaces secundarios al aplicar calor, mientras que con la presión se facilita la movilidad relativa de las cadenas adyacentes. Se producirá degradación irreversible cuando la temperatura del termoplástico se incrementa de forma que se producen fuertes vibraciones moleculares que rompen los enlaces primarios.

Pertenecen a este grupo la mayoría de polímeros lineales y los de estructura ramificada con cierta flexibilidad en las cadenas.

Vamos a diferenciar este grupo en dos subgrupos. Termoplásticos de uso general y termoplásticos en ingeniería.

A) Termoplásticos de uso general

Algunas propiedades de este subgrupo son: baja densidad cercana a 1 g/cm^3 , baja resistencia a la tracción, suele ser menor de 69 Mpa, temperaturas de uso entre 50 y 150 °C.

Algunos ejemplos a mencionar pueden ser polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), acrilonitril-butadieno-estireno (ABS), poliacrilonitrilo (PA) y polimetacrilato de metilo (PMMA).

B) Termoplásticos en ingeniería

En este grupo se incluyen de forma arbitraria aquellos polímeros termoplásticos que presentan un conjunto de propiedades que los convierten en útiles para aplicaciones ingenieriles.

Algunos ejemplos a mencionar pueden ser poliamidas (NYLONS), policarbonato (PC), poliésteres, polisulfonas, poliftalamida (PPA), resinas de óxido de fenileno (PPO), acetales, sulfuro de polifenileno (PPS) y polieterimida.

Polímeros termoestables

Su propiedad principal es que se endurecen al aplicar calor y no pueden ablandarse al seguir calentando. A veces, si se ablandan por el calor pero no pueden adquirir un estado fluido como en el caso de los termoplásticos. Este comportamiento se debe a que sufren un entrecruzamiento y/o reticulación entre cadenas contiguas con enlaces covalentes, que puede llegar hasta un 50% de monómeros entrecruzados, denominado curado. Este fenómeno se genera por calor, por combinación de calor y presión, o por reacción química a temperatura ambiente. De esta forma se dificultan los movimientos de vibración y rotación de rotura de los enlaces entrecruzados y la degradación del polímero.

Poseen, por tanto, la desventaja de que las piezas procesadas no pueden reciclarse y reutilizarse.

Su estructura les confiere buena estabilidad dimensional. Pertenecen a este grupo los polímeros tridimensionales.

Propiedades ventajosas de este tipo de polímeros son:

- a) Elevada estabilidad térmica
- b) Gran rigidez y por tanto baja ductilidad
- c) Alta resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga
- d) Aislantes eléctricos y térmicos
- e) Alto módulo elasticidad

Algunos de los polímeros más destacados en este grupo son: fenólicos (PF), aminorresinas (UF Y MF), resinas epoxi o epoxídicas, poliésteres insaturados.

Polímeros elastómeros

Estos materiales se caracterizan porque pueden modificar sus dimensiones enormemente al aplicarles una tensión, pero cuando ésta se retira son capaces de recuperar sus dimensiones originales.

Un requisito común a estos polímeros para conseguir este comportamiento es que la estructura molecular esté ligeramente entrecruzada. El proceso para conseguir este entrecruzamiento se denomina vulcanización.

DESCRIPCIÓN DE LAS PRINCIPALES FAMILIAS

Las principales familias de plásticos, desde el punto de vista industrial son:

- Poliolefinas, destacando en este grupo el polietileno y el polipropileno.
- Polímeros vinílicos, el caso de policloruro de vinilo.
- Polímeros fluorados, diferenciando entre politetrafluoretileno y poli (tetrafluoretileno/ eterperfluoretilénico).
- Acrílicos, el caso de polimetimetacrilato.
- Estirénicos, destacando el poliestireno.

- Poliamidas
- Acetálicas.
- Policarbonatos.
- Poliésteres de fenileno.
- Celulósicos.
- Fenólicos
- Aminoplásticos.
- Poliésteres.
- Poliuretanos.
- Siliconas
- Blends, las cuales son mezclas de varios polímeros.

3-ESTUDIO DEL MERCADO

El consumo de materiales plásticos durante el año 2004 por parte de los mercados consumidores ha ascendido a 3.934.627 toneladas, que supone un incremento del 3,4% respecto al ejercicio precedente. Considerando la evolución de reciclados, plastificados, cargas y refuerzos, así como el comercio exterior la demanda total del ejercicio analizado ha alcanzado las 4.832.613 toneladas, que representa un alza del 3,5%.

El sector de envase y embalaje continúa siendo el principal mercado por lo que respecta a la demanda de materias plásticas, y con una participación del 45,2% respecto al total de los plásticos consumidos por la industria transformadora en España durante 2004, ha sido el destino de 1.778.175 toneladas, creciendo un 3,8% respecto al último ejercicio. El segundo mercado consumidor ha sido el de la construcción, que ha supuesto un 15,1% respecto al total y ha incrementado su consumo en un 8,4%. Estos dos mercados por si solos han significado el 60,3% de la demanda total de materias plásticas en España.

Tras estos mercados, destaca un segundo grupo de mercados con la siguiente distribución:

- La demanda de material por parte del mercado de automoción ha alcanzado las 397.455 toneladas, un 8,1% superior al ejercicio anterior y ha significado el consumo del 10,1% del total de materias plásticas. Es el destino de materiales plásticos que ha experimentado, junto al mercado de construcción, el comportamiento más favorable en el ejercicio analizado.
- La demanda por parte del mercado de mobiliario ha supuesto 235.495 toneladas, representando un 6,0% respecto al total de mercados. Su demanda se ha incrementado un 2,4% en el ejercicio analizado.
- El consumo de materiales plásticos por parte del sector agrícola ha sido de 235.483 toneladas, un 0,5% inferior al del ejercicio anterior y ha representado un 6,0% de la demanda total de los diferentes mercados.

- La demanda del mercado de electricidad y electrónica ha presentado un consumo de 155.850 toneladas, lo que ha explicado el destino del 4,0% de las materias plásticas transformadas en España. Estos datos suponen una fuerte caída del 9,8% respecto al año anterior.

- El consumo de materias plásticas por parte del mercado de pinturas ha crecido un 1,3%, hasta las 108.445 toneladas. Su porcentaje de participación respecto al total ha sido del 2,8%.

Respecto a la evolución del resto de mercados, cuya demanda individual no ha superado en ningún caso el 2,5% su comportamiento en el año 2004 ha sido el siguiente:

- El consumo de materias plásticas en el mercado de electrodomésticos ha experimentado un incremento del 0,6%, hasta las 96.520 toneladas, y supone el 2,5% de la demanda total. - La demanda del mercado de juguetes y ocio ha caído un 0,7%, hasta las 76.454 toneladas, lo que supone un 1,9% del total.

- La demanda de material para pieza industrial, mantiene el irregular comportamiento de los últimos años y en el año 2004 ha presentado un fuerte descenso que se cifra en el 3,9%. Su consumo ha alcanzado las 82.820 toneladas, lo que representa el 2,1% de la demanda total.

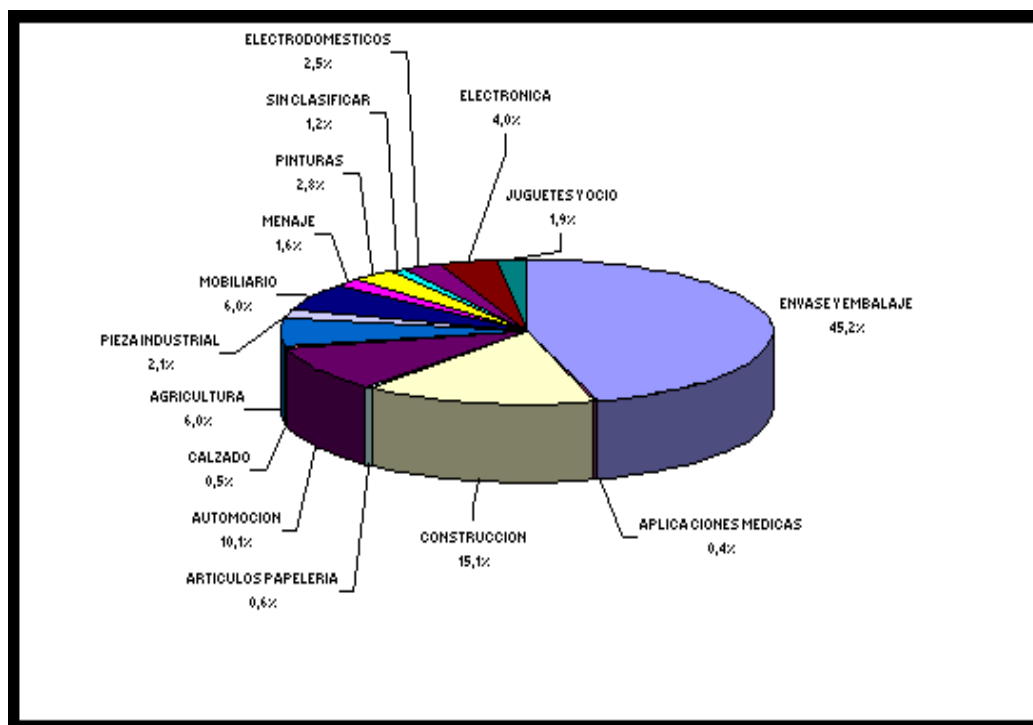
- El análisis del mercado de menaje refleja un incremento del 3,9%, hasta las 64.710 toneladas, un 1,6% respecto al total y sus datos lo vuelven a situar como el tercer mercado consumidor con comportamiento más favorable en 2004.

- El consumo de materiales plásticos por parte del mercado de calzado ha sido de 19.000 toneladas, un 11,2% inferior al ejercicio anterior y ha representado el 0,5% de la demanda total. Su evolución ha sido la más negativa de los mercados destinatarios de materiales plásticos.

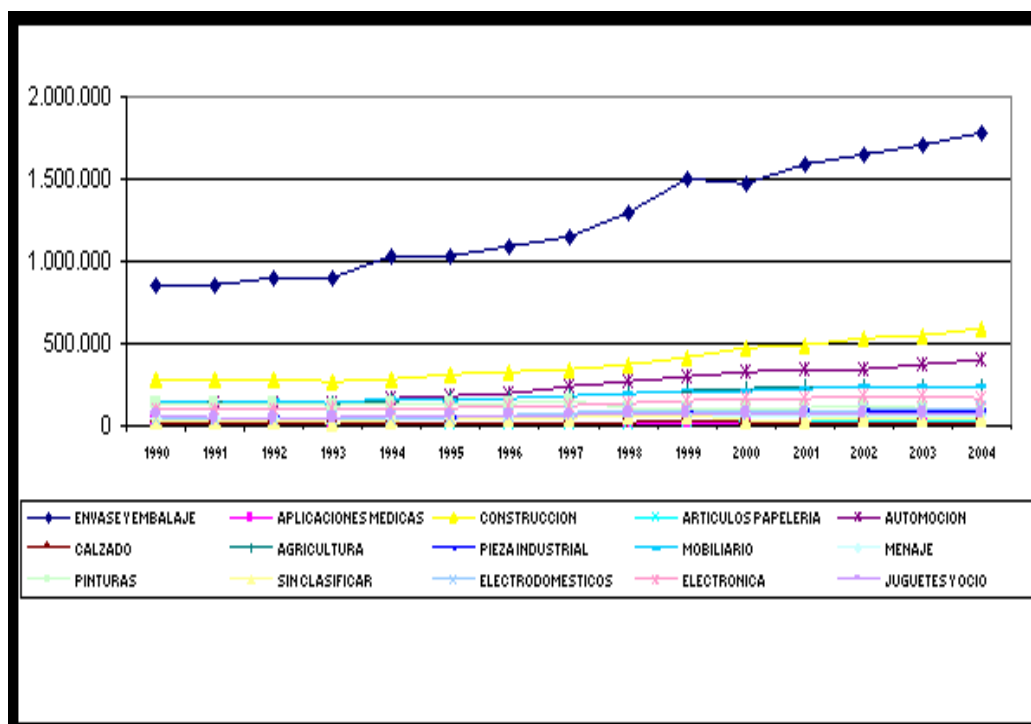
- El mercado de artículos de papelería ha consumido 25.360 toneladas, siendo un 0,2% superior al año precedente y ha significado el 0,6% respecto al total.

- Finalmente, el mercado de aplicaciones médicas también ha significado un 0,4% de la demanda total, lo que representa un descenso del 0,3% frente al ejercicio precedente. Se trata de un mercado que en los últimos años está experimentado un gran auge y, como consecuencia, también está aumentando la utilización de piezas de plástico.

- Finalmente, el mercado de aplicaciones médicas también ha significado un 0,4% de la demanda total, lo que representa un incremento del 10,9% frente al ejercicio precedente. Se trata de un mercado que en los últimos años está experimentado un gran auge y, como consecuencia, también está aumentando la utilización de piezas de plástico.



PARTICIPACION DE LOS MERCADOS EN EL CONSUMO ESTIMADO Año 2004



EVOLUCION DEL CONSUMO DE LOS MERCADOS ANALIZADOS. 1990-2004

Resumen de los mercados consumidores de materias plasticas

-El consumo de materiales plásticos por parte de los diversos mercados analizados en el año 2004 ha sido de 3.934.627 toneladas, lo que representa un incremento del 3,4% respecto al ejercicio anterior. Considerando la evolución de reciclados, plastificados, cargas y refuerzos, así como el comercio exterior la demanda total del ejercicio analizado ha alcanzado las 4.832.613 toneladas.

-El mercado de envase y embalaje es el mayor consumidor, y ha sido el destino del 45,2% de las materias plásticas en el año 2004. El segundo mercado consumidor ha sido el de construcción, con un porcentaje de participación del 15,1%. El consumo de estos dos mercados ha explicado el 59,4% del consumo total de materias plásticas en el ejercicio analizado.

- Un segundo grupo de mercados en función de su consumo ha sido el de automoción (el cual ha significado el 10,1% respecto al total), mobiliario (6,0%), el de agricultura

(6,0%), electrónica (4,0%) y el de pinturas que ha supuesto un 2,8% de la demanda total. Este segundo grupo de mercados ha demandado el 28,9% del consumo total de materiales plásticos.

- Estos dos grandes grupos de mercados descritos han explicado el 89,2% del consumo de material transformado en el año 2004. Del resto de mercados, tan solo el de pieza industrial ha vuelto a presentar un porcentaje de participación superior al 2% (en concreto, el 2,1%). El resto de mercados han oscilado entre el 1,6% que supone la demanda para menaje y el 0,4% que se destina a aplicaciones médicas.

Resumen de la industria productora. Año 2004

- La producción de primeras materias plásticas en el año 2004, ha presentado un crecimiento del 4,8%, hasta los 3.894.779 toneladas. Los resultados han oscilado entre un incremento del 5,7% en el caso de los materiales termoestables, del 5,6% para el grupo de los termoplásticos de gran consumo, y un descenso de los encuadrados en el grupo de plásticos técnicos, que se cifra en el 0,7%.

- Respecto al nivel de precios, el valor de la producción del año 2004 ha sido superior en un 15,7% al dato del ejercicio precedente, suponiendo un claro indicador del fuerte incremento que han experimentado los precios.

- En cuanto al comercio exterior, las importaciones expresadas en toneladas han crecido un 3,6%, mientras que las exportaciones lo han hecho en un 3,2%. La tasa de cobertura del comercio exterior se ha situado en el 81,2%, con un saldo negativo de 492.029 toneladas, que sufre un deterioro mucho menor al experimentado en los últimos años. Esta misma tasa, analizada en valor, se ha situado en el 77,3%.

- El consumo aparente ha crecido el 4,9% en toneladas, mientras que lo ha hecho en un 16,4% expresado en valor, que también refleja la recuperación de precios. El consumo medio de primeras materias plásticas en España por habitante y año se ha situado en los 101,6 Kg en 2004.

4 - PLÁSTICOS DE POLIESTIRENO

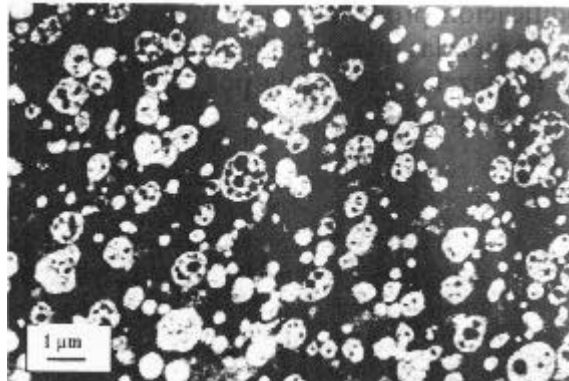
4.1 - INTRODUCCIÓN

HIPS



El poliestireno de alto impacto o poliestireno modificado con caucho (HIPS) es un termoplástico blanco, de translúcido a opaco, resistente al desgaste y que presenta una alta resistencia al impacto.

Un material diferente, basado en parte en copolímero de estireno y butadieno, tiene sin embargo una microestructura algo más compleja. Se comercializa bajo el nombre de poliestirenos de alto impacto (HIPS) y se prepara disolviendo polibutadieno en estireno y polimerizando éste por procedimiento convencionales. El resultado final, además del polibutadieno y poliestireno contiene pequeñas cantidades de un copolímero de bloque de estireno y butadieno, producido a partir de dobles enlaces del polibutadieno que se abren por acción del iniciador y que incorporan preferentemente el monómero estireno presente. Eso hace que la mezcla de PS y PBD (que no inmiscibles) esté estabilizada, al estar situados los copolímeros de bloque en la interfase de ambos polímeros, lo que disminuye la tensión interfacial facilitando la copatibilidad y estabilidad de la mezcla. A continuación podemos observar la microestructura de un HIPS.



Morfología del HIPS. Sobre un continuo oscuro de PS se observan islotes de PBD, pero que a su vez contienen zonas de PS. La estabilización de las fases se produce gracias a los copolímeros de bloque preparados in situ.

Pequeños contenidos de BD, inferiores en todos los casos al 10 %, incrementan la resistencia al impacto en un factor superior a dos.

Las microfases elásticas de PBD juegan el papel de amortiguadores del impacto, acabando con la clásica fragilidad del PS homopolímero.

4.2 - PROPIEDADES DEL HIPS

4.2.1- PROPIEDADES QUE CARACTERIZAN AL PRODUCTO

*Densidad → 1,04 g/cm³

*Estructura → Termoplástico amorfo, con mayor absorción de humedad que el poliestireno. El HIPS se fabrica como copolímero de estireno y butadieno (S/B), o bien como mezcla de poliestireno y caucho de butadieno.

*Color → La presencia de butadieno hace que se pierda la transparencia y el plástico se hace turbio o incluso opaco; se puede colorear sólo con colores cubrientes. Si la modificación se hace con elastómeros especiales, se puede fabricar incluso tipos de HIPS transparentes.

***Propiedades mecánicas →**

- Resistencia al impacto y al choque
- Resistencia mecánica

***Propiedades eléctricas →**

- Pérdidas dieléctricas bajas, pero en algunos casos algo superiores al poliestireno.
- Fuerte carga electrostática (recurriéndose a aditivos antiestáticos).

***Propiedades térmicas →**

- Uso hasta 75 °C; gracias al componente caucho, hasta temperaturas de – 40°C.
- Arde generando humo denso, pero no gotea.

***Resistencia →**

- En el aire, menor tendencia que el poliestireno.
- Hay tipos especiales de poliestireno con mayor resistencia, por ejemplo para la fabricación de frigoríficos.

***Propiedades fisiológicas →**

- En determinadas formulaciones inocuo.

***Tensofisuración →**

- En el aire, menor tendencia que el poliestireno.
- Hay tipos especiales de poliestireno con mayor resistencia, por ejemplo para la fabricación de frigoríficos.

Es de interés notificar que algunas propiedades como es la resistencia al impacto del poliestireno pueden variarse dentro de amplios márgenes a través del tipo y cantidad, forma y distribución de la fase caucho (elástica), a través de la estructura del material soporte (aglutinante, matriz) y a través del enlazamiento del caucho sobre dicho soporte o matriz.

Los tipos S/B con un 3% de caucho se consideran medianamente resistentes al impacto, con un 3-10% se consideran de alto impacto y del 10-15% se consideran superresistentes.

El estireno/butadieno con partículas de caucho de diámetro entre 1-10 μm tiene mayor tenacidad (sobre todo resistencia al impacto, resistencia mecánica y resistencia a la deformación por calor) que el homopolímero de estireno. Los tipos S/B con diámetros de partículas 0.1/0.3 μm presentan brillo grande y rigidez, mientras que los tipos con diámetro mucho mayor (3 μm) se caracterizan por disponer de una resistencia a la tensofisuración netamente superior.

Otras opciones de modificar las propiedades S/B son la sustitución del butadieno por caucho de etileno-propileno-dieno (mejora resistencia a la intemperie) o bien la adición al plástico de cantidades no superiores al 10 % de negro de humo, o de lanillas o fibras metálicas, con el fin de aumentar su conductividad eléctrica.

Podemos decir que las propiedades técnicas no dependen solamente de las propiedades de los componentes puros. Numerosos parámetros afectan a las propiedades técnicas de los productos finales:

	PRODUCTO FINAL	COMPONENTE DEBIL
MATRIZ Peso molecular Distribución peso → Molecular Aditivos	Rigidez	Tipo de caucho
	Dureza	Phase volumen ratio
	Fluidez	Tamaño partícula
	Deformación al calor	←Distribución tamaño partícula
	Craqueo	Estructura de la partícula
	Resistencia	Temperatura
	Brillo	Reblandecimiento
	Transparencia	Crosslinking density rubber
	Resistencia erosión	

Hay una serie de propiedades físicas que caracterizan al producto. Dichas propiedades se enumeran a continuación, junto con el ensayo ASTM con el cual se determina:

Propiedad	Ensayo ASTM
Índice de fluidez	D1238
Temperatura reblandecimiento VICAT	D1525
Resistencia ruptura por tracción	D638
Límite de elasticidad	D638
Elongación a la ruptura	D638
Resistencia a la flexión	D790
Resistencia al impacto	D256
Peso específico	D792

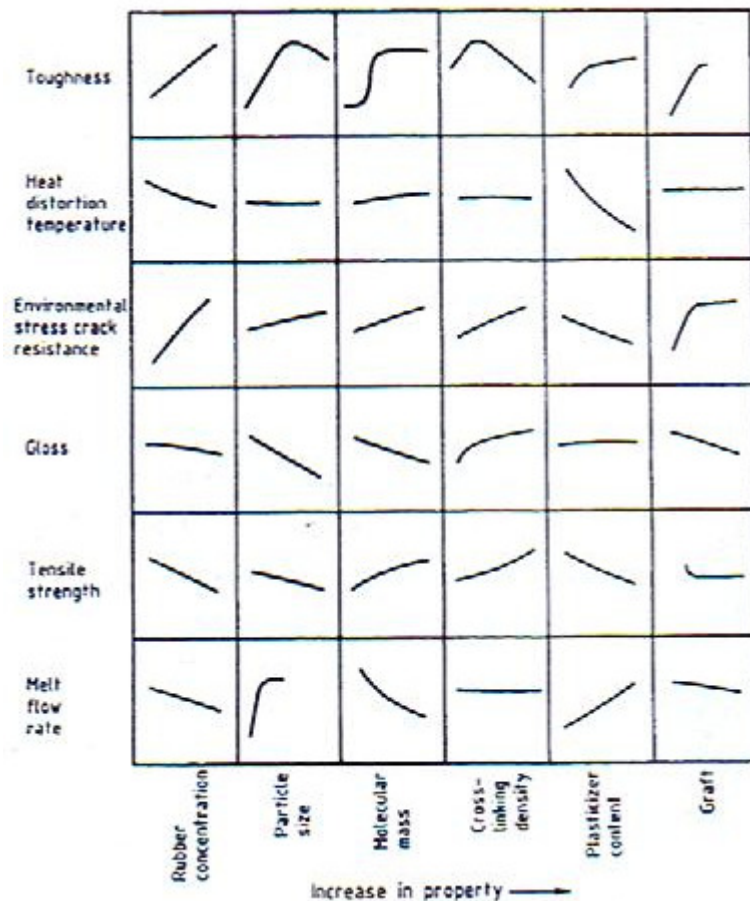
4.2.2- RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTRUCTURA

La siguiente figura muestra la relación entre algunas propiedades físicas y algunos parámetros que determinan la estructura del polímero. Esta figura ilustra que la optimización de cualquier propiedad física, mediante un parámetro que determine la estructura puede influir negativamente en otras propiedades. La estructura del polímero se determinará por combinación de las propiedades físicas deseadas.

Atendiendo al esquema podemos advertir las siguientes observaciones:

- 1- Contenido en caucho: El grado del HIPS viene clasificado de acuerdo con el contenido de polibutadieno (PB). Semi-impacto (3% PB); resistente al impacto (6% PB); alta resistencia al impacto (8-10 %). El criterio real no es pues el contenido en caucho, sino en polibutadieno. No obstante, el caucho es el que determina el porcentaje de polibutadieno injertado; tres veces la cantidad de caucho añadido.
- 2- Tamaño de partícula: El tamaño de partícula de la fase caucho es el factor determinante para la resistencia al impacto del producto. El óptimo está entre 1-5 μm . Partículas de caucho más pequeñas de 1 μm dan al HIPS más brillo y unos productos finales con un brillo superficial mejorado.

- 3- Densidad de reticulación: La densidad de reticulación no debe de ser muy alta porque permitiría la pérdida de elasticidad aportada por la fase caucho. La reticulación es una reacción térmica y ocurre avanzada la conversión en la sección de desgasificación de la planta de polimerización.



Relación entre algunas propiedades físicas

4.3 - CAMPOS DE APLICACIÓN DEL HIPS

El HIPS es muy utilizado por la industria debido a su fácil proceso de fabricación y relativo bajo coste de producción. La utilización del HIPS es muy extensa:

- ◇ Planchas, láminas planas, monofilamentos.
- ◇ Tapas y revestido de máquinas: carcasas de aspiradoras, ventiladores, televisores, aparatos de radio, piezas de cámara fotográficas, secadores tipo campana, partes interiores de frigoríficos.

- ◇ Tablero de a bordo de automóviles, guanteras, revestido de volantes.
- ◇ Envases alimentarios: cosméticos, productos farmacéuticos.
- ◇ Envases de artículos técnicos: cajas aplicables.
- ◇ Mobiliario: fregaderos, accesorios para baño, cajones, apliques, maletas, vajilla desechable.
- ◇ Artículos de escritorio: archivadores, bolígrafos, cajas.
- ◇ Juguetes.
- ◇ Artículos de usar y tirar.

El uso más amplio del HIPS está en los envases y desechables, especialmente en productos de uso alimentario. En los últimos años un mayor desarrollo y estudio del HIPS se ha enfocado hacia otros productos y usos, compitiendo con otros polímeros de ingeniería. Este crecimiento en el mercado se centra en el uso del HIPS para el revestimiento de máquinas y en la rama de automoción.

4.4 - TRANSFORMACIÓN

El HIPS puede ser empleado en cualquier proceso tecnológico convencional para termoplásticos: moldeo por inyección, termoformado, moldeo en láminas o en película por extrusión.

Particularmente, los polímeros del HIPS no absorben la humedad, y bajo condiciones normales no necesitan de secado. Ocasionalmente, pueden recoger algo de humedad y afectar al producto final. Un secado de 2-3 horas a 160 ° F, eliminará todo el exceso.

Aunque los polímeros HIPS son compatibles con otros, el equipo que se requiere para su transformación debería ser purgado antes de su elaboración, para asegurar la integridad del producto final. El HIPS es incompatible con ABS, PVC, PP, PE, acrílicos o demás plásticos. La mezcla con estos plásticos durante su elaboración puede causar el deslaminado y una significativa pérdida de las propiedades físicas.

Extrusión e inyección son los dos procesos más usados para la transformación del HIPS. En general, para la extrusión se utilizan polímeros con un índice de fluidez menor de 4 (1,5 a 4,0 g/10 min.) y una temperatura de fundición de 400-500 °F, y para la inyección con el índice de fluidez mayor de 4(5.0 a 15 g/10 min) y una temperatura de fundición

de 350-500 ° F. El índice de fluidez viene dado en g/ 10 min y se mide mediante el ensayo ASTM D1238.

4.5 – METODOS DE FABRICACION

4.5.1 – INTRODUCCION

El HIPS se obtiene a partir de la polimerización por radicales libres del estireno monómero en presencia de un material elastomérico.

Principalmente la polimerización se puede llevar a cabo en masa o en suspensión, aunque también podemos mencionar una polimerización en solución o bien por emulsión. Estos dos métodos principales difieren principalmente en la forma de eliminar el calor generado, ya que las reacciones que se producen son muy exotérmicas.

4.5.2 – POLIMERIZACION EN MASA

La polimerización en masa (continua) es el método más comúnmente empleado para la fabricación de HIPS y con el que se obtiene una pureza del producto más elevada (no es necesario eliminar impurezas, ni requiere de otros aditivos) y productos de mayor peso molecular.

En el se distingue cuatro etapas básicas:

a) Prepolimerización

Consiste en unos tanques agitados, de tamaño considerable con serpentines internos de refrigeración con agua para el control de la temperatura, donde la alimentación, una solución de caucho en estireno, se hace polimerizar hasta una conversión que garantice que la inversión de fase se haya completado. Las aguas residuales son separadas para su tratamiento.

b) Polimerización

La reacción se completa en un reactor tubular en forma de una ó varias torres en serie de unos 8 metros de longitud que operan a temperatura programada entre la cabeza (110 – 140 °C) y el fondo (160 – 200 °C). Se alcanza una conversión del 92 – 98 % en unas 3 – 10 horas. Los materiales más usados para la construcción de los reactores utilizados tanto para la polimerización en masa como en suspensión son el aluminio, acero

inoxidable o materiales revestidos del propio acero inoxidable. El cobre no se utiliza porque produce el descoloramiento del polímero.

El control de la temperatura es muy importante para alcanzar los pesos moleculares óptimos; para ello no son suficientes las camisas, si no que se emplean serpentines internos que reducen la distancia entre zonas de intercambio de calor y evitan los gradientes de temperatura. También se emplean agitadores lentos a fin de evitar la canalización del fluido y mejorar la distribución del calor.

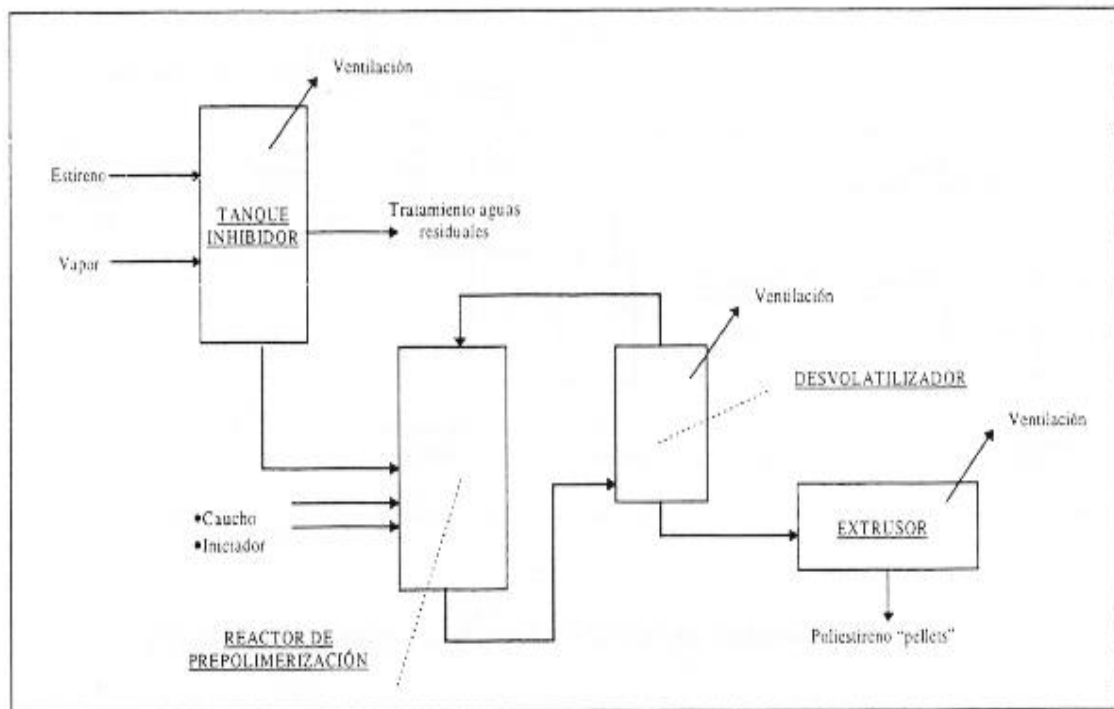
c) Desvolatilización

El polímero proveniente de la polimerización pasa por uno ó más desvolatilizadores, donde se le extrae el monómero residual, el solvente, algunos monómeros de bajo peso molecular y otros contaminantes. El estireno y el solvente son reciclados y los contaminantes eliminados.

d) Extrusión

El polímero purificado se extrusiona, en forma de hilos y se corta para formar la granza. El problema principal es evitar los gradientes de temperatura que provocan canalizaciones del fluido debido a la sensibilidad de la viscosidad con la temperatura. El sistema está dividido en varias zonas de temperatura que se controlan automáticamente por circulación Dowthem a través de los hilos de refrigeración y calefacción (en determinadas zonas se extrae calor de polimerización y en otras se suministra para mantener la viscosidad adecuada, sobre todo en el fonde, donde existe un adaptador cónico de salida). Para reducir la viscosidad y facilitar la transmisión del calor puede añadirse un disolvente como puede ser el etilbenceno, y restringiendo la reacción a bajas conversiones. Con esto se logra que la viscosidad del medio disminuya y se facilite la evacuación del calor, reduciéndose a su vez la posibilidad de autoaceleración.

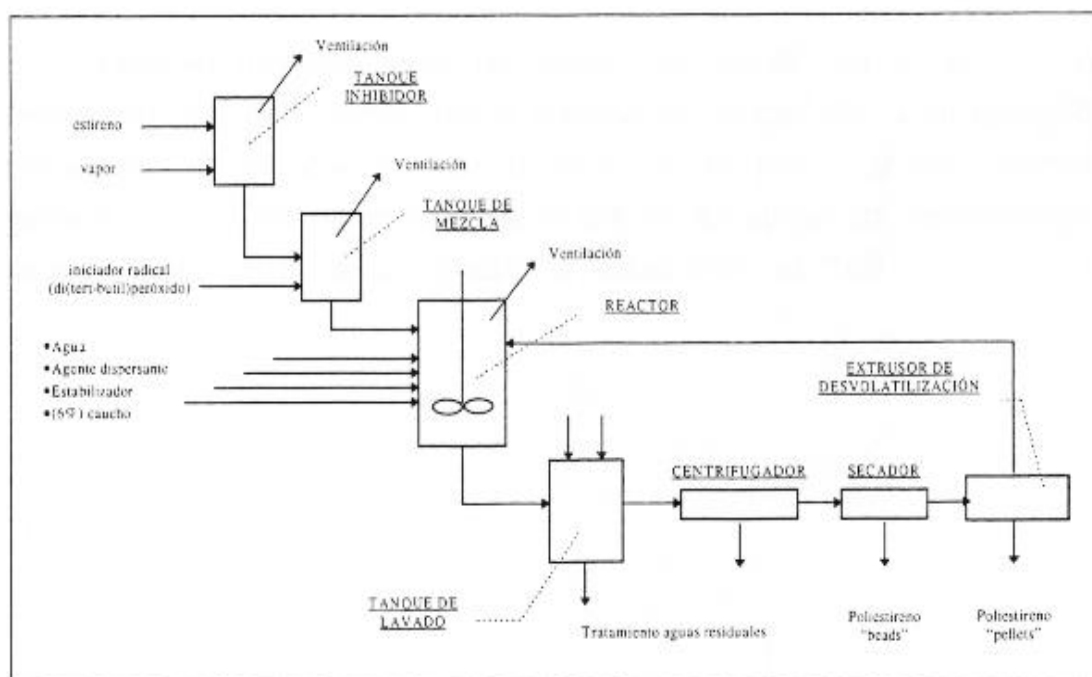
Como desventaja, el coste se incrementa, debido a que se ha de recuperar y reciclar el solvente y el estireno que no ha reaccionado.



Esquema de la polimerización en masa del HIPS

4.5.3 – POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

Es esencialmente una polimerización en masa, en la que la mezcla reaccionante (el monómero que lleva disuelto el catalizador y los aditivos que son básicamente agentes de suspensión como alcohol polivinílico, fosfato cálcico, arcilla coloidal, hidroximetil celulosa, acrilatos en proporciones del 0.05- 0.5 %) está suspendida en forma de gotas en un medio inerte. Cada gota actúa como un pequeño reactor de polimerización en suspensión tanto el monómero como el polímero son insolubles en el dispersante, que generalmente es el agua.



Esquema de la polimerización en suspensión del HIPS.

Con la polimerización en suspensión se prepara una solución de estireno e iniciador. El resultado de la mezcla se alimenta a un reactor agitado, que contiene agua, donde un agente dispersante y un estabilizante de la suspensión son añadidos junto con el caucho. El polímero queda en forma de perlas que sedimentan cuando cesa la agitación, se separan por filtración o contrifugación, se lavan con ácido para eliminar cualquier producto residual contaminante y se secan. Posteriormente el polímero pasa a una extrusora de desvolatilización para eliminar cualquier compuesto estirénico que no haya reaccionado.

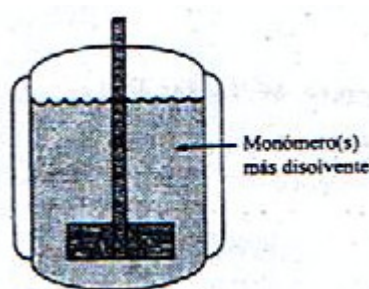
El tamaño de las partículas y la naturaleza del producto están afectados (además de por la elección del agente de suspensión) por la velocidad de agitación y el diseño mecánico del reactor (forma del recipiente, deflectores).

Podemos establecer un estudio comparativo de ambos métodos que nos ayude, una vez avanzado el proyecto, a elegir el método más conveniente para la polimerización del HIPS.

También hay que tener en cuenta las fuentes de emisión en la producción del HIPS, según sea el proceso en suspensión o en masa. El etilbenceno es el solvente más utilizado en la polimerización. Además generalmente las emisiones fugaces se dan en las etapas de centrifugación, secado y extrusión, por el uso de aditivos perjudiciales.

4.5.4 – POLIMERIZACIÓN POR SOLUCIÓN

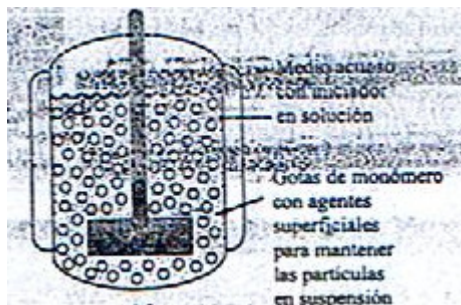
El monómero se disuelve en un disolvente no reactivo que contiene el catalizador. El calor liberado en la reacción es absorbido por el disolvente, con lo que disminuye la velocidad de reacción.



4.5.5 – POLIMERIZACIÓN POR EMULSIÓN

Semejante a la polimerización al caso anterior porque se emplea agua como medio, pero se agrega un agente tensioactivo para dispersar el monómero en el agua en forma de partículas muy pequeñas.

Modernamente se han desarrollado procesos de polimerización en masa continua con reactor de lecho fluidizado. Se aplican generalmente cuando el monómero es gaseoso, lo que supone ventajas de reducción de las condiciones de temperatura y presión requeridas para el desarrollo de la reacción.



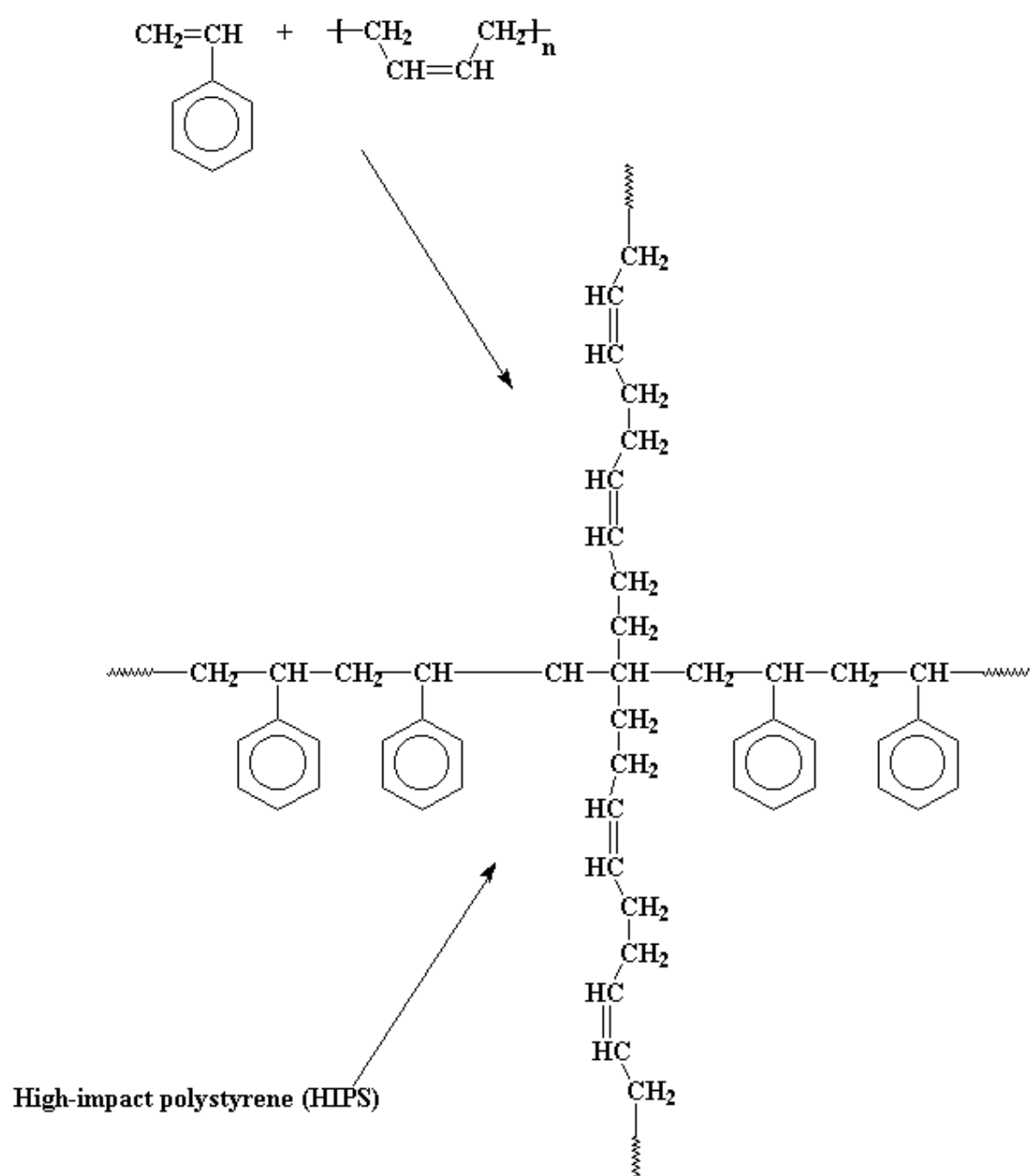
4.5.6- ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS PRINCIPALES MÉTODOS DE FABRICACIÓN.

<i>Características de la polimerización</i>	<i>En suspensión</i>	<i>En masa</i>
<i>Velocidad de reacción</i>	elevada	Baja según proceso
<i>Viscosidad</i>	Baja (de la fase continua acuosa)	Alta (dificultando la transmisión de calor)
<i>Transmisión de calor</i>	Excelente(gran área superficial de las gotas dispersas)	Se facilita añadiendo un disolvente como es el etilbenceno, restringiendo la reacción a bajas conversiones.
<i>Agitación y bombeo</i>	Sencillos	Complicados (se ha de recuperar y reciclar el solvente y el estireno que no han reaccionado)
<i>Separación de polímero</i>	Fácil	Fácil
<i>Utilización del volumen del reactor</i>	Pobre (porque la mayor parte está ocupada por el agua)	Alta
<i>Pureza del producto</i>	Contaminación (agentes en suspensión e impurezas solubles en agua)	Alta (ausencia de contaminantes)
<i>Forma del producto final</i>	Necesita de extrusión y troceado	Necesita únicamente de extrusión.
<i>Velocidad de polimerización</i>	menor	Mayor
<i>Coste</i>	Elevado	Inferior
<i>Temperatura (°C)</i>	110-170	80-200
<i>Presión</i>	reducida	Extremadamente reducida.

Estudio comparativo polimerización en suspensión versus polimerización en masa.

4.6- ESTRUCTURA

El poliestireno de alto impacto está compuesto por homopolímero de estireno en presencia de polibutadieno. El producto final presenta una estructura bifásica: una fase continua de poliestireno que contiene una fase dispersa de caucho.



Para obtener esta estructura se ha de producir una inversión de fase durante la polimerización del estireno, mecanismo que se describe a continuación. La siguiente figura nos muestra la secuencia de acontecimiento que tienen lugar durante la inversión de fase en la polimerización en masa del estireno en presencia de polibutadieno.

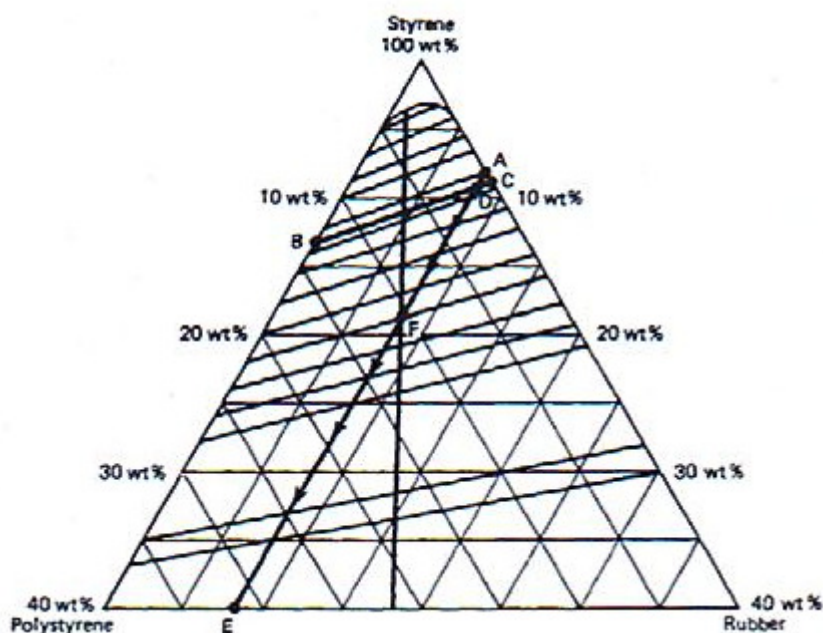


Diagrama ternario de fases para el sistema estireno-poliestireno-polibutadieno

La descripción de este proceso se muestra mediante un ejemplo: Polimerización de una solución de estireno con un 8 % en peso de polibutadieno (A) con un incremento de conversión a poliestireno (B).

En el punto A existe una única fase: El polibutadieno disuelto en estireno. La separación de fases aparece cuando el estireno comienza a polimerizar. Esto ocurre inmediatamente después del punto A, a partir del cual existen dos fases. Una continua: la disolución de polibutadieno en estireno, y una dispersa: gotas de poliestireno disueltas en estireno. La composición de las dos fases viene dada por los puntos B y C, para la fase rica en poliestireno y la fase rica en polibutadieno, respectivamente.

La relación entre las dos fases viene dada por la ley de los segmentos diversos BD/DC. Como la reacción de polimerización del estireno sigue la línea AE, la composición de las fases y la relación del volumen puede leerse por las líneas trazadas. Y como puede verse la fracción en volumen de la fase P el poliestireno aumenta. En el punto F, las

fracciones en volumen de la fase de polibutadieno y del poliestireno son aproximadamente iguales, y, si la agitación es la adecuada, la inversión de fase empieza a ocurrir, el poliestireno se convierte en la fase continua que contiene pequeños nódulos de la solución de caucho, que será la fase dispersa.

Esta etapa es crítica para el éxito del proceso porque aquí es donde los nódulos de caucho más importantes se forman en tamaño. Dependiendo del grado y el tipo de agitación, el control del tamaño del caucho disperso será el deseado. Además si la agitación es insuficiente la fase de inversión no se da y el producto obtenido es un producto intermedio con propiedades inferiores a las deseadas.

5-CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN

5.1- INTRODUCCIÓN

En este apartado se pretende describir las reacciones que tienen lugar durante la polimerización por radicales libres del estireno en presencia de polibutadieno, para la formación del HIPS.

Esta polimerización se desarrolla en tres etapas fundamentales: iniciación, propagación y terminación de las moléculas del polímero.

⇒ Iniciación : La creación de moléculas activas a partir del monómero. Tiene lugar en presencia de calor, presión y de un catalizador (normalmente de tipo peróxido) llamado iniciador. En estas condiciones éste crea radicales libres con un electrón desapareado que atrae los electrones del doble enlace de una molécula de monómero y se fijan a ella. Una vez queda la molécula de monómero como radical libre la polimerización sigue su curso entrando en la siguiente etapa.

⇒ Propagación: Es la etapa en que se va incrementando el tamaño de la cadena radical libre de polímero por sucesivas adiciones de nuevas moléculas de monómero. La velocidad de propagación es muy rápida; la reacción es espontánea porque la energía del sistema disminuye durante el proceso. La energía de los enlaces sencillos carbono-carbono del monómero, es un proceso aleatorio, por lo que la longitud final de las cadenas es muy variable. Este hecho afecta a la regularidad estructural y a las propiedades del polímero obtenido. Con catalizadores estereoespecíficos (Ziegler-Natta) se han llegado a conseguir polímeros con mejores características mecánicas en condiciones de presión y temperatura menores.

⇒ Finalización o terminación: La etapa de propagación acaba de dos formas principales: por reacción o interacción entre dos cadenas con extremos activos.; por reacción de un extremo activo de la cadena con una molécula radical libre de iniciador excedente o con una molécula radical de otra especie química adicionada denominada

finalizador. También la presencia de pequeñas cantidades de impurezas producen la catálisis de la reacción de finalización de la cadena.

Las velocidades de cada etapa se controlan para obtener finalmente un polímero con un grado de polimerización predeterminado, aunque con una distribución de pesos moleculares.

Esta forma de polimerización puede aplicarse tanto para obtener homopolímeros como copolímeros.

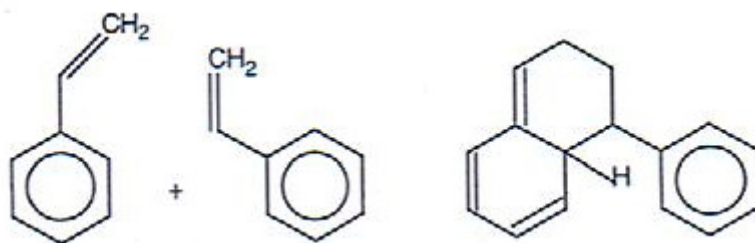
También se incluyen otro tipo de reacciones que influyen ya sea en las propiedades del producto final, como lo son las reacciones de transferencia de cadena y la formación de oligómeros o ya sea en la velocidad de reacción, como es la inhibición y el retardo.

5.2- INICIACIÓN

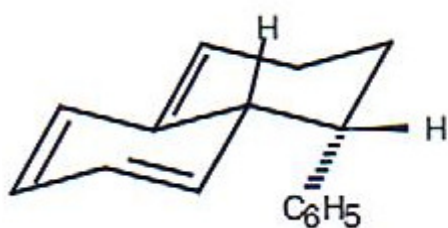
5.2.1- INICIACIÓN TÉRMICA POR RADICALES LIBRES

La familia del estireno monómero es casi la única en sufrir una espontánea o térmica polimerización simplemente por calentamiento a 100 °C. El estireno actúa como su propio iniciador. Muchos derivados del estireno actúan igual, con pequeñas diferencias (ej. Vinilpiridina, vinilfurano y viniltiofeno).

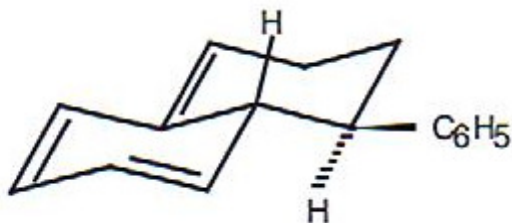
Una reacción Diels-Alder entre dos moléculas de monómero produce radicales libres para la polimerización.



Esta dimerización produce dos estereoisómeros

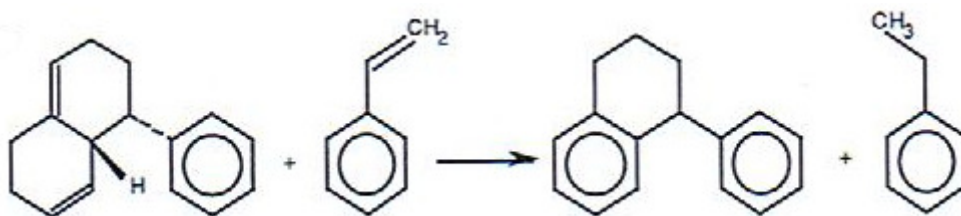


1-feniltetralin' axial
(fenil axial)



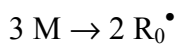
1-feniltetralin' ecuatorial
(fenil ecuatorial)

Únicamente el isómero axial es capaz de reaccionar de nuevo con otra molécula de estireno para producir los dos monoradicales responsables de la iniciación térmica de la propagación de la cadena:

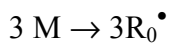


1-feniltetralin' axial

Estos dos monoradicales inician entonces el crecimiento de la cadena. Aunque por lo descrito en este punto la reacción de iniciación térmica sea:



Se ha comprobado que esta reacción sigue una cinética de tercer orden:



Cualquiera de los radicales libres crece muy rápidamente por repetidas adiciones de estireno a la cadena.

⇒ La velocidad inicial de polimerización térmica del estireno viene dada por:

$$\text{velocidad inicial, \%h} = 3.55 \cdot 10^{11} e^{-(9613/T)}$$

(donde T = temperatura absoluta, K)

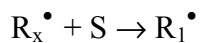
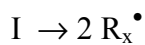
⇒ El peso molecular medio viene dado por:

$$\text{peso molecular medio, } M_w = 6.13 \cdot 10^6 \times e^{-0.02241}$$

(donde t = temperatura, °C)

5.2.2- UTILIZACIÓN DE INICIADORES

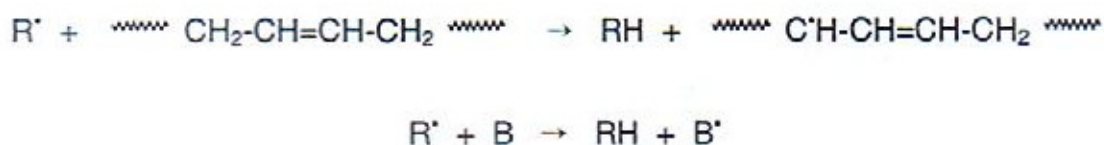
Aunque el estireno sea capaz de producir radicales libres térmicamente, la utilización de iniciadores incrementa la concentración de radicales libres y por lo tanto la velocidad de reacción. Generalmente, la reacción que describe la formación de radicales libres a partir del iniciador es:



Donde S representa el estireno.

5.2.3- FORMACIÓN DE GRUPOS RADICALES DEL POLIBUTADIENO

Se produce cuando un radical cualquiera reacciona por transferencia con una molécula de polibutadieno.



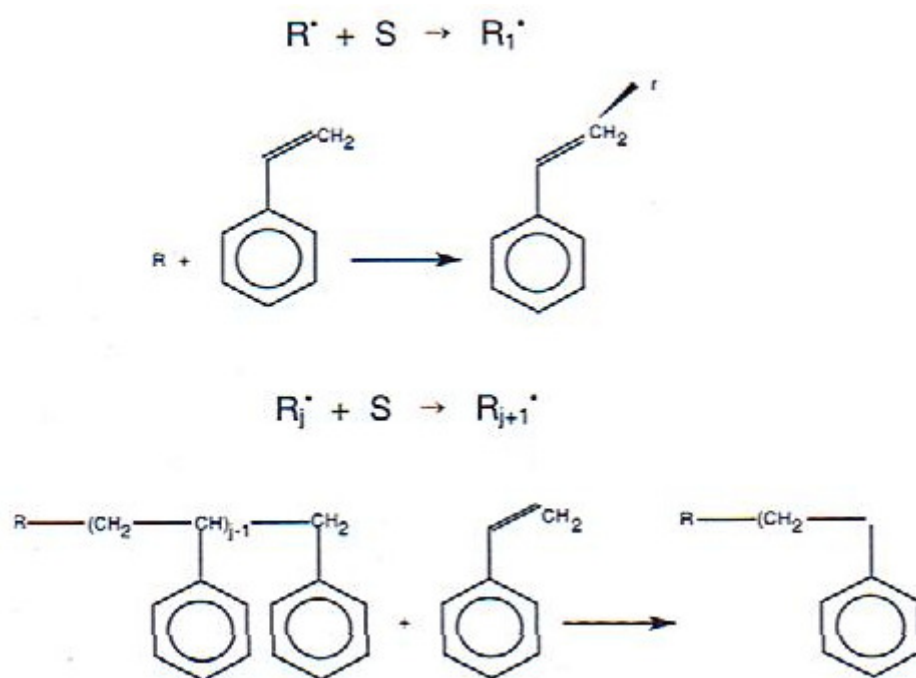
Este grupo radical de polibutadieno reaccionará con el estireno monómero, creciendo la cadena de poliestireno injertada a una cadena de polibutadieno, como se ve en la etapa de propagación.

5.3- PROPAGACIÓN

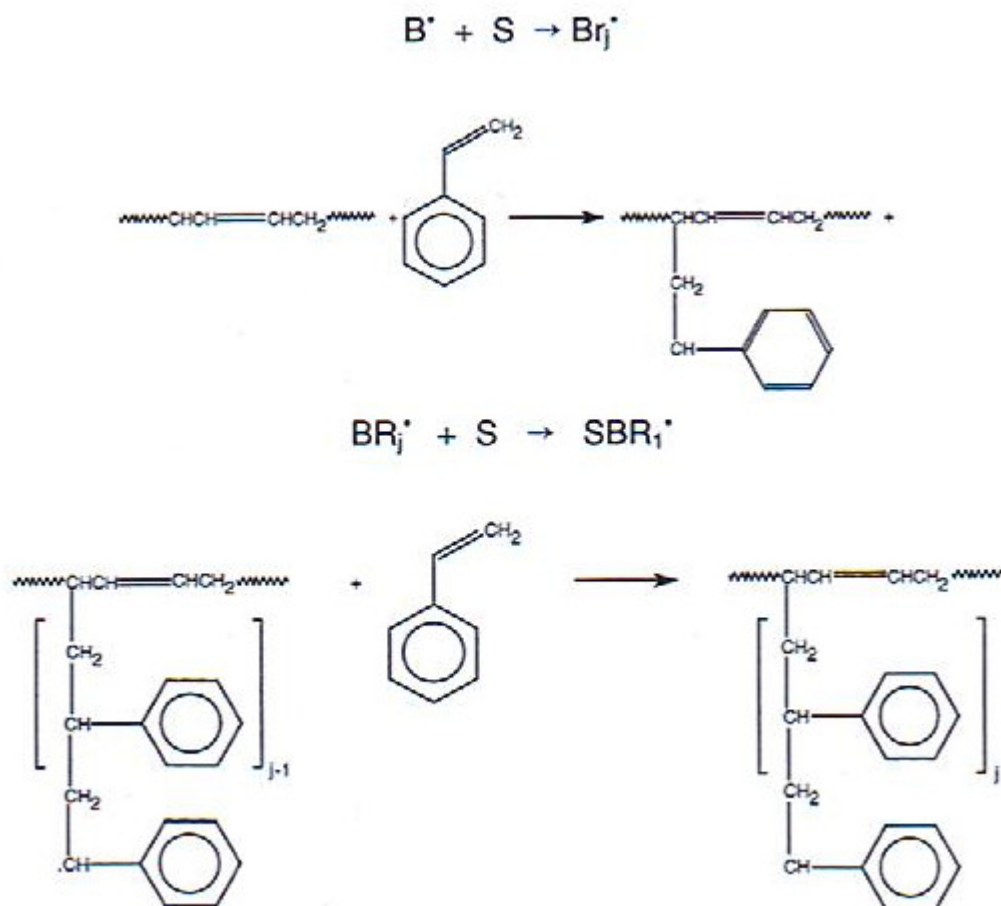
Es la fase más sencilla de la reacción de poliadición, ya que los radicales generados, van adicionando monómeros para proseguir la formación del polímero. Esta fase se produce rápidamente y la concentración de radicales poliméricos llega hasta un punto en que se alcanza un estado estacionario. A medida que aumenta el tamaño molecular, la viscosidad crece y las grandes moléculas difunden lentamente en la masa. No obstante la velocidad de las colisiones puede considerarse idéntica ya que el radical terminal tiene o sigue teniendo una gran movilidad, y a ello es debida los cambios de configuración en la macromolécula.

El crecimiento de las cadenas de polímero se da incorporándose el monómero a una cadena de poliestireno ❶ o a una cadena de poliestireno injertada a una cadena de polibutadieno ❷.

- ❶ Unión de un monómero de estireno a una cadena de poliestireno:



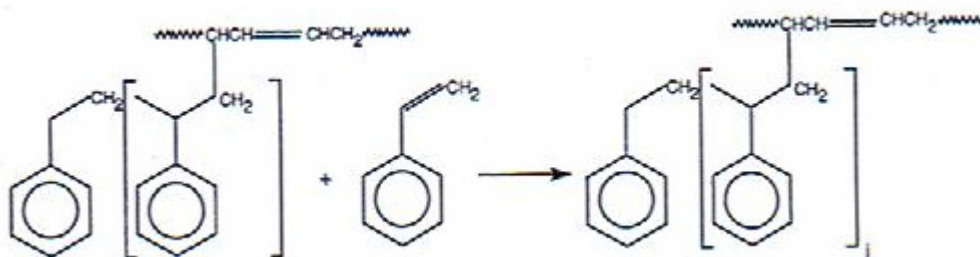
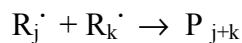
② Unión de un monómero de estireno a una cadena de poliestireno injertada a una cadena de polibutadieno:



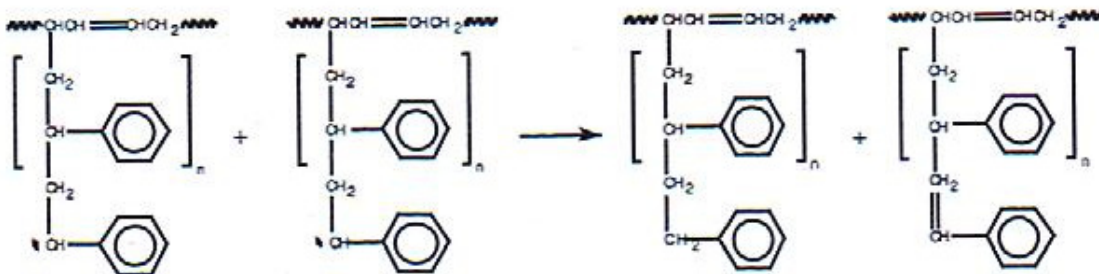
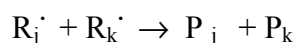
5.4- TERMINACIÓN

Esta fase consiste en que los radicales libres poliméricos pierdan actividad y de esta forma se obtenga el polímero inerte. Este se alcanza por: A temperaturas inferiores a 80°C, la etapa de terminación del crecimiento de la cadena se da por combinación de radicales libres ①. A temperaturas superiores a 80°C, la etapa de terminación del crecimiento de la cadena se da por desproporción ②. Y transferencia de cadena por Diels-Alder ③.

❶ Terminación por combinación de radicales libres:



❷ Terminación por desproporción molecular:

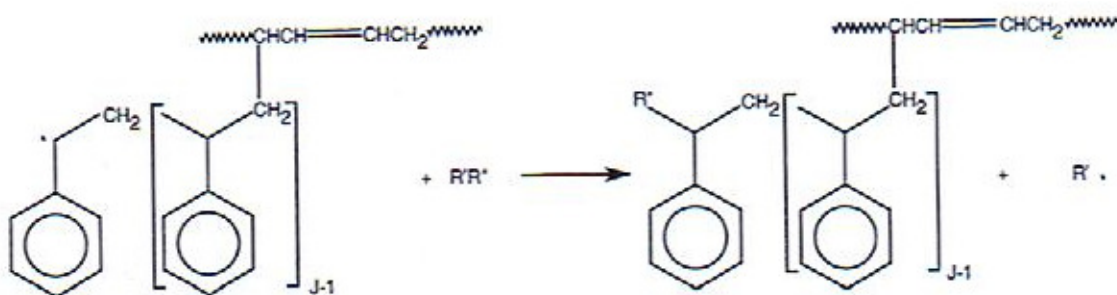
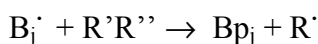
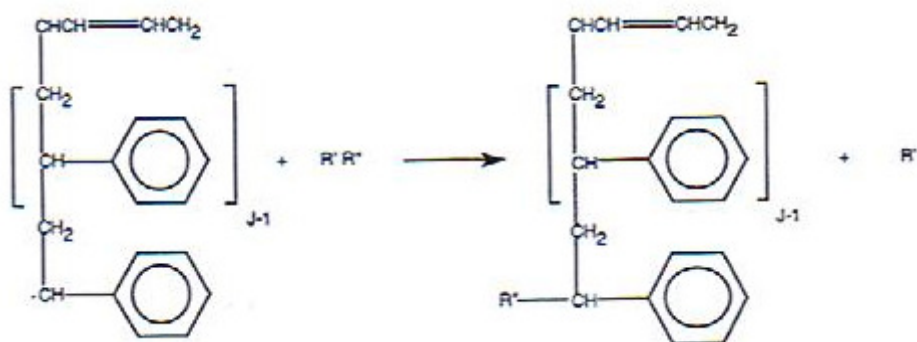
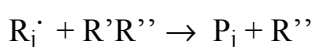


❸ Reacciones de transferencia de cadena:

Las reacciones de transferencia de cadena son unas reacciones que tienen lugar en todas las polimerizaciones de radicales libres, en este caso en la polimerización de estireno monómero en presencia de polibutadieno. Se trata, pues, de una reacción del radical libre del polímero que se propaga con otro compuesto. En nuestro caso puede ser el monómero, el solvente, el polibutadieno, el poliestireno, o un agente químicamente añadido.

La constante de transferencia de cadena es C_q donde $C_q = K_{TR}/k_p$, siendo K_{TR} y k_p las constantes de transferencia de cadena y de propagación respectivamente. Cuanto mayor es C_q , más efectivo es el agente de transferencia de cadena. La transferencia a monómero tiene una $C_q \approx 1 \cdot 10^{-5}$, lo que hace que esta reacción de transferencia de cadena sea despreciable frente a la reacción de propagación.

En general, las reacciones de transferencia de cadena que tienen lugar en la polimerización del HIPS se definen:



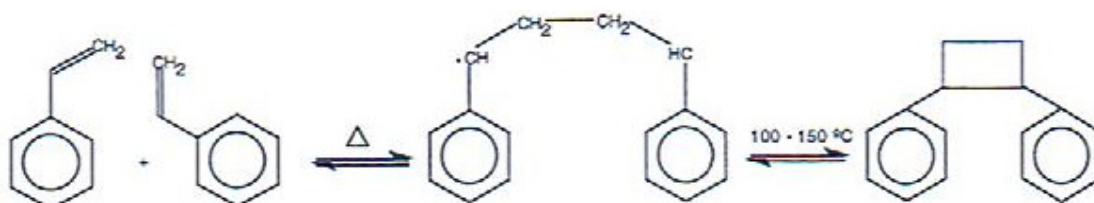
5.5- FORMACIÓN DE OLIGOMEROS

Una consecuencia importante de la reacción térmica de iniciación es la formación de dímeros y trímeros del estireno. Su cantidad representa el 1% del peso molecular del polímero.

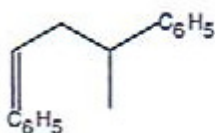
5.5.1- FORMACIÓN DE DÍMEROS

Los dímeros más importantes que se forman en la polimerización del estireno se han podido separar e identificar.

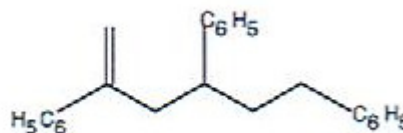
Las reacciones principales de dímeros tienen lugar cuando el estireno se calienta entre 100 y 105 °C, siendo el dímero más importante el CIS- y TRANS-difenilciclobutadieno.



Otros dos oligómeros que siempre están presentes en el poliestireno se forman a partir de la reacción de propagación, durante la degradación térmica del polímero:



2,4-difenil-1-buteno

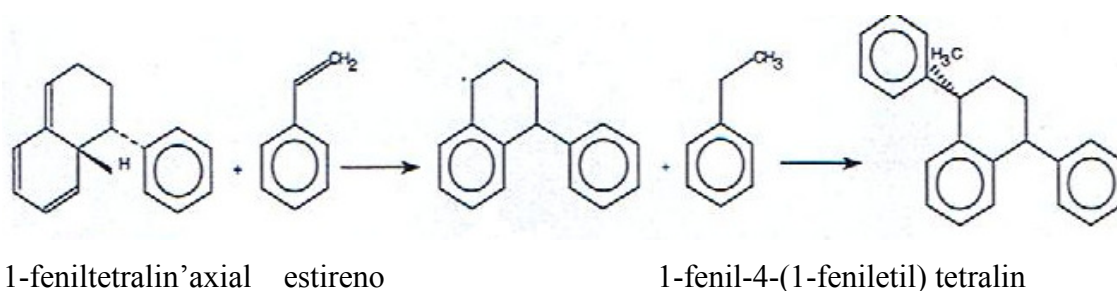


2,4,6-trifenil-1-hexeno

Un HIPS producido por iniciación térmica contiene aproximadamente un 0,2% en masa de dímero.

5.5.2- FORMACIÓN DE TRÍMEROS

El polímero final también contiene cantidades significativas de trímeros, siendo el más importante el 1-fenil-4-(1-feniletil)tetralin, procedente de la reacción de radicales de reordenación del 1-feniltetralin' axial con el estireno monómero.



Un HIPS producido por iniciación térmica contiene aproximadamente un 0.5% en masa de trímeros.

5.6-INHIBICIÓN Y RETARDO

5.6.1-INHIBIDORES

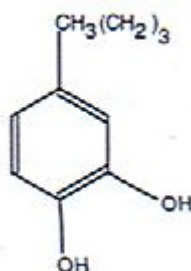
Se denominan inhibidores a aquellas sustancias capaces de suprimir por completo la reacción de polimerización. Para que esto ocurra, el inhibidor debe de reaccionar con el radical polimérico para producir sustancias estables “no radicales” o radicales de escasa o nula actividad, con el monómero.

Se denomina período de inducción, al tiempo en el cual no es detectable la polimerización. Los inhibidores se añaden al monómero inmediatamente después de su fabricación, con el objeto que durante el transporte o almacenamiento no polimerice por efecto del calor y la subsiguiente formación de radicales. En general la concentración del inhibidor es menor de 10^{-4} M en monómero.

El inhibidor es en sí mismo un radical incapaz de reaccionar con el monómero, pero sí con otro radical. Para cada monómero existe un inhibidor óptimo, por ello el número de

ellos que se utilizan industrialmente es muy grande. Cuando el inhibidor ha sido consumido, la reacción de polimerización prosigue normalmente.

El inhibidor más utilizado es el p-terc-buticatecol (4-terc-butil-1,2-dihidrocibenceno). Sus propiedades son: cristal incoloro, punto de fusión a 56-57 °C, punto de ebullición a 285 °C, punto de inflamación a 129 °C, combustible, soluble en éter, alcohol, acetona, ligeramente soluble en agua a 80 °C, peligros: tóxico por ingestión y absorción cutánea.



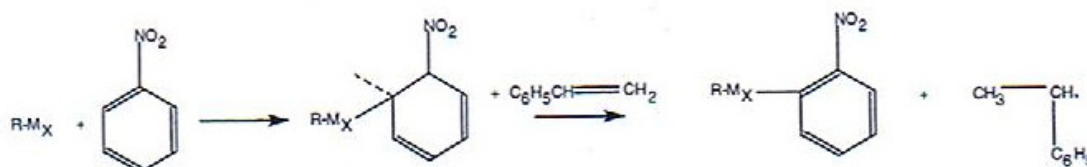
p-terc-buticatecol o -terc-butil-1,2-dihidrocibenceno

5.6.2- RETARDANTES

Son aquellas sustancias capaces de reducir la velocidad y el grado de polimerización, sin suprimirlo totalmente. No existe en realidad una diferencia clara entre inhibidores y retardadores, excepto la citada, ya que sus reacciones químicas y mecanismos de reacción son muy complejos y poco conocidos, sin embargo se puede decir en general que las reacciones producen:

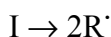
- i) Radicales estables frente al monómero.
- ii) Los radicales formados pueden reaccionar con el monómero, pero la reacción es lenta. Se produce copolímero.
- iii) Transferencia de cadena, produciendo radicales inactivos. Es el caso del nitrobenzono en la polimerización del estireno.

La siguiente reacción representa la acción del nitrobeneno en la polimerización del estireno:



5.7- MODELO CINETICO. CINETICA DE REACCIÓN

En términos generales la iniciación por descomposición de un iniciador puede representarse por la reacción:



Y su ecuación cinética, que expresa la velocidad de variación de la concentración de radicales R^{\cdot} :

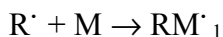
$$r_i = 2 K_d f [I]$$

en la que K_d es la constante cinética de descomposición del iniciador y f un factor de eficacia con el que se tienen en cuenta pérdidas de radicales por actuación sobre el propio iniciador, sobre el disolvente o sobre impurezas presentes en el monómero:

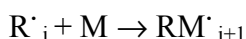
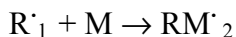
$$f = \frac{\text{Radicales procedentes del iniciador que producen la polimerización}}{\text{Radicales totales producidos}}$$

Cuando $f=1$, no existen reacciones inducidas y por tanto todos los radicales crean polímeros, sin embargo los valores de f suelen oscilar entre 0.6 y 1.

Los radicales libres activan rápidamente el doble enlace $C=C$ de los monómeros creando radicales de iniciación de la cadena, con una velocidad determinada por r_i :



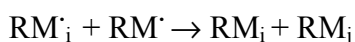
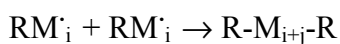
Que a su vez activan los dobles enlaces de otras moléculas de monómeros y así sucesivamente:



Constituyendo las reacciones de propagación, cuya ecuación cinética se expresa en función de la concentración de los radicales de cadena $[RM^{\cdot}]$ y del monómero $[M]$ (la mayor parte del monómero se consume en estas reacciones).

$$r_p = \{d[M]/dt\} = K_p[M][RM^{\cdot}]$$

La propagación concluye cuando dos radicales se combinan entre sí, o se neutralizan creando un doble enlace, según una reacción también bimolecular (terminación). Teniendo en cuenta estas dos posibilidades:



Con una velocidad de terminación o separación de radicales:

$$r_t = 2 K_t [RM^{\cdot}]^2$$

Conforme a la aproximación de Bodesteim, la velocidad de iniciación y de terminación tienden a igualarse y la concentración de radicales de cadena permanece prácticamente constante, con lo que el sistema queda en estado estacionario durante casi todo el proceso de polimerización. Dicha concentración de radicales de cadena puede expresarse, en términos observables, teniendo en cuenta que:

$$r_i = r_t$$

$$2K_d f [I] = 2K_t (RM^\bullet)^2$$

$$(RM^\bullet)^2 = 2K_d f [I] / 2K_t$$

$$(RM^\bullet) = (K_d f / K_t)^{1/2} [I]^{1/2}$$

Considerando que la mayor parte del monómero se consume en las reacciones de propagación, la velocidad que definirá el progreso de la polimerización será en términos globales:

$$r_p = K_p [M] [RM^\bullet] = K_p [M] \left[\frac{K_d \times f}{K_t} \right] \times [I]^{1/2} = K_p \left[\frac{K_d \times f}{K_t} \right]^{1/2} \times [I]^{1/2} \times [M] = K_1 [I]^{1/2} [M]$$

resultando proporcional a la concentración del monómero y a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador. En la práctica, sin embargo, se han comprobado expresiones cinéticas del tipo:

$$r_p = K_1 [I]^\alpha [M]^\beta$$

con valores de α entre 0,5 y 1 y de β entre 1 y 1,5.

En resumen y en términos generales, las polimerizaciones por radicales son fuertemente exotérmicas, requiriendo altos niveles de activación. Las necesidades de refrigeración son importantes, debiendo mantenerse la temperatura de reacción lo más constante y uniforme posible, para evitar grandes dispersiones de peso molecular.

La velocidad de reacción aumenta con la temperatura, pero el peso molecular y, en consecuencia, el grado de polimerización promedio disminuyen, mientras que el tiempo que dura la reacción no afecta a la longitud de las macromoléculas, si las concentraciones no se modifican apreciablemente.

6-JUSTIFICACIÓN DE LA SOLUCIÓN ADOPTADA

6.1-CRITERIOS DE SELECCIÓN

Como se comentó en el capítulo anterior, existen dos métodos principales para fabricar el HIPS: polimerización en suspensión y polimerización en masa. La elección del tipo de proceso se determina razonándose tres aspectos como son la seguridad de la planta, la pureza y el coste del producto final.

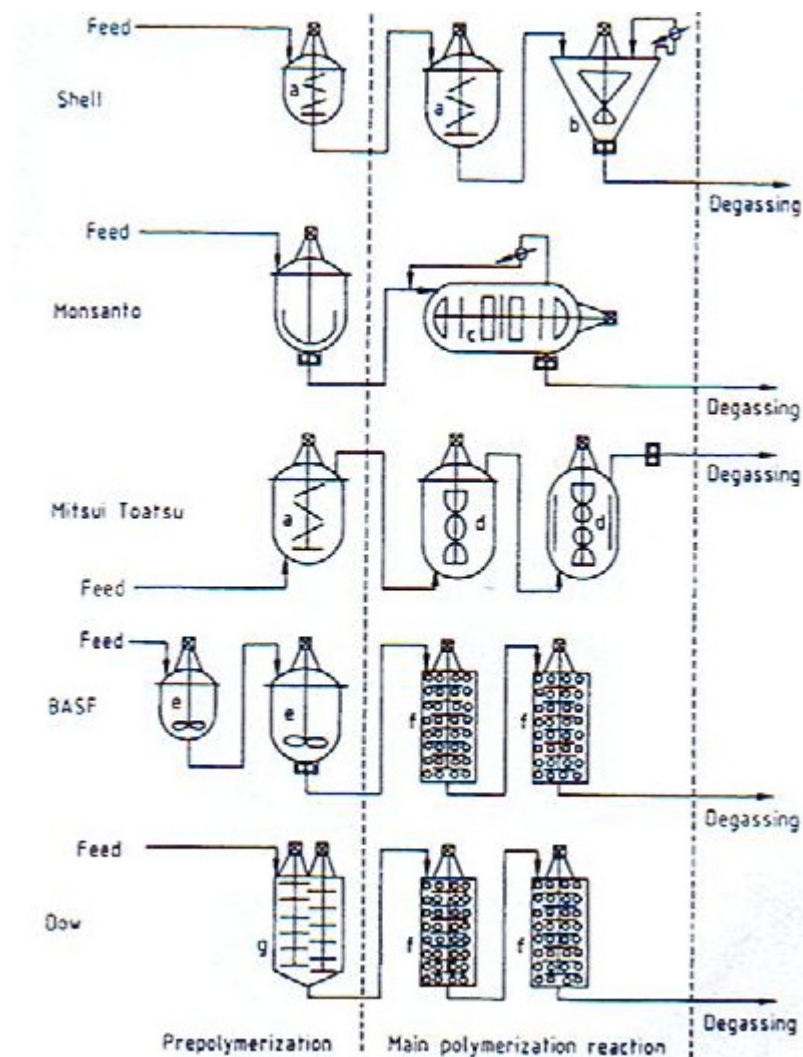
6.1.1- SEGURIDAD DE LA PLANTA

El principal problema que se plantea, en cuanto a seguridad, es la exotermicidad de las reacciones de polimerización. Cuanto mayor es la temperatura, más elevada es la velocidad de polimerización y el calor desprendido en la reacción. Esto obliga a mantener controlada la temperatura en el interior de los reactores.

La principal ventaja de la polimerización en suspensión respecto a la polimerización en masa es que la eliminación del calor se realiza fácilmente a través del medio, que generalmente es agua. Alcanzándose un alto grado de conversión.

En la polimerización en masa, el principal problema es la eliminación eficaz del calor desprendido en la polimerización, agudizándose el problema a medida que la reacción avanza y la masa se hace más viscosa, lo que imposibilita la agitación y la buena transmisión del calor. El calor acumulado en el sistema, evapora al monómero, con lo cual se forman burbujas que pueden quedar ocluidas dentro de la masa del polímero final. Las burbujas se pueden eliminar trabajando a presión y por enfriamiento y calentamiento sucesivo de la masa que se polimeriza. Asimismo, el calor acumulado, produce la ruptura de cadenas poliméricas ya formadas, lo cual implica una disminución del peso molecular final, dando un producto degradado respecto del teórico.

Se han diseñado diferentes tipos de modernos reactores para eliminar el calor de polimerización.



Esquema que muestra los tipos de reactores más modernos

Estos reactores de torre están equipados con especiales “baffles” en los que circula un agente que remueve el calor de polimerización. Se pueden crear diferentes zonas de temperatura, ajustando la temperatura del agua refrigerante.

No obstante, la solución al problema de autoaceleración de la reacción de polimerización es emplear un solvente que disminuya la viscosidad y/o restringir la polimerización a bajas conversiones.

6.1.2- PUREZA DEL PRODUCTO FINAL

La pureza del producto final es mucho mayor si se lleva a cabo la obtención del HIPS por el método de polimerización en masa, ya que el único contaminante es el propio estireno. La ventaja principal de este método, reside en la obtención de polímeros ópticamente limpios, de composición invariable.

La mejor forma de producir un polímero en masa, evitando los problemas de disipación de calor, reside en trabajar objetos pequeños por moldeo lo cual permite una buena refrigeración y/o calentamiento al ser la masa pequeña. Generalmente, se trabaja en moldes de vidrio o aceroinox, los cuales deben ser calculados, teniendo en cuenta la concentración de la masa.

Por lo que respecta a la polimerización en suspensión se ha de emplear una serie de compuestos auxiliares para su obtención, como son: el medio de suspensión (agua), un iniciador soluble en el monómero (estireno) o en el agua, un estabilizante (para evitar la coalescencia de las gotas de monómero y polímero a lo largo del proceso), aditivos (para eliminar la aglomeración de glóbulos) y un dispersante. Este tipo de polimerización, produce altos pesos moleculares y distribuciones regulares del peso molecular. Sin embargo, el producto final viene impurificado por los compuestos auxiliares anteriormente citados, que como los aditivos, disminuyen las buenas características óptica eléctrica. No obstante la tecnología actual permite eliminar estos inconvenientes mediante el ataque por diversos lavados de la superficie de la perla.

6.1.3-COSTE DEL PRODUCTO FINAL

En la polimerización en masa, el producto solo está en contacto con el agua para su refrigeración en la etapa de extrusión. La contaminación del agua no ocurre. En la polimerización en suspensión, la polimerización tiene lugar en medio acuoso, por este motivo las aguas madres y las aguas residuales deben de ser tratadas usando la más alta tecnología, incrementandose el coste de producción por la necesidad de adicionar estabilizantes, agentes de dispersión, tratamientos múltiples para eliminar el estireno y demás productos contaminantes.

Advertimos pues, que los costes adicionales de producción son superiores en el proceso de polimerización en suspensión.

6.2-SOLUCIÓN ADOPTADA

Atendiendo a estos tres aspectos, se considera que el sistema más adecuado es el de polimerización en masa; ya que a pesar de ofrecer menores garantías de seguridad debido a la viscosidad del medio que impide la correcta evacuación del calor, este inconveniente podemos subsanarlo empleando solventes más adecuados como es el etilbenceno y restringiendo la producción final a un 70,5%. De esta manera, si aceptamos el método de polimerización en masa como el idóneo, los costes de producción serán menores y podemos invertir capital ahorrado por ejemplo, en la duplicidad de los equipos de seguridad cuya función sea primordial y factible.

7-UBICACIÓN DE LA PLANTA

El emplazamiento elegido responde a las necesidades de abastecimiento y consumo que requiere el buen funcionamiento de dicha industria.

El domicilio Industrial de la actividad se encuentra en la C/ Rec Molí de les Planes s/n del polígono industrial Molí de les Planes, situado en el municipio de Sant Celoni, provincia de Barcelona.

8- DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA

8.1 - CONSIDERACIONES PREVIAS

8.1.1 - INTRODUCCIÓN

En este capítulo se pretende enumerar y describir los principales elementos que componen la planta, y la función de cada uno de ellos, así como la producción anual necesaria, el diseño del proceso de producción tal que los balances de materiales y energía basados en el tiempo puedan ser desarrollados, lo mismo que los diagramas de flujo necesarios. Deben resolverse los problemas relacionados con la duración de la operación (24 horas u 8 horas/día), así como la decisión entre una producción en operación continua o intermitente.

Es importante tener presente los diferentes parámetros a tener en cuenta para un buen diseño:

- Tamaño de la planta
- Condiciones de trabajo
- Tipo de corrosión
- Adecuada información de los materiales que se puede escoger
- Sus características frente a la corrosión
- Cuestiones económicas

8.1.2 - DISEÑO DEL PROCESO

Estos equipos han sido diseñados para obtener una producción de 50.000 toneladas/año de un poliestireno de impacto estándar, con un contenido en polibutadieno de 8%, un lubricante interno del 4,5%, 775 ppm de antioxidante y la adición de compuestos específicos que hacen válido el producto para aplicaciones concretas.

Se pretende que la planta trabaje de forma continua durante 345 días al año. Al operar de forma continua, durante un día de 24 horas, se utiliza equipo de proceso más pequeño y menos caro; la operación del proceso se lleva a cabo en una forma estática y es más fácil de regular mediante instrumentación automática que una operación

intermitente. De esta forma la inversión de capital, los cargos fijos y las necesidades de mano de obra se llevan a un mínimo.

Puede haber uno, dos o tres turnos de operación y de trabajadores al día, condiciones establecidas para fines de semana y días festivos; tiempos extra si las demandas de producción deben aumentarse temporalmente.

El horario de trabajo será:

- Turnos rotativos .
 - Primer turno \Rightarrow 6:00 a 14:00
 - Segundo turno \Rightarrow 14:00 a 22:00
 - Tercer turno \Rightarrow 22:00 a 6:00
 - Cuarto y quinto turno para fines de semana y festivos, turnos de 12 horas.

Los paros están programados en 20 días, coincidiendo con las vacaciones del personal de operación, para limpieza y mantenimiento de los equipos.

8.1.3- OPERACIONES DE QUE CONSTA EL PROCESO

A nivel de introducción se puede decir que las operaciones de que consta el proceso son:

- a) Preparación de la alimentación: el polibutadieno y el antioxidante son disueltos en estireno. La solución resultante se calienta y se envía al reactor de polimerización.
- b) Prepolimerización: reactor agitado, donde la alimentación se hace polimerizar hasta alcanzar una conversión del 30%, seguido de un reajustamiento del tamaño de partícula.
- c) Polimerización: el polímero al 30% proveniente de la prepolimerización se introduce en el segundo reactor agitado, la polimerización se lleva hasta una conversión del 80-85%.
- d) Desvolatilización: el polímero proveniente del reactor es calentado y enviado al desvolatilizador, donde es estireno no reaccionado, el solvente y algunos oligómeros de bajo peso molecular son extraídos por el método de desvolatilización flash con la ayuda de una bomba de vacío. Estos compuestos se hacen pasar por una columna de destilación, con el fin de reducir el nivel de

impurezas, y son reciclados de nuevo hacia el primer reactor. El polímero purificado y fundido se envía a la sección de acabado.

- e) Acabado: el polímero fundido puede ser mezclado con aditivos(tintes, estabilizadores, lubricantes) utilizando estáticos o mecánicos equipos de mezcla. La degasificación del poliestireno fundido es seguida de la extrusión para convertir el polímero en granza.

8.2-MATERIAS PRIMAS Y COMPUESTOS AUXILIARES

8.2.1- MONÓMERO

Como monómero se utiliza el estireno, que es junto al material elastomérico, la principal materia prima para producir el HIPS. El estireno es un líquido aceitoso, olor aromático, insoluble en agua, soluble en alcohol y éter, derivado del petróleo. Su fórmula es:



*Obtención: a partir del etileno y benceno en presencia de aluminio como catalizador dando etilbenceno que se deshidrogena catalíticamente a unos 630°C, formando estireno.

*Calidades: técnica, 99.2%; polímero, 99.6%.

*Peligros: moderadamente tóxico por ingestión e inhalación. Tolerancia, 100 ppm en el aire, inflamable, peligroso riesgo de incendio. Límite de explosión en el aire de 1.1 a 6.1%. Debe ser aislado durante su almacenaje.

En este proceso se utiliza el estireno producido por REPSOL, que lo distribuye en camiones cisterna, y que tiene la siguiente composición.

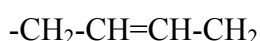
COMPUESTO	INTERVALO	MEDIA
Pureza (%)	99,89-99,94	99,91
Etilbenceno(ppm)	450-700	575
Cumeno (ppm)	5-15	10
n-propilbenceno (ppm)	15-35	25
α -metilestireno (ppm)	180-400	290

Composición del estireno producido por REPSOL

- En el anexo mostramos la ficha de seguridad química

8.2.2- MATERIAL ELASTOMÉRICO

Confiere flexibilidad y resistencia al impacto al HIPS. Como elastómero se emplea polibutadieno, polímero que se obtiene a partir del butadieno y cuya fórmula general es:



En este proceso se utiliza el INTENTE 50 A, que es un polibutadieno fabricado por ENICHEM, especialmente preparado para la fabricación de poliestireno de alto impacto. Se produce usando un catalizador de litio y se estabiliza con un antioxidante permitido para el contacto con alimentos.

El INTENTE 50 A es un sólido de color blanco a amarillo y viene suministrado en forma de balas. Su composición, por lo que respecta a los isómeros de polibutadieno es:

Isómero	% en masa
1,4-trans	16,6
1,4-cis	42,7
1,2	10,7

Composición del INTENTE 50 A

Contiene algunos compuestos en distintos porcentajes máximos:

Compuesto	% en masa (max)
Volátiles	0,5
Cenizas	0,2
Estabilizante	0,5

Porcentaje máximo de los diferentes compuestos contenidos en el INTENTE 50 A.

8.2.3- ADITIVOS

Grupo de sustancias químicas específicas diversas que se incorporan a preparaciones plásticas antes o durante el procesamiento, o también a superficies de productos terminados, es decir, después de ser procesados. Su objetivo principal es modificar el comportamiento de los plásticos durante su procesamiento, u otorgar propiedades beneficiosas a artículos plásticos ya fabricados. Este término se utiliza también para las sustancias agregadas a otros materiales.

Junto a los copolímeros y las mezclas físicas de plásticos, los aditivos disfrutan de una posición clave en el desarrollo de las nuevas aplicaciones de los plásticos a las que sin ellos no podrían acceder.

Bajo el nombre genérico de aditivo se designan a aquellos compuestos químicos, orgánicos o inorgánicos, que se añaden a los polímeros para modificar alguna de sus propiedades como hemos mencionado anteriormente.

Los distintos tipos de aditivos que se emplean son:

- 1- Antioxidantes
- 2- Desactivadores
- 3- Estabilizantes luz
- 4- Estabilizantes PVC
- 5- Plastificantes
- 6- Lubricantes
- 7- Ayudas de proceso
- 8- Modificaciones impacto
- 9- Cargas y refuerzos
- 10- Pigmentos y colorantes
- 11- Ignifugantes
- 12- Antiestáticos
- 13- Blanqueantes óptimos
- 14- Biocidas
- 15- Espumantes
- 16- Reticulantes
- 17- Nucleantes

Si bien todos ellos modifican alguna propiedad del polímero, hay tres familias de aditivos que se usan para minimizar los efectos adversos que sufren los polímeros durante las etapas de producción, almacenaje y uso final.

Sin los antioxidantes y los estabilizantes térmicos de PVC, los plásticos no podrían fabricarse o no tendrían las mínimas características para su comercialización. Sin los estabilizantes a la luz el uso de los plásticos quedaría restringido a aplicaciones interiores al abrigo de la luz.

8.2.3.1- Antioxidantes

La adición de pequeñas cantidades de antioxidante es el método más comúnmente usado para estabilizar un polímero frente a la degradación térmica ambiental y/o de proceso.

Los antioxidantes son compuestos que tienen la función de proteger a los polímeros de la oxidación inhibiendo o disminuyendo la velocidad de las reacciones de los polímeros con el oxígeno atmosféricos, que son mecanismos de reacción en cadena que involucran radicales libres. Estos aditivos interrumpen la reacción en cadena en algún punto. Un antioxidante comúnmente usado es BHT (Butil Hidroxi Tolueno). Se agregan a los plásticos para reducir su degradación durante el proceso de extrusión o termoformado y durante su exposición a la intemperie (efecto combinado de exposición a la luz principalmente UV y al oxígeno atmosférico). La mayoría de los antioxidantes utilizados tienen estructura fenólica.

La utilidad de un antioxidante no sólo viene acondicionada por su eficacia a un coste aceptable sino que además debe reunir una serie de características:

- *Estabilidad de color
- *Baja volatilidad
- *Estabilidad térmica
- *Estabilidad hidrolítica
- *Resistencia a la tracción
- *Resistencia a la migración
- *Compatibilidad con el polímero
- *Fácil manejo
- *Fácil incorporación
- *Aprobación contacto alimentario

Con respecto a la estabilidad al color, los antioxidantes no deben tener color y deben contribuir tan poco como sea posible al amarilleamiento de los polímeros. Por este motivo las aminas aromáticas sólo se suelen usar en elastómeros que habitualmente van pigmentadas de negro.

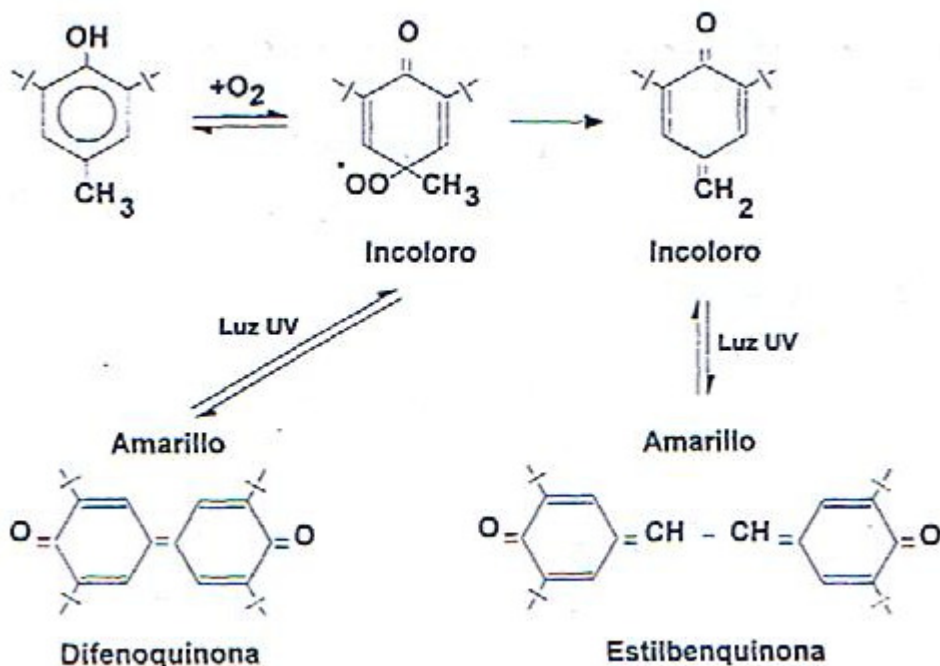
Aunque el amarilleamiento que pueden provocar los antioxidantes fenólicos es muy inferior al de las aminas aromáticas, en algunos casos también pueden dar coloración.

Este fenómeno viene condicionado por:

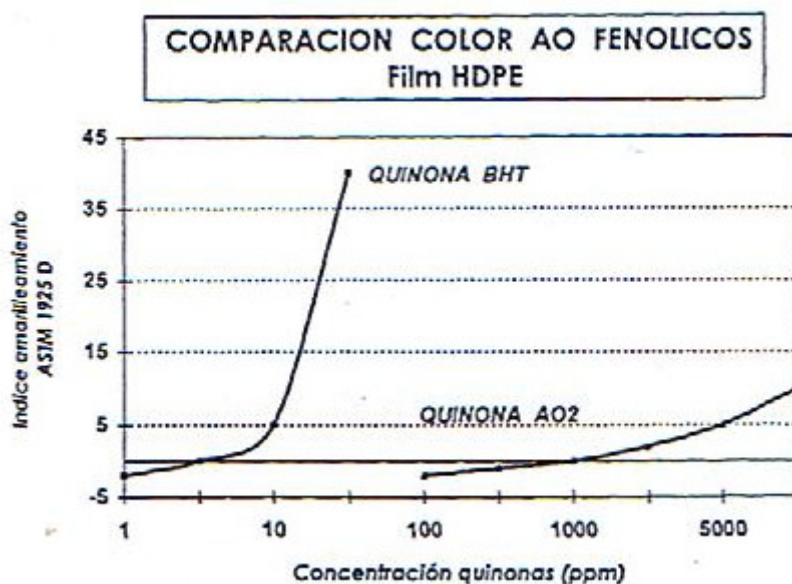
- *La propia estructura del antioxidante
- *La alcalinidad del medio
- *La temperatura y el oxígeno
- *La radiación ultravioleta
- *Gases industriales (gas fading)

Los antioxidantes fenólicos en presencia de oxígeno, temperatura y alcalinidad elevada pueden dimerizarse formando después quinonas.

En función de la estructura del antioxidante la dimerización será más o menos fácil de realizar. El ejemplo más típico y que seda con mayor facilidad es el BHT. La coloración que puede conferir el BHT es muy superior a la que puede dar otro antioxidante fenólico de más elevado peso molecular.



El amarilleamiento producido por las quinonas no es estable a los rayos UV por lo que después de exposición a la luz solar recuperan su color inicial.



Comparación del color de los AO Fenólicos

El amarilleamiento que no desaparece por oposición a la luz puede ser causado por la degradación del polímero sea por insuficiente estabilización térmica, de proceso y luz, o por reacción de los antioxidantes fenólicos con los gases industriales presentes en la atmósfera.

Para este proceso se ha seleccionado el ALKANOX 24-44, fabricado por ENICHEM, que no impide usar el polímero en aplicaciones en las que vaya a estar en contacto con alimentos. Este producto viene en sacos de 25 Kg.

8.2.3.2- Estabilizantes de la luz

La luz y el oxígeno favorecen las reacciones de degradación de los plásticos modificando no solo su aspecto visual sino también disminuyendo drásticamente sus propiedades físicas y mecánicas.

Los estabilizadores a la luz son compuestos químicos capaces de interferir por procesos físicos o químicos el mecanismo de degradación provocado por la luz.

8.2.3.2.1- Mecanismos de degradación de los polímeros

La absorción de luz por parte de los polímeros depende de la estructura. Los hidrocarburos saturados no absorben por encima de los 250 nm, sin embargo en presencia de dobles enlaces, grupos carbonílicos o residuos catalíticos absorben a superiores longitudes de onda.

Los factores que influyen en la fotodegradación polimérica son:

Residuos catalíticos

Insaturaciones

Grupos carbonilo

Peróxidos e hidroperóxidos

Ozono

Compuestos aromáticos polinucleares

Metales de transición

Pigmentos

Los polímeros semi-cristalinos permiten una mayor difusión de las radiaciones que los polímeros amorfos (HIPS) por lo que estos, en general, son más estables que los polímeros. Sólo una entre 100 o 100000 moléculas (dependiendo de la estructura del polímero) que han absorbido luz UV se degrada. Las demás mediante mecanismos de conversión interna, fluorescencia o fosforescencia pierden su estado de excitación.

8.2.3.2.2- Inhibidores de la fotooxidación

La primera forma de protección de un polímero frente a la luz es evitando o al menos reduciendo las radiaciones que llegan a un polímero. La segunda posibilidad consiste en captar los radicales de degradación del polímero tan pronto como se han formado.

ABSORBENTES ULTRAVIOLETAS	AMINAS IMPEDIDAS ESTERICAMENTE
Benzofenonas	Bajo peso molecular
Venzotriazoles	Alto peso molecular
oxanilidas	Poliméricas
	Sus combinaciones

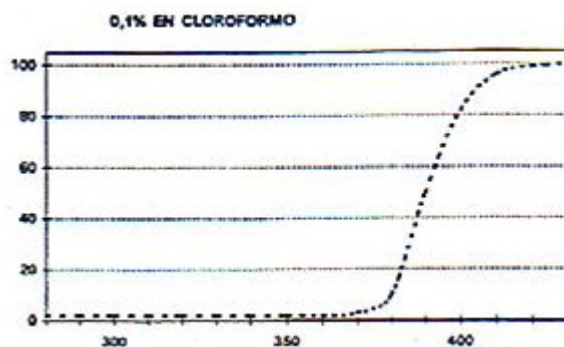
8.2.3.2.2.1- Absorbentes de UV

El mecanismo de protección de los absorbentes UV consiste en absorber las radiaciones UV disipando su energía en forma de calor. El principal inconveniente de los absorbentes UV es que requieren de un cierto espesor para poder cumplir su misión y que la capa superficial siempre será parcialmente degradada. Esto hace que solos nunca pueden usarse en aplicaciones de poco espesor tales como rafias, films y fibras.

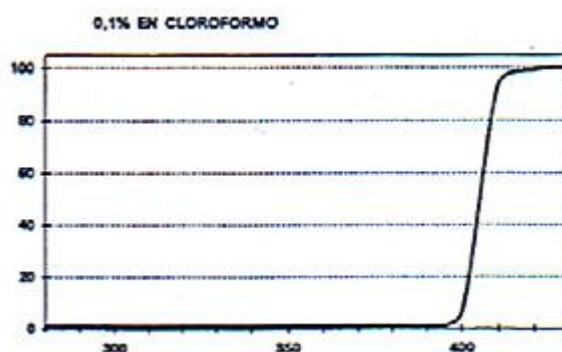
Benzofenonas : derivados de la hidroxibenzofenona. Su principal inconveniente es la relativamente alta volatilidad y la posibilidad de poder causar amarilleamiento a los polímeros.

Benzotriazoles : Derivados del hidroxifenil-benzotriazol. Son menos volátiles que las benzofenonas y a elevadas concentraciones también pueden dar coloración al polímero.

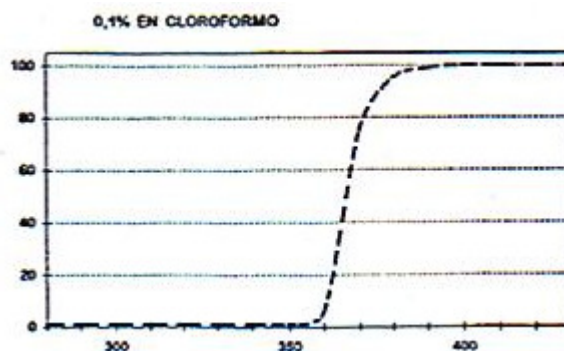
Oxalanilidas : Absorben a longitudes de onda muy cortas 280-320 nm, lo que les hace muy válidos como absorbentes.



transmitancia benzofenonas



transmitancia benzotriazoles



transmitancias oxanilidas

Espectros de absorción de las benzofenonas, benzotriazoles y oxanilidas.

8.2.3.2.2.2- Captadores de radicales

Los aditivos más representativos de esta familia son las aminas con impedimento estérico, popularmente denominados HALS. Su mecanismo consiste en captar los radicales alquilo formados por la degradación del polímero.

Actúan solo como catalizadores de la reacción entre radicales alquilo y peróxidos, sin que teóricamente se consuman. Son los estabilizantes luz más eficaces y se utilizan ampliamente en la mayoría de polímeros aportando una excelente estabilización.

8.2.3.2.2.3 – Influencia de los pigmentos

Los pigmentos ejercen una fuerte influencia en la estabilidad a la luz de los polímeros. Los pigmentos deben seleccionarse según tres premisas:

- Estabilidad luz del propio pigmento.
- Influencia del pigmento en la estabilidad luz del polímero.
- Calidad/precio.

La estabilidad del pigmento en la estabilidad luz es más o menos independiente del tipo de polímero, de la aplicación y del estabilizante. Aumentando la cantidad del estabilizante luz en una formulación basada en un pigmento inadecuado es posible mejorar ligeramente su estabilidad pero nunca se alcanza un nivel tan bueno como el que se conseguiría con un pigmento adecuado.

Los pigmentos más usados son:

- Negro de carbono
- Amarillo de cromo
- Amarillo de cadmio
- Rojo de cadmio
- Oxido de hierro
- Azul de ultramar
- Naranja de cadmio
- Bióxido de titanio

Para ese proceso debido a que el HIPS es muy sensible a la fotooxidación debido a su contenido en polibutadieno (la degradación empieza por amarilleamiento en la superficie de la pieza pero rápidamente se traduce en una pérdida de las propiedades mecánicas del polímero), se han elegido como estabilizantes una combinación de absorbentes UV y HALS.

8.2.3.3- Lubricantes

Los termoplásticos son macromoléculas, generalmente de alto peso molecular, que llevadas a fusión suelen ser de alta viscosidad. Estos termoplásticos son procesados en estado de fusión bajo importantes esfuerzos de cizallamiento para hacerlos pasar por delgadas hileras, cabezales, ranuras... en el período de tiempo más corto posible.

Para lograr el nivel de producción más alto posible con el menor desgaste de maquinaria y al mínimo coste energético, se hace necesario disminuir la viscosidad de la mezcla en fusión. Esta pretensión puede obtenerse por dos sistemas: trabajando a temperatura más alta que puede soportar el material o bien añadiendo aditivos llamados lubricantes, los cuales son capaces de hacer disminuir la fricción tanto externa como interna.

Los lubricantes son aditivos que facilitan el procesado de los plásticos, mejorando las propiedades de flujo y reduciendo la adherencia de los elementos fundidos a las partes de la maquinaria. La especificidad de los lubricantes aumenta paralelamente con la dificultad y sofisticación de procesado empleada.

Además de la función principal (mejorar las propiedades del flujo), los lubricantes pueden ofrecer otras propiedades: antibloque(actuar como apelmazamiento), “antitacking” (evitar el pegado de las hojas o láminas ya producidas), efecto antiestático, así como mejorar el color o la resistencia al impacto.

Son básicamente compuestos orgánicos, algunos de origen natural como el petróleo, grasas y ceras de origen animal o vegetal. Otros son productos de síntesis, como el polietileno de bajo peso molecular. En el mercado suelen ofrecerse principalmente en forma de polvo no aglomerado con buenas propiedades de fluidez y con puntos de fusión no superiores a 150°C. Existen también productos en forma líquida.

8.2.3.3.1- Mecanismo de lubricación

El resultado de toda lubricación es hacer disminuir la fricción. Durante el proceso de mezclado y procesado los lubricantes recubren las superficies de las partículas del polímero. Por esta razón, el polvo es lubricado y fluye rápidamente por las partes frías de la máquina de procesado. Incrementando la temperatura, el polímero empieza fundir y el lubricante fundido penetra en el polímero. El punto de fusión, así como la viscosidad del lubricante fundido tienen una gran influencia en las propiedades de fluidez de la mezcla.

El grado de penetración del lubricante en el polímero está en función de esta solubilidad, la cual dependerá de la estructura molecular del lubricante, así como la polaridad en relación con la del polímero. Puede hablarse de lubricantes internos (para polímeros en contenido de estireno: estearato de butilo, aceite de parafina, polibuteno líquido) y lubricantes externos(para polímeros en contenido de estireno: cera de amida, estearato de zinc) desde el punto de vista de su clasificación comercial, si bien en la práctica no existen lubricantes completamente internos o externos, por lo que, tal vez, sería más correcto hablar de lubricantes predominantemente internos y externos.

8.2.3.3.2- Clases de productos y composición

La base de una molécula lubricante es siempre una cadena hidrocarbonada de longitud variable y más o menos ramificada. Una gama completa de lubricantes podría clasificarse de la forma siguiente:

- ◆ Hidrocarburos
- ◆ Alkoholes
- ◆ Ácidos carboxílicos
- ◆ Esteres de ácidos carboxílicos
- ◆ Cetonas
- ◆ Sales metálicas de ácidos carboxílicos
- ◆ Amidas
- ◆ Hidrocarburos halogenados

Para nuestro proceso hemos escogido:

- a) Como lubricante interno para dar mayor fluidez al producto, facilitando el trasiego del polímero durante su fabricación y en transformaciones posteriores, usamos aceite mineral. Para este proceso se ha seleccionado el plastificante DUTREX, fabricado por CROMOGENA UNITS, que lo distribuye en camiones cisterna.
- b) Como lubricante externo para facilitar el manejo de la granza y el posterior transformado del polímero, utilizamos estearato de zinc en polvo, ZINCUM 5, fabricado por BARLOCHER, que lo suministra en sacos de 25 Kg.

8.2.3.4- Iniciador

En este proceso no se utiliza ningún tipo de iniciador químico expresamente añadido para tal fin. Se aprovecha la capacidad del estireno de generar radicales libres durante su calentamiento, los cuales actúan como iniciadores de la polimerización.

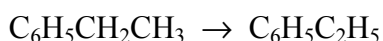
8.2.3.5- Solvente

Sustancia utilizada con el fin de disolver cualquier material (solute) para formar una solución. Son sustancias que son generalmente capaces de disolver una gran variedad de otros compuestos. Acetona es un buen solvente para algunos compuestos pero también

el agua y el kerosene son buenos solventes para muchos compuestos. Hay solventes orgánicos halogenados, como por ej: Tetracloruro de Carbono, aromáticos, como benceno, tolueno, etc.

Otra función del solvente es ayudar a la evacuación del calor generado en el segundo reactor y el control de la velocidad de reacción a una temperatura dada.

Como solvente utilizaremos el etilbenceno, líquido incoloro, derivado del petróleo, a partir del cual se obtiene estireno. Su fórmula es:



El porcentaje de etilbenceno en el segundo reactor afecta de la siguiente forma: un mayor porcentaje de etilbenceno implica mayor fluidez del material y menor velocidad de reacción, conversión, impacto y polidispersidad.

Obtención:

- a) Calentando benceno y cloruro de estilo en presencia de cloruro de aluminio, con subsiguiente destilación.
- b) Por fraccionamiento directo de mezclas de xilenos en la refinación de petróleo.

Peligro:

Inflamable, riesgo de incendio peligroso.

Toxicidad: Moderadamente tóxico por ingestión, inhalación y absorción por la piel.

Irrita los ojos y la piel. Tolerancia 100 ppm en el aire.

Suministro:

El etilbenceno empleado lo suministra REPSOL en camiones cisterna.

* En el anexo podremos observar la ficha de seguridad química del etilbenceno

8.2.3.6 Plastificantes

De acuerdo con la definición de las normas ASTM (ASTM-D-883), un plastificante es un material que se incorpora a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad o “distensibilidad”. La adición de un plastificante puede hacer que disminuya la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad, y la temperatura de transición vítrea de un plástico.

8.2.3.7- Colorantes

El color es un fenómeno subjetivo cuyo valor estético se aprecia desde hace muchos siglos. Dado que depende de la fuente luminosa, del objetivo y del observador, el color no puede medirse directamente. Los colorantes que proporcionan color a los polímeros pueden ser tintes solubles o pigmentos finamente divididos.

Los pigmentos se clasifican en orgánicos o inorgánicos. Los primeros son más brillantes, ligeros y de menor tamaño de partícula que los colorantes inorgánicos más ampliamente usados y más opacos. Los óxidos de hierro u ocre, que se pueden encontrar en colores amarillos, rojos, marrones y bronce, son los pigmentos más usados después del dióxido de titanio.

Otros pigmentos, como el cromato de plomo amarillo, el naranja de molibdato, el amarillo de cadmio y el cromato de zinc verde, son tóxicos. El cromato de zinc verde es una mezcla de cromato de plomo amarillo y ferrocianuro de hierro (II) azul, o azul prusia. El azul marino también es un pigmento de uso extendido.

El negro de carbón es el pigmento orgánico más utilizado, aunque los azules y verdes de ftalocianina se hallan disponibles en muchos tonos y se usan también muy ampliamente.

8.2.3.8 Otros aditivos

El número de aditivos podríamos calificarlo de infinito, tanto en su naturaleza fisicoquímica como en su función dentro de la formulación elegida.

Al referirnos a un polímero concreto, toda esa gama de aditivos la podemos dividir en dos grandes grupos: los indispensables y los optativos. Serán aditivos indispensables aquellos sin los cuales el polímero no permite su elaboración y moldeo en condiciones prácticas; en cambio los aditivos opcionales serán aquellos que añadimos en razón de la aplicación prevista para el plástico. Como ejemplos de aditivos se pueden citar los, ignífugantes, antiestáticos, espumantes, antimohos, colorantes, acelerantes, agentes de reticulación.

En este proceso se ha dispuesto de un sistema de activación que permita incorporar al polímero estos compuestos, en caso de que sean requeridos.

8.2.3.7- Plastificantes

De acuerdo con la definición de las normas ASTM (ASTM-D-883), un plastificante es un material que se incorpora a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad o “distensibilidad”. La adición de un plastificante puede hacer que disminuya la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad, y la temperatura de transición vítrea de un plástico.

8.3- DEPÓSITO DE ALMACENAJE

8.3.1- CONSIDERACIONES PREVIAS

La planta dispone de una serie de depósitos de almacenaje de las materias primas líquidas y del reciclado. El emplazamiento de los depósitos dentro de la planta se ha realizado siguiendo las directrices marcadas por la normativa referente a almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles.

8.3.2- DEPÓSITOS DE ESTIRENO

Los depósitos se construyen en acero inoxidable 410 de tipo martensítico que se caracteriza por una elevada resistencia, una adecuada tenacidad, una buena resistencia a la corrosión y a la abrasión. Los depósitos se calorifugan (se oponen a la transmisión de calor con lana mineral, con el fin de que la radiación solar no haga aumentar la temperatura del estireno y éste polimerice en el interior del tanque. Poseen un sistema de ventero que permiten aspirar y condensar las trazas de estireno que pudieran salir a la atmósfera en las operaciones de carga.

8.3.3- DEPÓSITO DE ACEITE MINERAL

El aceite mineral se almacena en un depósito cilíndrico (TA-102), dispuesto verticalmente y con un volumen de 82 m³. Con esta capacidad se garantiza una

autonomía de 10 días, funcionando la planta a pleno rendimiento, la presión en el interior del recipiente es la atmosférica y la temperatura la ambiente.

8.3.4- DEPÓSITO DE ETILBENCENO

El almacenaje del etilbenceno se realiza a presión atmosférica y a la temperatura ambiente, en depósito (TA-103) construido en acero inoxidable 410. La capacidad del recipiente, 30.5 m³, se ha calculado para contener el etilbenceno necesario en la inundación de los reactores, en caso de que parezca una reacción descontrolada. Dispone de un sistema de venteo que permite recuperar las trazas del etilbenceno que puedan fugarse en las operaciones de carga.

8.3.5- DEPÓSITO DE RECICLADO

Se dispone de un tanque (TA-104) cuya misión es almacenar durante los paros de producción el reciclado procedente de la cúpula de la columna de destilación. La capacidad del recipiente es de 25.1 m³. Se construye en acero inoxidable 410 y se aísla con lana mineral para evitar la polimerización del estireno existente en la mezcla que contiene; debido al efecto de la radiación solar. Este depósito dispone también de un sistema de ventero que permite recuperar los volátiles que se forman y evitar así, que se escapen al a atmósfera.

8.4- PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

8.4.1- CONSIDERACIONES PREVIAS

Previo a que se produzca la polimerización, es necesario preparar una solución de polibutadieno en estireno. La disolución del elastómero (polibutadieno) facilita el injerto de éste con cadenas de poliestireno en crecimiento, mejorando las propiedades mecánicas del producto. El polibutadieno y una serie de copolímeros con porcentaje elevado de butadieno pertenecen al grupo de cauchos sintéticos que reticulan igual que el caucho natural.

No obstante, no es fácil conseguir en una mezcla la convivencia de poliestireno y polibutadieno, porque estos homopolímeros no son compatibles entre sí y, por tanto, la mezcla no daría un reparto homogéneo. Se utilizan como materiales de partida del tipo caucho los copolímeros butadieno/ estireno (cuya cadena principal está formada por moléculas de estireno y de butadieno), o bien copolímeros de injerto butadieno/estireno (cuya cadena principal esta formada por moléculas de butadieno y las ramas laterales, injertadas, son de estireno).

Los plásticos resultantes de una simple mezcla, blends, incorporan al poliestireno (componente básico) el caucho sintético (componente añadido) por vía termoplástica a las temperaturas habituales de transformación del poliestireno; otra posibilidad consiste en mezclar, precipitar, secar y procesar suspensiones acuosas de poliestireno y caucho sintético, cuya obtención usual es la polimerización en emulsión.

Los procedimientos químicos más recientes proporcionan copolímeros de injerto a partir de caucho sintético disuelto en estireno, con ausencia (polimerización en solución) o con adición de agua (polimerización en suspensión). Con iniciadores idóneos se consigue la realización simultanea de dos reacciones: la homopolimerización del estireno en poliestireno y la copolimerización de injerto del estireno sobre las macromoléculas del caucho sintético. La preparación de la alimentación consta pues, de tres operaciones:

- ❶ Triturado del caucho.
- ❷ Disolución del polibutadieno en estireno
- ❸ Precalentamiento de la solución

8.4.2- TRITURADO DEL CAUCHO

Para facilitar la posterior disolución del polibutadieno en el estireno, se dispone de un triturador ET-201 de la marca Gumix, que convierte las balas de 31.7 Kg de que se dispone, en piezas de diámetro medio equivalente a 5 mm.

8.4.3- DISOLUCIÓN DE POLIBUTADIENO EN ESTIRENO.

El polibutadieno que se emplea tiene un tiempo máximo de disolución en estireno de 4 horas. Período que se presupone excesivo para llevar a cabo la operación de forma continua, por lo que se ha optado en realizarla por cargas.

La disolución se produce en un tanque agitado (TB-M-201), de aproximadamente 50 m³, construido en acero inoxidable y dispuesto en posición vertical. Este recipiente se aprovecha para disolver el antioxidante que se adiciona para reducir la degradación del producto final por ataque ambiental. El objetivo de la agitación es impedir la deposición de sólidos en el fondo y facilitar la disolución. Esta se realiza mediante un agitador de turbina de seis palas (AG-201) , que gira a 75 r.p.m accionado por un motor eléctrico. Los agitadores de turbina son rodets de bomba centrífuga que trabajan sin carcasa sumergidos en el líquido. Son de poco consumo. El volumen del tanque se ha calculado suponiendo un ciclo de 6 horas: 1 hora de carga, 4 horas de disolución y 1 hora de descarga; por lo que cada carga requiere la cantidad de polibutadieno, antioxidante y estireno que la planta consume en 6 horas.

El antioxidante y el polibutadieno triturado son llevados al tanque (TM-201) a través de una cinta transportadora. El estireno se alimenta a través de las bombas BC-101 A/B, procedente de los tanques de almacenaje (TA-101^a/B). Estas bombas tienen un controlador de nivel para pararlas cuando la carga llegue a la altura requerida.

Realizada la disolución, la mezcla resultante se envía al tanque acumulador (TI-201), con la ayuda de bombas BH-201 A/B. Este depósito tiene la capacidad de 55,6 m³, está construido de acero inoxidable y dispuesto en posición vertical.

Ambos tanques trabajan a presión atmosférica y temperatura ambiente, para que el estireno en estas condiciones se mantenga líquido. No obstante, poseen los dos tanques un sistema de venteo que impide la vaporización del estireno.

8.4.4- PRECALENTAMIENTO DE LA SOLUCIÓN

La solución almacenada en el depósito acumulador (TI-201) es impulsada por las bombas BH-202 A/B hacia el calentador CA-201. Este calentador actúa como intercambiador de calor en marcha continua (sin que las temperaturas en todos los

puntos del aparato varíen con el tiempo), entre los fluidos separados por una pared sólida. A 100 °C fluye aceite térmico,. Su misión es calentar la solución a una temperatura de 60 °C, de forma que no afecte a la reacción cuando entre en el prepolimerizador. Permite un tiempo de permanencia pequeño en el aparato evitando sobrecalentamiento del fluido que pueden deteriorarlo. Las placas y el envolvente son de acero inoxidable y se calorifuga con lana mineral para reducir las pérdidas de calor.

8.5-PREPOLIMERIZACIÓN

La solución precalentada procedente del calentador CA-201 se dirige hacia el reactor de prepolimerización RE-301, donde se hace polimerizar el estireno hasta una conversión en la que la inversión de fase se haya completado, para que se produzca así una buena transferencia de calor al tiempo que la mezcla de monómero y polímero tenga una viscosidad adecuada para ser manipulada. Teóricamente la inversión de fase se da cuando la cantidad final de poliestireno es de 2 a 3 veces la de polibutadieno; en nuestro caso cuando representa una conversión de entre un 16 y un 24 %. Para asegurarnos de que se produzca, se impone una conversión en el prepolimerizador del 30%. El reactor es un tanque cilíndrico agitado de acero inoxidable, con una capacidad de 65.6 m³, que trabaja en condiciones de temperatura de 120 °C y de presión absoluta de 657 mm Hg. Tiene una entrada de aceite mineral, para aumentar la fluidez y el trasiego del producto en su elaboración y transformación. Este aceite mineral procede del depósito de almacenaje TA-102, siendo impulsado por bombas dosificadoras BD-101 A/B a 100 °C, para calentar la solución a una temperatura en que el estireno comience a polimerizar. Para que se de la inversión de fase y consecuentemente un producto de altas prestaciones, se precisa de una correcta agitación. De esta manera se ayuda a la homogeneización y eliminación del calor excedente de la mezcla. Para ello utilizamos un agitador tipo áncora AG-301 que gira a 200 rpm, accionado con motor eléctrico. Básicamente, el reactor, además de proseguir la reacción ya iniciada, mantiene al polímero en estado fundido (la temperatura de transición vítrea está sobre los 80 °C y su punto de fusión alrededor de los 230 °C)

La evacuación del calor y licuación de vapores se da en un condensador de reflujo por gravedad CO-301, donde el calor latente se elimina absorbiéndolo mediante un líquido más frío que recibe el nombre de refrigerante. Como todo intercambiador tubular

permite disponer de una superficie de calefacción muy extensa en un volumen pequeño por el que circula agua a una temperatura a la entrada de 23 °C. Está conectado a bombas de vacío (BV-301 A/B), que mantienen constante la presión en el interior del reactor, aspirando el estireno vaporizado hacia el condensador, donde es condensado y devuelto al prepolimerizador. El condensador se construye en acero inoxidable y se calorifuga para evitar que la temperatura exterior supere los 60 °C. En caso de emergencia se inunda el reactor con etilbenceno con la ayuda de una válvula manual. Para esto se dispone también de bombas (BC-102 A/B), que impulsan el etilbenceno procedente del tanque (TA-103). El polímero al 30% se impulsa hacia el polimerizador RE-401 con ayuda de las bombas BH-301 A/B.

8.6-POLIMERIZACIÓN

La mezcla procedente del primer reactor (RE-301), entra al segundo reactor agitador (RE-401), donde se completa la polimerización hasta llegar al 70.5% de conversión. El volumen del segundo reactor es de 76.8 m³. Está construido en acero inoxidable y calorifugado con lana mineral, para evitar que la temperatura de la pared exterior exceda de 60°C. La presión de trabajo es de 625 mm Hg absolutos y la temperatura en el interior de 145 °C.

Se hace uso de un solvente, como es el etilbenceno, para reducir la viscosidad de la masa resultante, facilitando la evacuación del calor sobrante generado en las reacciones de polimerización. Existe también otra entrada de emergencia del etilbenceno, para inundar el reactor en caso de situación crítica. Este segundo reactor debe ser agitado para homogeneizar la mezcla y ayudar a la eliminación del calor generado. Para ello se instala un agitador de doble cinta helicoidal (AG-401) que gira a 5 rpm, mediante motor eléctrico. Este agitador genera un flujo de carácter axial, pero tangencial junto a las paredes del depósito donde operan. Como ventajas es que no son caros, tienen pequeño consumo y gran rendimiento. Su campo de aplicación son los líquidos bastante fluidos, poco viscosos y cuando el contenido sólido es pequeño. Si el espesor de líquido es grande se disponen en el eje dos o más rodets pero con la precaución de que si el flujo axial que provoca el primer rodete es ascendente, el segundo lo sea descendente y así sucesivamente.

La evacuación del calor se da en un condensador de reflujo por gravedad (CO-401). Se trata de un intercambiador de tubos por los que circula agua a una temperatura a la entrada de 23 °C, y que está conectado a bombas de vacío (BV-401 A/B), que mantienen constante la presión en el interior del reactor, permitiendo aspirar el estireno y etilbenceno vaporizados hacia el condensador de reflujo, donde son condensados y devueltos al polimerizador. El condensador está construido en acero inoxidable (superficie y tubos) y se calorifuga para evitar que la temperatura exterior supere los 60 °C. El polímero al 70.5 % se impulsa hacia la sección de desvolatilización con la ayuda de las bombas BH-401 A/B.

8.7-DESVOLATILIZACIÓN

8.7.1- CONSIDERACIONES PREVIAS

En esta sección la misión a realizar es extraer al polímero al 70.5 % procedente del segundo reactor (RE-401), el estireno, el etilbenceno y demás impurezas. Una vez alcanzado el objetivo, el polímero purificado lo enviaremos a la sección de acabado como estudiaremos en el siguiente apartado.

Esta sección denominada de desvolatilización consta de cuatro equipos principales en su diseño: un precalentador de desvolatilización (CA-501 A/B), un primer desvolatilizador (TD-501), un segundo desvolatilizador (TD-502) y por último una columna de destilación (TS-501).

⇒ Precalentador de desvolatilización (CA-501 A/B) : Su misión es calentar la mezcla procedente del segundo reactor (RE-401) desde 145 °C a 230 °C, para vaporizar el estireno no reaccionado, el solvente, las impurezas y demás oligómeros de bajo peso molecular que finalmente serán eliminados.

Se trata de dos intercambiadores de tubos en serie contruidos en acero inoxidable y la carcasa en acero al Carbono, aislando el conjunto con la lana mineral para reducir las posibles pérdidas de calor al ambiente. El fluido utilizado para calentar la mezcla procedente del segundo reactor es aceite térmico con una temperatura de entrada de 240 °C. La mezcla una vez calentada se envía a la parte superior del primer desvolatilizador.

⇒ Primer desvolatilizador (TD-501) : Su misión es extraer los volátiles no eliminados de la mezcla procedente del precalentador de desvolatilización (CA-501), y enviarlos

hacia la columna de destilación (TS-201), a través de un tabique interno que impide que el polímero sea arrastrado junto con los mismos. El polímero purificado por otra parte, se envía al segundo desvolatilizador mediante las bombas (BE-501 A/B).

Consiste en un recipiente cilíndrico de 3.4 m³ de capacidad de acero inoxidable y calorifugado para reducir las pérdidas de calor. Una característica importante de este desvolatilizador es que posee un difusor con orificios de entrada en forma de cruz, de manera que el polímero cae en forma de hilos consiguiendo aumentar su área superficial, facilitando la eliminación de los volátiles. Purificado el polímero es enviado al segundo desvolatilizador mediante bombas (BE-501 A/B).

⇒ Segundo desvolatilizador (TD-502): La diferencia respecto al anterior desvolatilizador es que este otro no dispone de un tabique interno para enviar los volátiles no separados anteriormente; sino que se aspiran por la parte superior mediante bombas de vacío (BV-502 A/B). Entre las bombas y el desvolatilizador se sitúa un condensador de tubos (CO-502), por el que circula agua a 23 °C, el condensado de tubos caerá por gravedad a un depósito acumulador (TI-502) de 0.2 m³ de capacidad y de acero inoxidable, y se enviará a la columna de destilación (TS-501) mediante bombas (BD-502 A/B). El polímero purificado se envía a la sección de acabado mediante bombas (BE- 502 A/B)

⇒ Columna de destilación: La función principal de la columna de destilación es eliminar del reciclado las impurezas que acompañan al estireno que alimenta a la planta, con el fin de que no se acumulen y den un producto final de menor calidad. A la vez también se eliminan los compuestos pesados (oligómeros de bajo peso molecular). Se trata de una columna de relleno de 2 metros de diámetro, construida en acero inoxidable y que opera en condiciones de vacío. La presión es de 15 mm Hg en la cúpula y de 20 mm Hg en el fondo (presiones absolutas).

Se han estudiado y probado las más diversas formas de los distintos tipos de relleno. La forma más clásica son los anillos Rasching(trozos de tubo de la misma longitud que diámetro). También se utilizaron las monturas Berl (formas de sillas de montar). Modernamente, muchos rellenos están constituidos por trozos de mallas metálicas enrollados, semejantes en cuanto a forma a telas de soporte de somier, pero de menor consistencia y dureza. En este caso el relleno escogido es de tipo Hi-Pac, de 50 mm. La altura del mismo son 4 metros. Todos estos materiales de relleno se colocan entre bandejas agujereadas de soporte, situadas cada metro o metro y medio de altura de

relleno, con el fin de evitar un exceso de peso y presión sobre la parte inferior de la columna(que podrían resquebrajarla lateralmente) y además facilitar su llenado y vaciado.

El relleno de la torre ejerce una función equivalente a los platos en cualquier otro tipo de columna. Es equivalente y no igual, porque en las columnas de platos hay una variación discontinua de concentraciones al pasar de plato a plato, mientras que en las columnas de relleno la variación de concentraciones es continua a lo largo de la columna. Una columna de relleno se puede comparar a una columna de infinitos platos; cada uno de ellos con una eficacia infinitamente pequeña.

Ha sido clave la elección de una columna de relleno por reunir dos características importantes

- *Sencillez constructiva

- *Pequeña pérdida de presión a su través

El vacío se crea mediante las bombas (BV-501 A/B), conectadas directamente al condensador de reflujo (Co-501). El reflujo fluye por acción de la gravedad hacia la torre; condensador y tanque de reflujo (acumulador) se colocan arriba del nivel del plato superior de la torre con la idea de obviar la necesidad de plataformas y soportes elevados necesarios cuando hay que quitar el tubo condensador para limpiarlo, el arreglo puede colocarse a ras del suelo y bombear el líquido de reflujo hasta el plano superior .Este condensador es un intercambiador de tubos por los que circula agua a una temperatura de entrada de 23 °C. Cayendo el condensado por gravedad a un depósito acumulador (TI-501) horizontal de 4 a 5 metros y con un tiempo de retención del líquido del orden de 5 minutos. Unas bombas (BC-502 A/B) envían el 50 % de nuevo a la columna y la otra mitad al segundo reactor (RE-401).

Como toda columna de relleno o de platos necesita de un calderín que aporte el calor necesario para su correcto funcionamiento; dicha aportación de calor se realiza recirculando el líquido del fondo a través de calderín (CD-401)

Como toda columna de relleno o de platos necesita de un calderín que aporte el calor necesario para su correcto funcionamiento; dicha aportación de calor se realiza recirculando el líquido del fondo a través del calderín (CD-501) con la ayuda de las bombas (BC-501 A/B). El calderín hierve continuamente una mezcla de los componentes a separar para dar el vapor ascendente. Se trata de un intercambiador de tubos por los que fluye aceite térmico a una temperatura en la entrada de 100 °C. En el

envolvente se vaporiza parte del líquido, enviándose de nuevo la mezcla al fondo de la columna. La cantidad de líquido que fluye a través del intercambiador se ha calculado para que éste actúe como un plato más. Se construye en acero inoxidable (tubos y envolvente) y se calorifuga con lana mineral para reducir las pérdidas de calor. La purga de la columna se realiza mediante las bombas (BD-501 A/B), que impulsan parte del líquido del fondo a un sistema de eliminación de residuos.

8.8-ACABADO

En la sección de acabado se prepara el producto para ser comercializado. El polímero fundido procedente del segundo desvolatilizador se hace pasar a un mezclador (ME-601). Que consta de dispositivos en forma de rejillas que se instalan en el tubo; causan una multitud de roturas de fluidos que fluyen a corriente paralela en corriente izquierdas y derechas, cada corriente se rompe en otras más pequeñas. La mezcla, aún para materiales altamente viscosos es excelente. Los mezcladores estáticos se utilizan para el mezclado de líquidos, dispersión de gases y líquidos, reacciones químicas y transmisión de calor. Son especialmente eficaces para el mezclado de fluidos de baja viscosidad, con pastas o líquidos viscosos.

Este mezclador estático en cuestión dispone además de cuatro inyectores para adicionar colorantes, retardantes a la llama, agentes antiestáticos (todos ellos aditivos). Como mezclador estático se puede usar uno de acero inoxidable y con camisa de calefacción por el que circula aceite térmico a 240 °C.

El polímero purificado y mezclado se extrusiona con las boquillas de extrusión (XE-601 A/B), en forma de hilos de 3 m de diámetro. A continuación se pasan por una cubeta de enfriamiento (CE-601 A/B), llena de agua, donde son enfriados a una temperatura de 60 °C, para evitar los gradientes de temperatura que provocan canalizaciones en el fluido debido a la sensibilidad de la viscosidad con la temperatura. Las cubetas rectangulares tienen una longitud de 14 metros, una altura de 450 mm y una anchura de 900mm.

Una vez enfriados, se airea a presión con compresores (SE-601), para eliminar el agua que llevan y se cortan para formar la granza. Para realizar esta operación se usan granceadoras.

La granza es posteriormente tamizada; es decir se separan las distintas fracciones que componen el polímero por el diferente tamaño de sus partículas con la ayuda del tamiz

que es una superficie agujereada. Para realizar la operación es preciso que el producto a tamizar y el tamiz se encuentren en movimiento relativo (para dar la oportunidad a las partículas del sólido a que coincidan con las aberturas del tamiz y caen por ellas). Si se quiere obtener x fracciones de distinto tamaño de grano, se precisan $x-1$ tamices. Un tamizador. Esta unidad de alta frecuencia segura grandes volúmenes de producción porque utiliza las técnicas más recientes de diseño de vibración y suspensión. Tamices desmontables y fácilmente intercambiables montados sobre una base móvil, aerodinámica y de fácil limpieza, asegura máxima eficiencia de uso. Es adecuado para funcionamiento continuo o para sistema por lotes.

Finalmente el producto se introduce en sacos con la ayuda de una ensacadora pesadora electrónica tipo EPB-50, que envasa el producto en polvo o granulado en sacos de boca abierta o sacos de válvula con capacidad de 10-15 Kg. La producción de la máquina es de 2-3 sacos minuto dependiendo ésta de la precisión que se requiera. La construcción puede ser de acero inoxidable en todas las partes en contacto con el producto. Los sacos son conducidos al paletizador.

8.9-UTILIDADES

8.9.1- AGUA DE REFRIGERACIÓN

La planta dispone de dos circuitos de agua de refrigeración. El primero suministra agua a 23 °C a los condensadores y a las bombas de vacío de anillo líquido, que son unas bombas rotativas con rotor de paletas montadas excéntricamente en una carcasa cilíndrica y llenas de fluido activo. El agua caliente generada a la salida se lleva a la torre de refrigeración (TR-801), donde es enfriada de nuevo. El segundo circuito se encarga de mantener el nivel de las cubetas CE-601 A/B, donde se enfrían los hilos del polímero. El agua de 30 °C se envía hacia las cubetas impulsada por bombas (BC-802 A/B), que eliminan el agua caliente sobrante por gravedad hacia el pozo TA-801.. Esta agua se lleva posteriormente a otra torre de refrigeración, impulsada por bombas BC-803 A/B.

8.9.2- ACEITE TÉRMICO

La planta dispone de dos circuitos de calefacción mediante aceite térmico previamente refinado. Trabajan en forma líquida cediendo calor sensible. La temperatura máxima de utilización coincide con su temperatura de descomposición (del orden de 300 a 325 °C). Su gran ventaja es que no necesitan presiones superiores ni inferiores a la atmosférica. La instalación necesaria es semejante a la de calefacción doméstica por agua caliente. Se dispone de un calentador CA-901, con quemadores de gas natural, que calienta el aceite a una temperatura de 100 °C. El aceite caliente impulsado por bombas BC-901 A/B hacia el lugar de utilización del calor.

8.9.3- ELECTRICIDAD

Los puntos más importantes del diseño eléctrico a tratar en el proyecto incluyen:

- 1- Generación de energía o compra de una subestación y transformación de energía.
- 2- Sistemas de distribución: alimentadores, subestaciones, regulación del voltaje, uso conjunto de líneas y polos.
- 3- Alambrado eléctrico par el equipo de la planta: motores de agitadores, bombas, calentadores, compresores y otros equipos mecánicos como la ensacadora , paletizador...
- 4- Equipo de iluminación: iluminación dentro y fuera del edificio, patios caminos e iluminación de protección.
- 5- Sistema de regulación de los procesos eléctricos.
- 6- Equipo de comunicación: intercomunicación, teléfono público.
- 7- Equipo de seguridad: alarmas contra incendios, alarmas contra robos, iluminación...
- 8- Factores del medio: riesgos por temperatura o corrosión ecesiva y por explosiones.

Los sistemas de suministro de energía eléctrica bien diseñados y mantenidos son bastante seguros. Sin embargo, pueden ocurrir interrupciones accidentales en el suministro de la energía, por lo que deberá tenerse un equipo auxiliar que mantenga en

funciones el equipo esencial. Algunos reactores, tanques y tuberías deberán ser vaciados; la refrigeración o calentamiento deberán seguir funcionando para que no se eche a perder el producto; la iluminación de emergencia es importante para poder parar la planta con seguridad.

Para este objetivo suele instalarse un generador movido con una máquina diesel o de gas; se tratan de plantas de combustión interna. Para tener una acción efectiva cuando ocurra alguna falla en las líneas principales deberá instalarse un sincronizador automático conectado al equipo de emergencia. El equipo de emergencia para incendios suele estar movido por máquinas de gasolina conectadas directamente.

8.9.4- AIRE

El aire se utiliza para realizar el control de apertura y cierre de las válvulas reguladoras de mariposa. La presión de trabajo es de 3.5 bar.

8.10 – RED DE TUBERÍAS

Todas las tuberías del proceso están construidas de acero inoxidable 410, excepto las utilizadas en los circuitos de agua de refrigeración y aceite térmico, que son de acero laminado sin soldadura. Como revestimiento de las mismas se utiliza lana mineral en los tramos por los que circulan fluidos a una temperatura superior a 60 °C. El grueso del aislante se calcula para que la pared exterior no tenga una temperatura superior a 60°C, en caso de que no importe la pérdida de calor; y de 45 °C en caso contrario. Con frecuencia, en las tuberías industriales es preciso transportar fluidos viscosos y fluidos que pueden ser afectados por puntos calientes, esto sucede en nuestro caso con el polímero a 230 °C en las secciones de desvolatilización y acabado. Para permitir el manejo de tales fluidos viscosos, debe calentarse la tubería y mantenerla a una temperatura adecuada para favorecer unas condiciones de flujo regular. La calefacción por líneas de acompañamiento, tracing, es la que se ha desarrollado para mantener la temperatura de un fluido que de otra manera se perdería en la atmósfera. Son tres los métodos principales de calefacción de tuberías por trazadores:

- a) cintas o cables de calefacción eléctricas
- b) líneas de acompañamiento con tuberías calefactoras
- c) tuberías encamisadas.

El método seguido en la elaboración de este proyecto es el de utilizar tuberías encamisadas por las que fluye aceite térmico a 240 °C. Se trata de tuberías y accesorios provistos de doble pared. La cavidad ha sido diseñada de manera que puede circular un fluido caliente entre ambas paredes para elevar y mantener la temperatura del medio que circula por el tubo interior. Es esencial que este tipo de tubería esté bien diseñado porque cualquier cambio de última hora en la fabricación puede resultar muy caro.

8.11-VALVULERIA

Las válvulas constituyen la forma de regular el medio que circula. Para seleccionar la válvula adecuada para cada aplicación particular hemos tenido en cuenta los puntos siguientes:

- a) Idoneidad de los materiales de la válvula (propiedad de fluidos, temperatura, presión, erosión y choque).
- b) Tamaño de la válvula
- c) Función principal de la válvula (estrangulación, cierre, permitir el flujo en una dirección, desviar el flujo, seguridad...)
- d) Pérdidas de carga por rozamiento.
- e) Facilidad de accionamiento (sistema de actuación, tiempo de cierre.)
- f) Consideraciones sobre el mantenimiento.
- g) Coste
- h) Disponibilidad
- i) Cualquier otro factor que pueda ser especial o pertinente a las condiciones de servicio.

I) Válvulas de compuerta

Todas las bombas disponen de dos válvulas manuales de compuerta, situadas antes y después de las mismas. Es fundamentalmente una válvula del tipo abiert/ cerrado , empleada con fines de aislamiento. Todas las válvulas de compuerta proporcionan un paso recto total al fluido circulante, por lo que reducen las pérdidas de carga al mínimo valor posible. No son recomendables para regulación, ya que no se prestan por sí mismas a las condiciones de control. Los fluidos a alta velocidad pueden causar erosión

en los asientos de válvula y además una válvula de compuerta parcialmente abierta puede estar sujeta a vibraciones que reducirían la vida de la misma.

II) Válvulas de seguridad

Las bombas centrífugas y dosificadoras disponen de válvulas de seguridad en el circuito de impulsión. La válvula de seguridad es una válvula que automáticamente, sin ayuda de ninguna energía distinta a la del fluido en cuestión, descarga una cantidad garantizada de fluido con el fin de impedir que se exceda una presión de seguridad predeterminada y que está diseñada para volver a cerrar e impedir que continúe el paso del fluido una vez que las condiciones de presión normal de servicio se han restablecido.

III) Válvulas de mariposa

Es una válvula cuya característica distintiva para regular el paso del fluido es un disco que puede girar 90° entre las posiciones de abierta y cerrada. Se emplea como válvula de corte. Los diseños actuales pueden presumir de ofrecer una estanqueidad invariablemente mejor que la válvula de compuerta. Sus características que conviene destacar son: compacta, bajo coste, peso reducido, pérdidas por rozamiento reducidas, facilidad de accionamiento con pares reducidos de funcionamiento y cierre, ausencia de piezas sometidas a roce, mantenimiento relativamente reducido, el asiento elástico se prolonga para que sirva de junta de unión.

IV) Válvulas de globo

Son las válvulas utilizadas en las operaciones que se requiere un cierre ajustado (toma de muestras, descarga de tanques...)

8.12-INSTRUMENTAL Y CONTROL

El control de la planta se realiza desde la sala de control, que contiene los dispositivos de arranque y de paro de los equipos eléctricos, y los actuadores necesarios para operar sobre los instrumentos de control.

Se ha previsto realizar una serie de toma de muestras periódica, que serán realizadas en el laboratorio. Con los resultados de los análisis se decidirá si es necesario actuar sobre algún controlador.

8.13-SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO

Vamos a desarrollar los conceptos que deben contemplarse en cada caso del proyecto, a efectos de conseguir una obra en buenas condiciones de seguridad para los operarios que posteriormente han de utilizar las instalaciones proyectadas.

a) Emplazamiento.

En la planificación del emplazamiento hay que atenerse no sólo en las necesidades propias del proceso (tipo, dimensiones de los edificios, instalaciones necesarias, transporte, mercado y facilidades de mano de obra), sino que hay que contemplar otros factores condicionantes del proyecto tales como: posible peligro para la comunidad e influencia del clima, terreno, necesidades de espacio...

b) Evitar fugas

Es preciso un cuidado extraordinario en la fabricación y elección más o menos grandes de gufas en las cajas prensaestopas de las bombas, las salidas de las válvulas de purga... Se aconseja, siempre que sea posible, la construcción soldada, de conformidad con las especificaciones de la ASME. La dilatación de las tuberías. Las temperaturas elevadas hacen que los resortes de las válvulas de purga de aleaciones especiales de acero y tungsteno. Las otras piezas de las válvulas de purga y los demás accesorios deben ser de acero, en lugar de latón o de bronce. Las bombas de vacío (BV-701 A/B) utilizadas en este proyecto evitan las fugas a la atmósfera de volátiles como el estireno, el etilbenceno... porque disponen de un sistema de recirculación total del agua de servicio que utilizan, compuesto por un depósito acumulador y un intercambiador de calor. Las trazas de los volátiles que hayan podido alcanzar a las bombas se condensan al entrar en contacto con el agua, situándose en la parte superior del acumulador, donde son fácilmente controladas.

c) Tanque de almacenamiento

Es una característica para la seguridad ; se trata de un tanque o cubeta de capacidad suficiente para contener toda la carga del sistema: los tanques de almacenaje de estireno, de aceite mineral, de etilbenceno y de reciclado. Su misión es retener los productos contenidos en los depósitos en caso de ruptura de los mismos o de funcionamiento incorrecto del sistema de trasiego.

d) Entradas de etilbenceno

Cada reactor debe poseer una entrada de etilbenceno para caso de emergencia, con válvula manual, que inunde el tanque en caso de reacción descontrolada.

e) Iluminación de emergencia

Tiene como misión proporcionar una visibilidad para la evacuación del personal en los edificios o naves cuando flata la iluminación artificial. Esta circunstancia se produce siempre que hay alguna anomalía grave, como explosión, incendio... Es evidente que la condición primordial del alumbrado de emergencia es que su fuente de alimentación de energía sea independiente de la acometida en general y así se establece en las reglamentaciones (Ordenanza general de higiene y seguridad en el trabajo) exige que en todos los centros de trabajo se dispondrá de medios de iluminación de emergencia adecuados a las dimensiones de los locales y números de trabajadores ocupados simultáneamente, capaz de mantener, al menos durante una hora, una intensidad de 5 luz y su fuente de energía será independiente del sistema normal de iluminación. En nuestro proyecto como fuente de alimentación distinta para la iluminación de emergencia hacemos uso de equipos individuales. El equipo consta de un rectificador y un acumulador, que está conectado permanentemente a la red y funciona automáticamente por falta de tensión mientras quede carga en el acumulador, lo que puede durar varias horas. Son equipos que pesan 2 ó 3 Kg y se colocan sobre las puertas de salida, escaleras y pasillos, así como en las subestaciones eléctricas, salas de control, centrales de distribución...

f) Alumbrado de vigilancia

Al efectuar la red alumbrado general, el 10 % de los puntos de luz se conectan a un circuito independiente, de forma que, durante la iluminación para trabajar ambos quedan conectados y, cuando termina el trabajo, solo queda el último proporcionando un alumbrado que facilita la inspección y recorrido de los vigilantes para detectar cualquier anomalía en los períodos en que la fábrica permanece inactiva.

A continuación, vamos a apuntar las ideas generales que deben tenerse en cuenta ya desde la fase de anteproyecto, para ubicar y replantear las instalaciones fijas que, en función de la clasificación y la división a que pertenece cada zona, sea preciso considerar.

La misión de las instalaciones fijas es combatir el fuego desde que se produce hasta la llegada de los bomberos, las instalaciones fijas automáticas o semiautomáticas pueden

ser de tubería húmeda o tubería seca. Los elementos de que consta una instalación fija son:

- Depósito de almacenamiento de agua. Con capacidad suficiente para la utilización simultánea de una sección o departamento en extinción y otro departamento en prevención, durante 4 ó 6 horas.
- Bombas de presión. Serán al menos dos, capaz cada una, por sí misma, de dar el caudal y la presión total necesaria.
- Red de distribución y rociadores. Esta red será exclusivamente utilizada para estos fines. Una avería en la tubería no debe dejar más de 200 nm sin servicio. El número de rociadores puede determinarse por las Normas del Sindicato Nacional del Seguro.
- La situación de extintores y bocas de agua, viene indicada por las normas ya citadas. Según éstas instalaremos un aparato portátil cada 15-200 m² de superficie a proteger y a menos de 5 m de pasillos, puertas, accesos... y siempre libre de obstáculos a su alrededor. Deberá haber una boca de incendios con manguera cada 50 m². Aunque no lo especifique la Norma, la capacidad del extintor suele ser de 14 Kg y debe guardar una eficacia mínima 144B según UNE 23110. Suele ser aconsejable instalar a unos 3 m del suelo sobre el extintor, una señalización de su situación, a poder ser sobre su vertical.

8.14-NECESIDADES DE MANO DE OBRA

Se estima que las necesidades en mano de obra de la planta son:

FUNCIÓN	PERSONAL	TURNOS	TOTAL
Gernte	1	1	1
Jefe de producción	1	1	1
Jefe de compras	1	1	1
Jefe de ventas	1	1	1
Jefe de seguridad	1	1	1
Jefe de RRHH	1	1	1
Jefe lab-aseguramiento calidad	1	1	1
Jefe de mantenimiento	1	1	1
Jefe administración	1	1	1
Oficinas	8	1	8
Recepción	2	1	2
Jefe de turno	1	3	3
Sala de control	2	3	6
Descarga camiones cisterna	1	2	2
Preparación alimentación	2	3	6
Acabado	2	3	6
Transporte producto acabado	3	3	9
Mantenimiento	4	2	8
Laboratorio	4	1	4
Almacén general	3	2	6
Portero	1	3	3
TOTAL			72

Tabla: Numero de trabajadores, turnos a realizar y funciones asignadas.

9- PROCESOS DE FABRICACIÓN DE PIEZAS

El conformado de polímeros consiste en transformar el material obtenido en las reacciones de polimerización cuya forma no es útil en piezas de formas concretas con moldes. No obstante, no todos los polímeros requieren este tratamiento pues depende de la aplicación posterior que reciban.

La conformación de materiales poliméricos puede emplear una multitud de técnicas diferentes debido a diversos factores:

- Tipo de polímero que debe procesarse: si es termoplástico o termoestable.
- Temperatura de ablandamiento si se trata de un polímero termoplástico.
- Estabilidad atmosférica del material a procesar.
- Geometría y tamaño del producto acabado.

Normalmente los materiales poliméricos en el conformado requieren la aplicación de elevada temperatura y de cierta presión. Los termoplásticos se procesan a temperaturas superiores a las de transición vítrea y la presión aplicada se mantiene hasta que la pieza se enfría por debajo de aquella para mantener la forma de la pieza mientras está en estado plástico. Durante el curado el polímero se reticula. Después se saca la pieza del molde aún caliente porque son polímeros dimensionales estables.

La forma de procesamiento más común es el moldeo, pero las técnicas aplicadas son diversas.

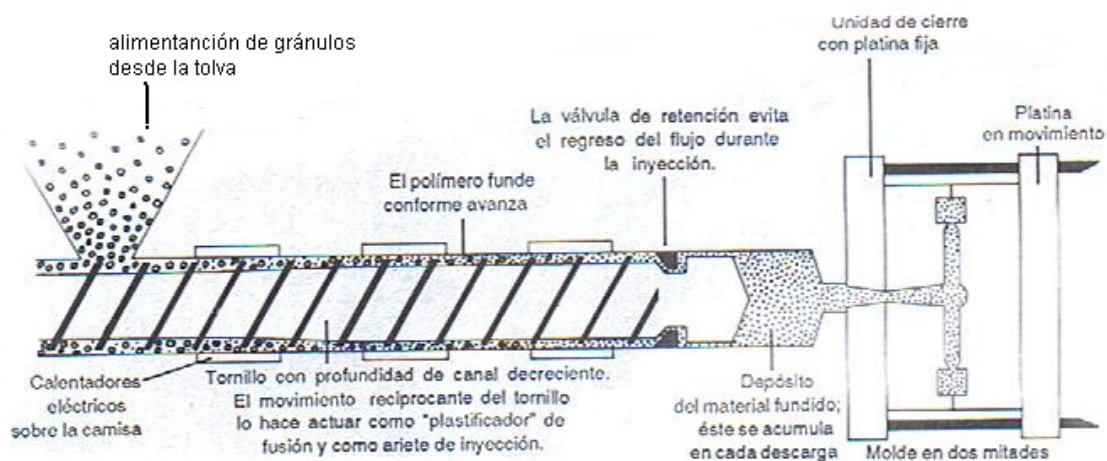
- a) moldeo por inyección
- b) extrusión
- c) moldeo por soplado y termoconformado
- d) moldeo por compresión
- e) moldeo por transferencia
- f) colada
- g) hilado, trefilado, laminado
- h) moldeo rotacional

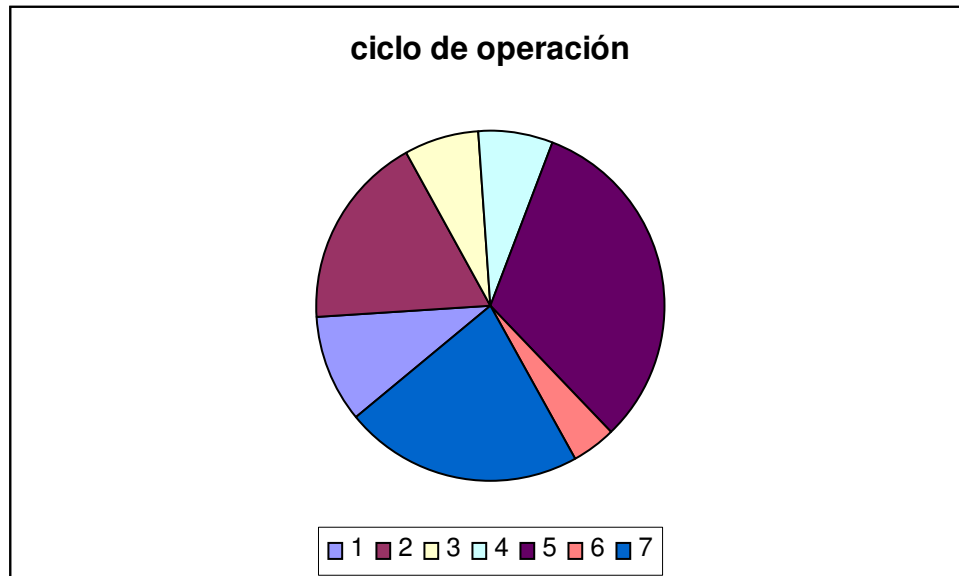
a) moldeo por inyección

El polímero en forma granulada se alimenta a una máquina de inyección por una tolva y gracias a un émbolo pasa a un cilindro en donde se arrastra hacia un compartimento en que se calienta hasta fusión produciendo un líquido viscoso. Mediante el movimiento del émbolo y por medio de un pistón se le impulsa a través de una boquilla y un canal que desemboca en el molde cerrado. La presión que se le aplica se mantiene hasta que la masa ha solidificado, para ello se acelera enfriando el molde con agua. Después se abre el molde se retira la pieza y el ciclo vuelve a empezar. Para termoplásticos los ciclos de proceso son cortos (10 o 30 s).

Ventajas : bajos costes de mano de obra, buenos acabados superficiales, facilidad de automatización, gran calidad de piezas a altas velocidades de producción, formas complicadas.

Inconvenientes: altos costes maquinaria por ello deben efectuarse producciones elevadas, necesario un rigurosos control de proceso.

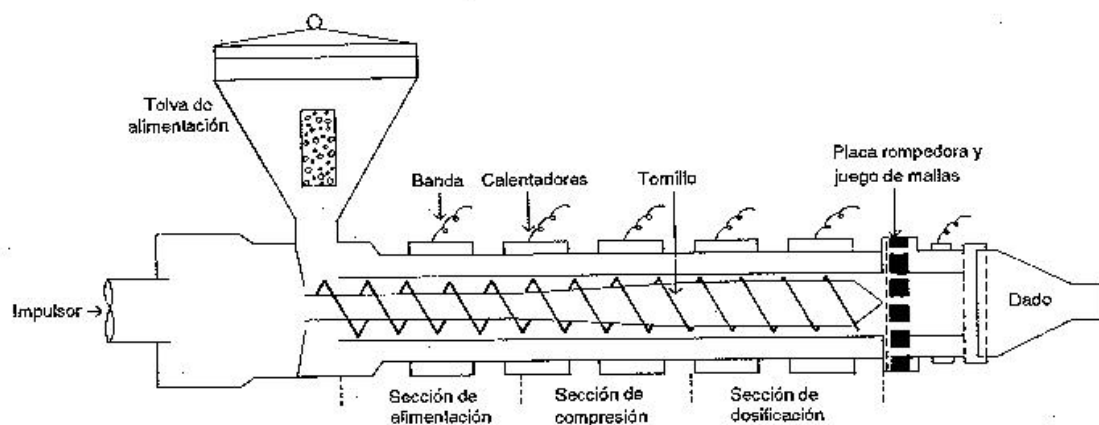




- 1- el molde se abre
- 2- retracción del émbolo
- 3- el molde se cierra
- 4- inyección
- 5- intervalo del émbolo
- 6- pieza moldeada extraída
- 7- tiempo solidificación

b) Extrusión

En la máquina de extrusión, el polímero granuloso se carga por la tolva y entra a una cámara cilíndrica en que es primero compactado, calentado hasta fusión e impulsado por un tornillo sin fin cuando ya se encuentra en estado de fluido viscoso. Con el tornillo se fuerza a la masa de polímero por un orificio con diferentes formas. Se produce la solidificación de chorros de aire o agua. Se obtienen piezas de larga longitud con secciones transversales constantes; tubos, barras, láminas, filamentos, varillas.



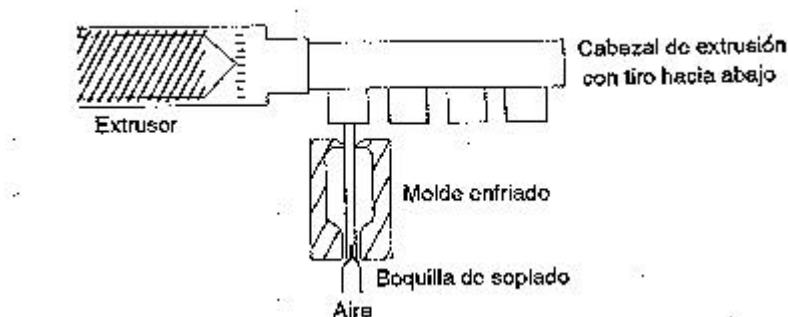
c) moldeo por soplado y termoconformado

En el moldeo por soplado se sitúa un cilindro o un tubo de plástico calentado (llamado preforma) entre las mordazas de un molde. Se cierra el molde para aprisionar los bordes del cilindro y se insufla aire comprimido o vapor de agua a presión para forzar al material contra las paredes del molde y que adquiera su forma. (moldeo porextrusión-soplado)

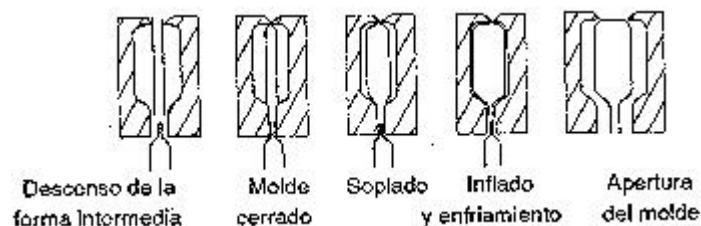
Deben controlarse la temperatura y la viscosidad de la preforma.

En el termoconformado se fuerza una lámina de plástico calentado (en lugar de un cilindro) contra las paredes del molde por presión, vacío o aire comprimido.

Éste tipo de moldeo lo utilizamos para la producción de botellas y otros contenedores que son fundamentalmente formas huecas simples.



moldeo extrusión-soplado



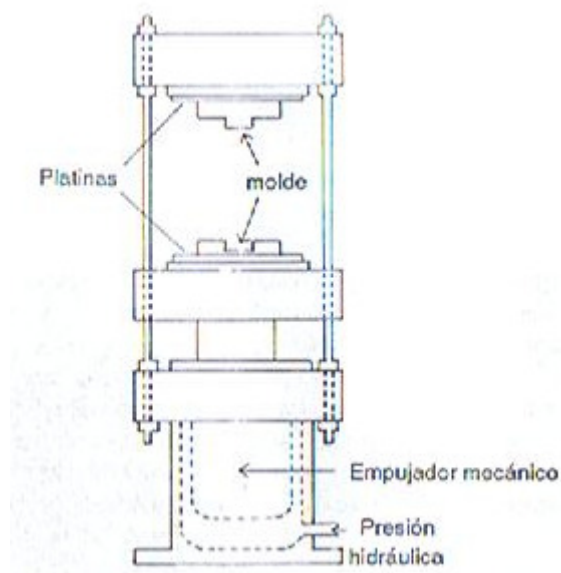
etapas moldeo extrusión-soplado

d) moldeo por compresión

Consiste en cargar la mezcla de resina y aditivos con preforma (con forma de disco y realizada en frio) y puede precalentarse o no (así podemos reducir el tiempo de proceso, alargar la vida de los moldes y uniformizar los acabados) en un molde caliente constituido por dos piezas, una inferior fija y otra superior movil. Se ejerce presión sobre el molde (por movimiento de la pieza superior del molde) y junto al calor producen la fusión de la resina que además llenará las paredes de la cavidad. Se puede aplicar sobre termoplásticos y sobre termoestables.

Las ventajas de esta forma de moldeo son: factible producción de piezas grandes; permite el escape de los gases libertados durante el curado; reducción del desgaste y la abrasión de los moldes.

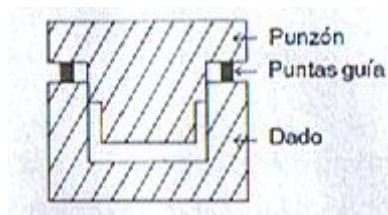
Los inconvenientes son: por el contario, dificultad de efectuar piezas complicadas, dificultad de ajustar las inserciones a tolerancias pequeñas; necesidad de recorte del material sobrante.



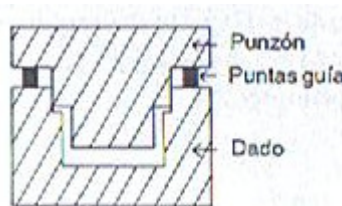
prensa de moldeo por compresión

Podemos clasificar tres tipos diferentes de moldes: el molde positivo el cual toma toda la presión aplicada, el espacio libre es insuficiente para que pueda escapar el material. La variación en el peso de la carga de tal molde provoca que varíe el espesor o la densidad

de la pieza moldeada. En general los moldes positivos no son muy buenos. En el molde semipositivo, el punzón se detiene en un tope. Solamente se necesita pesar el polvo por un lado para asegurar una carga completa y, por el otro, para evitar el desperdicio. La simplificación del diseño semipositivo al moldeo rápido permite que se usen moldes más baratos y un funcionamiento más simple. El material sobrante forma el sello al ser expulsado y seca rápidamente en la línea de división del molde.



molde positivo



molde semipositivo



moldeo de operación rápida

Ventajas del moldeo por compresión; Las dos características del moldeo por compresión que lo distinguen del moldeo por inyección son:

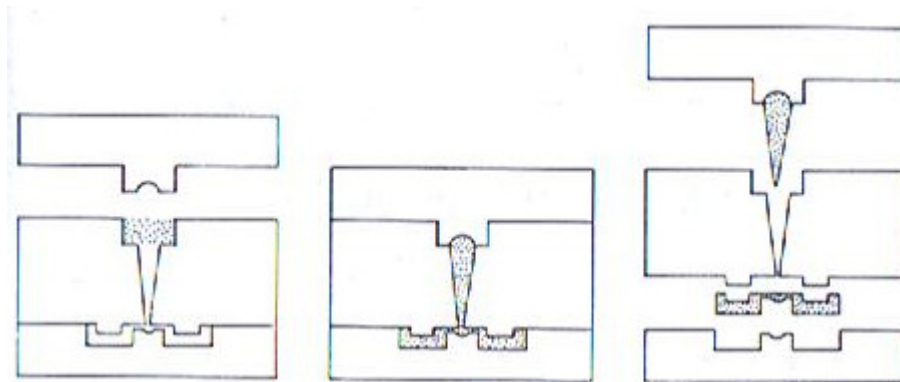
- 1- Genera pocos desperdicios (2 a 5 % , aunque es irrecuperable).
- 2- La baja orientación en las piezas moldeadas, las ventajas del producto que se tienen con esto son:

- Los rellenos fibrosos se distribuyen bien y no se alteran u orientan durante el tratamiento.
- El producto tiene bajos esfuerzos residuales; de ahí que se fabriquen discos de fonógrafo por moldeo de compresión.
- Se mantienen las propiedades mecánicas y eléctricas debido a que hay poco flujo de corte que provoque que se formen pistas conductoras.
- El costo de mantenimiento del molde es bajo; se desgasta poco debido a las bajas fuerzas de corte, en comparación con el moldeo por inyección donde el desgaste del molde puede resultar caro.
- Los costos de capital y herramental son más bajos; la planta y las herramientas con simples.

e) moldeo por transferencia

Se aplica en muchas resinas termoestables. Es una variante del moldeo por compresión ya que la resina no se introduce directamente en la cavidad de un molde abierto sino en una cámara de transferencia previa en la que se funde el polímero y a continuación se inyecta en un molde cerrado. Tras el curado la pieza expulsa del molde.

Algunas ventajas del método son: permite producir pequeñas piezas complicadas; no se forman rebabas.



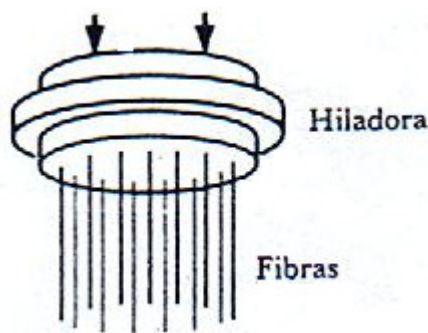
El procedimiento en este moldeo es el siguiente: se inserta un trozo de compuesto de molde, se cierra la prensa; el compuesto fluye a las cavidades del molde a través de bebederos; se abre el ensamble de tres placas; la pieza se recupera desde el lado inferior, se extrae la espiga por medio del miembro superior.

f) colada

Consiste simplemente en colocar el material polimérico en un molde y dejarlo solidificar.

g) hilado, trefilado y laminado

El hilado consiste en obtener el material polimérico bruto en forma de fibras. La masa de polímero se funde hasta obtener un líquido relativamente viscoso que se bombea a través de una placa denominada hilera que contiene gran número de pequeños orificios. Así se forman hilos de gran longitud que se solidifican en contacto con el aire.



El trefilado consiste en el alargamiento de la fibra en la dirección del eje para aumentar la resistencia mecánica de los hilos. Este proceso orienta las cadenas moleculares en la dirección longitudinal con lo que se mejora la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la tenacidad del hilo.

El laminado permite obtener el polímero en forma de láminas. Para conseguirlo suele hacerse pasar la masa de polímero fundido entre un grupo de rodillos adyacentes calientes denominados calandra, con lo que se obtiene una lámina de material de espesor bastante uniforme.

