



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.



TESIS

**“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL POLIESTIRENO EXPANDIDO A
DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESO, USANDO EL SIMULADOR ASPEN
POLYMERS.”**

Que para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

I.Q. Miguel Omar Hernández Goytortua
G10070795

Director de Tesis:

Dr. Hugo Eduardo De Alva Salazar

Co-director de Tesis:

Dr. José Luis Rivera Armenta



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Cd. Madero, Tams., a 22 de Noviembre de 2018

OFICIO No.: U1.252/18
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. MIGUEL OMAR HERNÁNDEZ GOYTORTUA
No. DE CONTROL G10070795
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL POLIESTIRENO EXPANDIDO A DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESO, USANDO EL SIMULADOR ASPEN POLYMERS"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SECRETARIO:	DR.	JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
VOCAL:	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SUPLENTE:	M.P.	MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
DIRECTOR DE TESIS :	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"™

DR. JOSE AARON MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
Minuta
JAMB*MIAQ*mdcoa*



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos
C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. Tels. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx,
www.itcm.edu.mx

Índice

Índice de Tablas.....	IV
Índice de Figuras	V
Resumen	VII
Abstract.....	IX
Introducción.....	XI
Capítulo I. “Marco Teórico”.....	14
Antecedentes.....	14
1. Marco Teórico	19
1.1 Polímero.....	19
1.2 Peso molecular	20
1.2.1 Peso molecular promedio número (M_n)	20
1.2.2 Peso molecular promedio peso (M_w).....	21
1.2.3 Peso molecular promedio viscoso (M_v).....	21
1.2.4 Índice de polidispersidad.....	22
1.2.5 Distribución de pesos moleculares	23
1.2.6 Métodos de determinación de pesos moleculares	24
1.2.7 Cromatografía de permeación en gel.....	25
1.3 Poliestireno	27
1.3.1 Tipos de Poliestireno	28
1.3.2 Poliestireno expandido	28
1.4 Polimerización en cadena	29
1.4.1 Mecanismo de la polimerización vinílica por radicales	29
1.4.2 Iniciación	30
1.4.3 Propagación	32

1.4.4 Terminación	33
1.4.5 Transferencia de cadena	34
1.4.6 Inhibición y retardo	34
1.5 Técnicas de polimerización.....	35
1.5.1 Polimerización en masa.....	35
1.5.2 Polimerización en suspensión	35
1.5.3 Polimerización en solución	36
1.5.4 Polimerización en emulsión	37
1.6 Modelamiento cinético.....	37
1.7 Propiedades del poliestireno expandido.....	38
1.8 Aspen plus.....	40
1.8.1 Aspen Polymers.....	42
Capítulo II. “Metodología”	43
2.1 Proceso de producción del PES	43
2.1.1 Pre-expansión	43
2.1.2 Acondicionamiento	43
2.1.3 Moldura	44
2.2 Condiciones de la polimerización del PES	44
2.3 Pasos para modelar una simulación en Aspen Polymers	45
2.3.1 Especificación de las opciones de simulación global.....	45
2.3.2 Caracterización de los componentes	46
2.3.4 Especificación de modelos de propiedades	47
2.3.5 Definición de diagrama de flujo.....	47
2.3.6 Definición del flujo de alimentación	48
2.3.7 Especificación de las condiciones de funcionamiento del reactor	49
2.3.8 Definición de cinética de polimerización.....	50

2.3.9 Correr la simulación	53
Capítulo III. “Resultados y discusiones”	55
3.1 Comparación de resultados simulados y los experimentales	55
3.2 Efecto de la cantidad de iniciador en la conversión, DPM, PDI, MWN y MWW ...	58
3.2.1 Conversión del PES.....	58
3.2.2 Distribución de pesos moleculares	58
3.2.3 PDI, MWN y MWW	60
3.3 Efecto de la temperatura en la conversión, DPM, PDI, MWN y MWW	60
3.3.1 Conversión del PES.....	61
3.3.2 Distribución de pesos moleculares variando la temperatura.....	62
3.3.3 PDI, MWN y MWW	63
3.3.4 Efecto de la conversión, DPM, PDI, MWN y MWW usando una rampa de temperatura.....	63
3.4 Efecto del pentano en la conversión, DPM, PDI, MWN y MWW	65
3.4.1 Conversión	65
3.4.2 Efecto en la distribución de pesos moleculares.....	66
3.4.3 PDI, MWN y MWW	67
3.5 Distribuciones de pesos moleculares usando DCP y BPO como iniciadores	68
3.6 Distribución de pesos moleculares variando el tiempo de reacción	70
Capítulo IV. “Conclusiones”	73
Referencias Bibliográficas.....	75

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Métodos de determinación de pesos moleculares promedios de un polímero	24
Tabla 1.2 Producción de plásticos en USA en millones de toneladas, 2013	27
Tabla 1.3 Tiempo de vida media de algunos peróxidos usados como iniciadores	32
Tabla 3.1 Conversión de PES a distintas concentraciones de DCP.....	58
Tabla 3.2 PDI, MWN y MWW a distintas concentraciones de iniciador y temperatura de 120°C.....	60
Tabla 3.3 Conversión del PES a diferentes temperaturas de reacción	61
Tabla 3.4 PDI, MWN y MWW a distintas temperaturas de reacción.	62
Tabla 3.5 Conversión, MWN, MWW y PDI usando una rampa lineal de temperatura de reacción.....	63
Tabla 3.6 MWN, MWW y PDI usando una rampa de temperatura de 70-140°C y variando el porcentaje de pentano	64
Tabla 3.7 Conversión del PES a distintas concentraciones de pentano. T= 120°C y 0.05% de DCP	65
Tabla 3.8 Conversión del PES a distintas concentraciones de pentano. T= 130°C y 0.05% de DCP	65
Tabla 3.9 Conversión del PES a distintas concentraciones de pentano. T= 120°C y 0.4% de DCP	65
Tabla 3.10 PDI, MWN y MWW a distintas concentraciones de pentano. T= 120°C y 0.05% de DCP	68
Tabla 3.11 PDI, MWN y MWW a distintas concentraciones de pentano. T= 130°C y 0.05% de DCP	68
Tabla 3.12 PDI, MWN y MWW a distintas concentraciones de pentano. T= 120°C y 0.4% de DCP	68
Tabla 3.13 Conversión y PDI variando el tiempo de reacción, DCP de 0.05% y 5% de pentano	71
Tabla 3.14 Conversión y PDI variando el tiempo de reacción, DCP de 0.05% y 20% de pentano	71
Tabla 3.15 Conversión y PDI variando el tiempo de reacción, DCP de 0.4% y 5% de pentano	71
Tabla 3.16 Conversión y PDI variando el tiempo de reacción, DCP de 0.4% y 20% de pentano	72

Índice de Figuras

Figura 1.1 Ejemplo de distribuciones de pesos moleculares	23
Figura 1.2 Distribución de peso molecular en una muestra de polímero	24
Figura 1.3 Una representación de los resultados típicos de GPC. Dos cromatogramas de GPC que muestran el índice de refracción (que es proporcional a la cantidad de muestra eluida) contra el volumen de elución para (a) cuatro patrones de poliestireno monodisperso utilizados para calibrar el GPC, (b) una muestra que contiene una mezcla de polímero 2:1 polímeros dispersos con M_w 80,000 y 20,000	26
Figura 1.4 Consumo del 2011 de PES en México ^[21]	29
Figura 1.5 Iniciación de una polimerización vía radicales libres	30
Figura 1.6 Iniciadores radicalarios comunes	32
Figura 1.7 Propagación de una polimerización vía radicales libres	33
Figura 1.8 Cadena de un polímero.....	33
Figura 1.9 Terminación por combinación y desproporción de una polimerización vía radicales libres	34
Figura 1.10 Esquema general de la cinética del EPS vía radicales libres.....	38
Figura 2.1 Metodología a seguir en el proyecto de investigación	43
Figura 2.2 Diagrama de flujo del proceso en suspensión del GPPS y PES	44
Figura 2.3 Estructura del peróxido de dicumilo (DCP).....	45
Figura 2.4 Selección de plantilla	45
Figura 2.5 Introducción de componentes en el simulador.....	46
Figura 2.6 Caracterización del PES.....	47
Figura 2.7 Carpeta donde se activa el seguimiento a la distribución de pesos moleculares del PS.....	47
Figura 2.8 Selección del método termodinámico	48
Figura 2.9 Diagrama de flujo para la polimerización del EPS	48
Figura 2.10 Datos de alimentación	49
Figura 2.11 Condiciones de temperatura y presión en el reactor	49
Figura 2.12 Criterio para detener la reacción	50
Figura 2.13 Selección de la polimerización por radicales libres	50
Figura 2.14 Identificación de las especies en la polimerización	51

Figura 2.15 Reacciones introducidas al simulador Aspen Polymers.....	51
Figura 2.16 Valores de los parámetros cinéticos usados en la polimerización del PES.....	52
Figura 2.17 Correlación usada en el simulador para el cálculo del efecto gel	53
Figura 2.18 Datos proporcionados por el simulador para el cálculo del efecto gel.....	53
Figura 2.19 Carpeta donde acceder a los resultados de las corrientes.....	54
Figura 2.20 Curvas que se pueden graficar en la simulación	54
Figura 3.1 Distribuciones experimentales variando la cantidad de iniciador.....	55
Figura 3.2 Distribuciones simuladas variando la cantidad de iniciador	55
Figura 3.3 Distribuciones experimentales variando la temperatura de reacción.....	56
Figura 3.4 Distribuciones simuladas variando la temperatura de reacción	56
Figura 3.5 Distribuciones experimentales variando el porcentaje de pentano	57
Figura 3.6 Distribuciones simuladas variando el porcentaje de pentano.....	58
Figura 3.7 Distribución de pesos moleculares con 0.05% DCP como iniciador.....	59
Figura 3.8 Distribuciones de pesos moleculares variando en 0.05%, 0.1%, 0.2% y 0.4% masa de iniciador. Temperatura de 393 K y presión de 1 atm	60
Figura 3.9 Consumo de DCP que se obtiene al aumentar la temperatura de reacción	62
Figura 3.10 Distribución de pesos moleculares variando la temperatura de reacción de 120°C, 130°C, 140°C y 144°C. Concentración de iniciador de 0.05% DCP.....	62
Figura 3.11 DPM variando el % de pentano y con una rampa de temperatura de 70-140°C	64
Figura 3.12 Distribuciones variando el porcentaje de pentano.....	66
Figura 3.13 Distribuciones variando el porcentaje de pentano. T= 130°C y 0.05%DCP	66
Figura 3.14 Distribuciones variando el porcentaje de pentano. T= 120°C y 0.4%DCP	67
Figura 3.15 Consumo de DCP y BPO	69
Figura 3.16 Distribución de pesos moleculares usando BPO.....	69
Figura 3.17 Distribución de pesos moleculares usando DCP.....	70
Figura 3.18 Distribución de pesos moleculares usando DCP y BPO	70
Figura 3.19 Formación de perlas de PES	72

Resumen

El uso de simuladores en la industria química es cada vez más frecuente, ya que permiten estimar las propiedades de compuestos, hacer análisis de sensibilidad, obtener especificaciones de diseño, síntesis y análisis de procesos. Sin embargo, aún con este tipo de software, la industria química ha tenido limitantes para desarrollar pruebas en físico, ya que pocos pueden modificar una considerable cantidad de variables y que estas se asemejen al proceso que se está estudiando.

En este trabajo se ha hecho uso de Aspen Polymers, una extensión de Aspen Plus, uno de los simuladores más usados en el mundo, para trabajar con el poliestireno expandido (PES) que es un material plástico espumado con estructura rígida y celular, rellena de aire que se forma al moldear perlas de poliestireno que generalmente usan un agente de expansión como el pentano para así aumentar su volumen aproximadamente 50 veces más que su tamaño natural. Cabe mencionar que aunque Aspen Plus es muy utilizado, y muy pocas personas cuentan con la capacitación de Aspen Polymers, que permite modelar simulaciones de polímeros a escala industrial haciendo así que este trabajo tenga un interés en particular.

Algunos trabajos de investigadores que han estudiado la polimerización del poliestireno, tal es el caso de Villalobos, Tefera, Xia Ru, Koutoulas entre otros, siendo la investigación de Lies de Keer de la cual se extrajeron los datos experimentales de la polimerización del poliestireno expandido y que se aplicaron en la simulación. En este capítulo también se mencionan algunas de las características y beneficios del uso de Aspen Plus en la industria química y la investigación, y como con el simulador de procesos Aspen Plus, se pueden diseñar mejores plantas y aumentar la rentabilidad en las plantas existentes.

La información de este trabajo incluye desde el proceso de producción del PES, hasta los detalles de la polimerización, donde se incluyen la serie de reacciones usadas por Lies de Keer en su trabajo “Una comprensión completa de la cinética de reacción para el proceso de producción industrial de poliestireno expandible”. Lies de Keer es un investigador de una planta de BASF, proveyendo información lo más apegada a lo usado industrialmente en una planta, ya que cuenta con valores de energías de activación y constantes de velocidad de

reacción, esto hace de la investigación de Lies de Keer un buen parámetro para usar Aspen Polymers y comparar resultados obtenidos. También se habla del porqué del uso del peróxido de dicumilo (DCP) como el iniciador de reacción. Además se incluye paso a paso el cómo realizar la simulación de la polimerización en masa del PES por la vía de radicales libres en aspen Polymers, guiando así al usuario a adquirir el conocimiento de este software.

En los resultados y discusiones del trabajo de investigación, se observan la interacción entre distintas variables que se presentan en la polimerización del PES. Estas variables son los porcentajes de iniciador, agente de expansión, temperatura de reacción, tiempo de reacción, uso de DCP como iniciador y la alternativa de usar dos iniciadores en la polimerización del PES. Al término de este capítulo, se hace una comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente por Lies de Keer y los obtenidos en la simulación con Aspen Polymers.

Es así como el uso de este software, en especial Aspen Polymers provee una solución para futuros proyectos de investigación en la industria polimérica, ya que poder realizar simulaciones y que estas sean muy apegadas a los datos reales en proceso, provee una solución y un ahorro económico y de tiempo en empresas que trabajan continuamente.

Abstract

The use of simulators in the chemical industry is increasingly frequent, since they allow to estimate the properties of the compounds, make sensitivity analysis, obtain design specifications, synthesis and process analysis. However, with this type of software, the chemical industry has had limits to develop the tests in the physicist, and not only can modify a considerable amount of variables and these have been seen in the process that is being studied.

In this work we have made use of Aspen Polymers, an extension of Aspen Plus, one of the most used simulators in the world, to work with expanded polystyrene (PES) which is a foamed plastic material with rigid and cellular structure, filled with air that is formed when molding polystyrene beads that generally use an expanding agent such as pentane to increase their volume approximately 50 times more than their natural size. It should be mentioned that although aspen plus is widely used, very few people have the training of aspen polymers, which allows modeling polymer simulations on an industrial scale, thus making this work of interest in particular.

Some works of researchers who have studied the polymerization of polystyrene, such is the case of Villalobos, Tefera, Xia Ru, Koutoulas among others, being the Lies de Keer research from which experimental data were extracted from the polymerization of expanded polystyrene and that were applied in the simulation. This chapter also mentions some of the features and benefits of the use of Aspen Plus in the chemical industry and research, and as with the Aspen Plus process simulator, you can design better plants and increase profitability in existing plants.

The information of this work includes from the process of production of the PES, to the details of the polymerization, which includes the series of reactions used by Lies de Keer in his work "A complete understanding of reaction kinetics for the production process industrial expandable polystyrene ". Lies de Keer is a researcher at a BASF plant, providing information that is closest to what is used industrially in a plant, since it has activation energy values and reaction rate constants, this makes Lies de Keer research a good parameter to use aspen polymers and compare obtained results. The reason for the use of DCP as the reaction initiator is also discussed. It also includes the step by step of how to perform the mass

polymerization simulation of the PES by way of free radicals in aspen Polymers, thus guiding the user to be able to acquire the knowledge of this software.

In the results and discussions of the research work, the interaction between different variables that appear in the polymerization of the PES are observed. These variables are the percentages of initiator, expansion agent, reaction temperature, reaction time, use of peroxide dycumil (DCP) as initiator and the alternative of using two initiators in the polymerization of the PES. At the end of this chapter, a comparison is made between the results obtained experimentally by Lies de Keer and those obtained in the simulation with aspen polymers.

This is how the use of this software, especially aspen polymers, provides a solution for future research projects in the polymer industry, since it is possible to perform simulations and that these are very attached to the real data in process, provide a solution and save economic and time in companies that work continuously.

Introducción

La simulación es una herramienta que nos provee una mejora y optimización de los sistemas productivos actuales, así como un diseño eficiente de nuevos sistemas productivos, además tiene la capacidad de analizar posibles alternativas a la optimización de sistemas logísticos, sin tener que alterar físicamente el mismo.

En la industria química el uso de simuladores ha sido indispensable ya que permite estimar las propiedades de compuestos, hacer análisis de sensibilidad, obtener especificaciones de diseño, síntesis y análisis de procesos químicos. Pero aún con este tipo de software, la industria química tiene limitantes para desarrollar pruebas con estos simuladores, ya que pocos software ofrecen la bondad de poder modificar una considerable cantidad de variables y que estas se asemejen al proceso que se está estudiando.

Industrias como la polimérica, tienen un grado de complejidad aún mayor al simular sus procesos. Este tipo de procesos involucran sistemas de reacción, y por ende la cinética, con diferentes condiciones, sin mencionar que la base de datos de estos tipos de materiales poliméricos es difícil de encontrar en un software.

Un ejemplo de este tipo de materiales es el poliestireno expandido (EPS por sus siglas en inglés) que es un material plástico espumado con estructura rígida y celular, rellena de aire que se forma al moldear perlas de poliestireno que generalmente usan un agente de expansión como el pentano para así aumentar su volumen aproximadamente 50 veces más que su tamaño natural.

La demanda de este tipo de productos en la industria del plástico ha ido en aumento debido a su gran consumo a nivel global y es por eso que la fabricación de nuevos productos con mejores propiedades y costos más económicos es de gran importancia en el mercado. Los productos y artículos terminados en poliestireno expandido se caracterizan por ser extraordinariamente ligeros aunque resistentes, su color natural es blanco, esto se debe a la refracción de la luz. Se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo bloques

para paneles, aislamiento general, flotación y embalaje general. Las aplicaciones adicionales incluyen formas de hormigón aisladas, moldeado a medida de paredes finas y otros.

El hacer pruebas físicas en los procesos de producción es algo complicado, ya que genera costos extra y tiempo que para la producción significa pérdidas significativas. Es aquí donde el uso de simuladores permite proponer mejores alternativas de optimización y mejora en los sistemas productivos.

Con frecuencia en las industrias de hoy en día, la información en las plantas es escasa debido a las patentes que se dan en muchos grupos corporativos. Esto se vuelve un problema cuando una planta quiere empezar a trabajar por sí misma y no en un grupo corporativo.

Es por eso que en este proyecto se hará uso de un simulador, para conocer el proceso de polimerización del PES, por medio de aspen plus, que actualmente es posible que sea el más usado en la industria polimérica. Se ha utilizado para modelar procesos en industrias: química y petroquímica, refino de petróleo, procesamientos de gas y aceites, generación de energía, metales y minerales, industrias del papel, y otros. Aspen Plus tiene la base de datos más amplia entre los simuladores de procesos comerciales, e incluye comportamiento de iones y de electrolitos. Además modela y simula cualquier tipo de proceso para el cual hay un flujo continuo de materiales y energía de una unidad de proceso a otra. Posee herramientas para cálculos de costos y optimizaciones del proceso, generación de resultados en forma gráfica y en tablas y otros.

Con el simulador de procesos Aspen Plus, se puede diseñar mejores plantas y aumentar la rentabilidad en las plantas existentes. La simulación del diagrama de flujo de Aspen Plus es útil durante todo el ciclo de vida de un proceso, a partir de una idea / concepto en bruto y el zoom a una idea proyectada refinada con un nivel diferente de detalles, que incluye ingeniería conceptual, ingeniería básica, ingeniería detallada y finalmente operaciones de planta y renovaciones

El simulador Aspen Polymers, ayudara a visualizar como la cantidad de iniciador, agente de expansión, temperatura de reacción, tiempo de reacción, afectan a las propiedades del

poliestireno mecánicas del poliestireno expandido. Esto podrá observarse en las distribuciones de pesos moleculares, ya que estas dependiendo de su forma, indican si un polímero es bueno para la extrusión o para el moldeo. Esto claramente es decisión del usuario, pues las características se basan en el cliente, ya que en la industria ellos son los que requieren especificaciones para su uso adecuado. Sin embargo, la importancia de este trabajo radica en que en la actualidad muy pocos manejan el conocimiento de Aspen Polymers y sobre todo su aplicación en una planta industrial.

En el desarrollo de este proyecto de investigación se dan argumentos del porqué del uso de este software en la industria polimérica, además hace mención de antecedentes de la polimerización del estireno y las variables que afectan significativamente las propiedades físico-mecánicas del polímero.

En el texto se muestra el proceso de polimerización del EPS, su obtención y como poder simular en Aspen Polymers de una manera sencilla y entendible. Además se compara la información del simulador con la investigación experimental de Lies de Keer, investigador de la empresa BASF que se dedica a la producción de poliestireno expandido.

La aportación en este trabajo de investigación se encuentra en el hecho de usar aspen polymers como una respuesta a cambios o investigaciones de la polimerización de un polímero a escala industrial.

Capítulo I. “Marco Teórico”

Antecedentes

En 1967 Hamielec y col. en su trabajo “Polymer reactors and molecular weight distribution: Part II. Free radical polymerization in a batch reactor”, realizaron una investigación de la simulación de polimerización en masa de estireno y en solución en un reactor de tanque agitado continuo (CSTR). Utilizaron un modelo teórico de la literatura para predecir la conversión, la distribución del peso molecular (MWD) y los promedios del peso molecular. Aplicaron la polimerización en masa y suspensión, teórica y experimental del estireno a diferentes temperaturas (50-75°C), en presencia del AIBN (2,20-azoisobutironitrilo) como iniciador químico. Ellos comparan un modelo teórico y uno experimental obteniendo cuatro consideraciones importantes en la discusión de los resultados de los efectos del solvente, la polimerización térmica, la viscosidad y el mezclado ^[1].

En 1970, W. A.Pryor, en sus estudios, “Diels-Alder and 1,4-Diradical Intermediates in the Spontaneous Polymerization of Vinyl Monomers” y “Computer simulation of the polymerization of styrene. The mechanism of thermal initiation and the importance of primary radical termination” y basándose en varios sistemas en los que se producen radicales libres a velocidades mucho mayores de la interacción de moléculas orgánicas normales (homólisis inducida por moléculas), presentaron una simulación de la polimerización de estireno por computadora utilizando el programa REMECH de De Tar. El objetivo principal de este estudio fue dilucidar el mecanismo de la polimerización térmica del estireno y en particular, probar el mecanismo originalmente propuesto por Mayo *et. al.* Informaron que el estireno purificado, se reproduce a una velocidad 0.1% por hora a 60 ° C, 2% por hora a 100 ° C y 16% por hora a 130 ° C ^[2,3].

En 1993 Villalobos M.A, Hamielec A.E, Wood P.E en su trabajo “Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of monofunctional and bifunctional initiation.”, hablan detalladamente de la interacción de este en las reacciones del poliestireno. El efecto plastificante del n-pentano sobre la tasa de polimerización por radicales libres a granel del estireno y el desarrollo de la distribución del peso molecular se ha modelado sobre la base de la teoría del volumen libre para la iniciación tanto monofuncional como bifuncional. Se observó una fuerte disminución en

la velocidad de reacción en las últimas etapas de la polimerización, debido al desplazamiento del inicio del efecto gel, para ambos tipos de iniciación. El estireno se lavó y destiló siguiendo los procedimientos estándar. El iniciador monofuncional peróxido de benzoilo y el iniciador bifuncional 1,4-bis (terbutil peroxicarbo) ciclohexano se usaron sin ninguna purificación adicional. El cloroformo y el metanol, ambos de grado reactivo, se usaron como disolvente de poliestireno y no disolvente, respectivamente. El n-pentano de grado analítico se empleó en todos los estudios. Todas las polimerizaciones isotérmicas a granel de estireno con y sin n-pentano se llevaron a cabo en ampollas de vidrio de 5 milímetros. El efecto de auto aceleración o efecto gel, se incluye al agregar pentano a la reacción. Obtuvieron que la factibilidad de llevar a cabo polimerizaciones en suspensión de estireno en presencia de n-pentano en diferentes condiciones de adición para obtener perlas de poliestireno expandido en un proceso de una sola etapa, los sistemas iniciados bifuncionalmente son mejores que los monofuncionales. El efecto de auto aceleración o efecto gel, se incluye al agregar pentano a la reacción. Ellos obtuvieron que la factibilidad de llevar a cabo polimerizaciones en suspensión de estireno en presencia de n-pentano en diferentes condiciones de adición para obtener perlas de EPS en un proceso de una sola etapa se ha demostrado para sistemas iniciados bifuncionalmente. Para sistemas iniciados monofuncionalmente, la coalescencia de partículas mejorada que conduce a la configuración de la suspensión, causada por la presencia temprana de n-pentano con la consiguiente incapacidad del sistema para alcanzar el punto de identidad, y no supera a ninguno de los sistemas estudiados. Reportan condiciones de operación del reactor usado en su trabajo [4].

En 1997, Tefera y col. en su trabajo “Kinetics of polymerization in suspension by free radicals of styrene at high conversions”, investigó la polimerización en suspensión del estireno en un amplio intervalo de temperaturas (70 - 200°C), usando un mecanismo combinado de iniciación química y térmica. Asumieron una función de tasa de iniciación térmica de tercer orden con respecto a la concentración de estireno y propusieron un modelo semiempírico para las reacciones controladas por difusión, que están relacionadas con los fenómenos de efecto gel, efecto vítreo y efecto jaula [5].

En el 2000, R.A. F. Machado, J.C. Pinto, P.H.H. Araújo y A. Bolzan [6], propusieron un modelo de reactores de polimerización en suspensión para describir la evolución de la distribución de tamaños de partículas haciendo uso de un simulador. El modelo incluyó la descripción de las tasas de ruptura y coalescencia en términos de cinética de reacción

y reología de la fase dispersa. El modelo lo validaron con datos experimentales de polimerización en suspensión de estireno. Obtuvieron como resultados de la simulación que, la reología presenta un efecto significativo en las tasas de rotura y coalescencia y, en consecuencia, en la distribución de tamaño de partícula.

En el 2001, Xia Ru, Zhang Yu-Chuan, Yi You-Min, Yang Ying-Hai, Yin Shou-Chun, Wang Ga, Dong Liang-Wei, del Department of Chemistry and Physics of Anhui University, China ^[20], estudiaron sistemáticamente los factores que influyen en la polimerización en suspensión de poliestireno y metacrilato de metilo. Los resultados experimentales mostraron que los diámetros, transmitancia y esfericidad de las perlas de polímero están bajo la influencia de la velocidad de agitación, la tensión superficial, el agente dispersante y la relación de proporción entre el monómero y el agua ^[7].

En el 2003 Koutoulas en su trabajo, “A comprehensive kinetic model for the combined chemical and thermal polymerization of styrene up to high conversions”, desarrollaron un modelo cinético fundamental capaz de predecir la evolución de la velocidad de polimerización y la distribución del peso molecular en la polimerización por radicales libres del estireno. El modelo propuesto se aplica en un rango extendido de temperaturas de polimerización (es decir, 60-200°C). También se emplea un modelo de volumen libre generalizado para contabilizar las reacciones de terminación, propagación e iniciación controladas por difusión. Modelaron la iniciación química y térmica combinada de estireno sin la aplicación de la aproximación de estado cuasi constante para todas las especies intermedias formadas a través del mecanismo de iniciación térmica. Formula un modelo para describir la variación de la eficiencia del iniciador y las constantes de velocidad de propagación y terminación debido a fenómenos controlados por difusión. Finalmente, hace una comparación directa de las predicciones del modelo con datos experimentales sobre conversión de monómeros, promedios de pesos moleculares y distribución del peso molecular ^[8].

En el 2004, Feng Xue, Daisuke Takeda, Takao Kimura, Masahiro Minabe, en su trabajo “Effect of organic peroxides on the thermal decomposition of expanded polystyrene with the addition of *o*-methylstyrene”^[9], compararon el efecto de adición diferente de tres tipos de peróxidos orgánicos en la descomposición térmica de EPS e investigaron la cinética de la descomposición térmica, con el fin de reducir el consumo de energía, la

descomposición térmica de EPS con alfa-metil-estireno y peróxido orgánico a una temperatura inferior de 130-160 ° C y un peso molecular número de oligoestireno por debajo de 5000. Encontraron que la descomposición térmica de EPS se vio reforzada por la presencia de peróxido de dicumilo y el peso molecular número de EPS podría alcanzar el valor objetivo, incluso una temperatura menor de 140°C.

En el 2006, Erol Erbay, Tülin Bilgic, Metin Karali y Ö. Tunc Savasci ^[10], estudiaron los efectos en los parámetros de la polimerización en suspensión del estireno en un reactor de tanque agitado, para evaluar la importancia relativa de las variables de polimerización que afectan el tamaño de partícula. Encontraron que en las polimerizaciones en suspensión de poliestireno, se determina que la velocidad de agitación, el diámetro del agitador, los agentes de suspensión y la duración del ciclo de masa son los parámetros con mayor efecto sobre el tamaño y distribución de las partículas.

En el 2008, Zhang Jian-li y Chi Chang-long del Henan Institute of Engineering ^[11], discutieron los principales factores que afectan a la polimerización en suspensión de estireno. Los resultados experimentales que obtuvieron mostraron que el diámetro de partícula del polímero se incrementa si la concentración de iniciador aumenta entre 1 mol / L y 3 mol / L y como es una forma efectiva para controlar el diámetro de partícula de poliestireno.

En el 2010, Liang Bo, Han Feng-lan, Yang Peng-yuan del College of Materials Science and Engineering, North University for Nationalities, Yinchuan, Ningxia Hui Autonomous Region, China ^[19], Investigaron la influencia de la cantidad de dispersante, tipo y tiempos de adición en las propiedades dispersas de las microesferas de poliestireno. Concluyeron que con la cantidad creciente de agente dispersante, el número de partículas de poliestireno también aumenta, especialmente a 0.8 g y 1.0 g de dispersante, el número de partículas de poliestireno aumentan bruscamente, además el tamaño de partícula disminuyó rápidamente en la topografía ^[12].

En 2010, Brian W. Brooks del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Loughborough ^[13], estudio la distribución de tamaños de perlas en polímeros elaborados por la técnica en suspensión y su similitud a la de las gotas de polimerización en el reactor y que esta distribución está determinada por los mecanismos operativos de la ruptura de la gota y de la coalescencia de la gota. Por lo tanto, el valor del número de

Reynolds es significativo y un cambio potencial en el régimen de flujo debe ser considerado en la escala del reactor. Concluyo que en la polimerización en suspensión, el control de la distribución del tamaño de las gotas requiere una determinación clara del régimen de flujo del reactor y una elección apropiada del agente de suspensión.

En el 2014, Julia Elvira Osorio Gutiérrez de la Universidad Veracruzana ^[14], llevó a cabo la simulación del proceso de polimerización de poli (estireno-acrilonitrilo) y se analizó el efecto de la temperatura de operación y la concentración de iniciador sobre las propiedades del polímero. De acuerdo a los resultados obtenidos concluyeron que la concentración del iniciador influye directamente en el tamaño de las cadenas poliméricas, en el índice de polidispersidad y en la estructura molecular del material. Mientras que el cambio de la temperatura no mostro una influencia significativa en el comportamiento del material o en sus características.

En el 2016 Lies De Keer, Paul H.M. Van Steenberge, Marie-Françoise en su trabajo “A complete understanding of the reaction kinetics for the industrial production process of expandable polystyrene”, hicieron un estudio detallado de la polimerización del poliestireno expandido, usando como iniciador el peróxido de benzoilo (BPO), y la técnica de polimerización en masa. Sus estudios fueron realizados en un Cromatógrafo de Permeación en gel (GPC) y en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). Se incluyen parámetros cinéticos (factor de frecuencia y energía de activación) de las reacciones de iniciación, propagación, terminación y transición Beta del poliestireno. Reporta como la cantidad de iniciador, la temperatura y el % de pentano en la polimerización del EPS influyen en las distribuciones de pesos moleculares ^[15].

1. Marco Teórico

1.1 Polímero

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de un gran número de moléculas mucho más pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan entre sí para formar moléculas de polímero se denominan monómeros, y las reacciones mediante las cuales se combinan se denominan polimerizaciones.

Puede haber cientos, miles, decenas de miles o más moléculas de monómero unidos entre sí en una molécula de polímero. Cuando uno habla de polímeros, uno se preocupa por materiales cuyos pesos moleculares pueden alcanzar cientos o miles ^[16]. Aunque una gran variedad de polímeros se producen naturalmente, los polímeros sintéticos se pueden adaptar para satisfacer necesidades específicas en el mercado, y afectan a la vida cotidiana a un ritmo cada vez mayor. La producción mundial de polímeros sintéticos, estimada en aproximadamente 100 millones de toneladas anuales, proporciona productos tales como plásticos, caucho, fibras, pinturas y adhesivos utilizados en la fabricación de materiales de construcción y embalaje, neumáticos, ropa y productos decorativos y protectores.

Las moléculas de polímero implican los mismos enlaces químicos y fuerzas intermoleculares que otras especies químicas más pequeñas. Sin embargo, las interacciones se magnifican debido al tamaño molecular de los polímeros. También son importantes en la producción de polímeros la optimización de la tasa de producción, la minimización de desechos y el cumplimiento de las limitaciones ambientales, el aumento de la producción y la calidad del producto. Además de estas consideraciones, las características y propiedades de procesamiento del producto final deben tenerse en cuenta en la producción de polímeros.

Los enlaces químicos primarios a lo largo de las cadenas de polímeros se satisfacen por completo. Las únicas fuerzas entre moléculas son fuerzas de enlace secundarias de atracción, que son débiles en relación con las fuerzas de enlace primarias. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan lo bastante para impartir a las sustancias excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas ^[17].

1.2 Peso molecular

El peso molecular de un polímero es de primordial importancia en la síntesis y aplicación del polímero. Los químicos generalmente usan el término peso molecular para describir el tamaño de una molécula.

Tanto en los polímeros de cadena como en los escalonados la longitud de la cadena es determinada por sucesos puramente aleatorios. En la polimerización de radicales, la longitud de la cadena es determinada por el tiempo durante el cual la cadena crece antes de difundirse hacia un segundo radical libre y que ambos reaccionen.

En cualquier caso, el producto polimérico contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferentes. Para algunos tipos de polimerización la distribución de pesos moleculares resultante puede calcularse estadísticamente ^[17].

Debido a que el peso molecular está fuertemente relacionado con las propiedades mecánicas y químicas de los polímeros, es necesario caracterizar cuantitativamente toda la distribución, o al menos definir y medir longitudes de cadena promedio o pesos moleculares para estos materiales.

La mayoría de las propiedades muestran diferentes dependencias cuantitativas sobre el peso molecular. Las diferentes propiedades del polímero generalmente alcanzan sus valores óptimos a diferentes pesos moleculares. Además, algunas propiedades pueden aumentar con el peso molecular hasta un valor máximo y luego disminuir con un aumento adicional en el peso molecular.

La utilidad de una polimerización se reduce en gran medida a menos que el proceso pueda llevarse a cabo para producir el peso molecular especificado. El control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización ^[16].

1.2.1 Peso molecular promedio número (M_n)

El peso molecular medio numérico M_n se determina por métodos experimentales que cuentan el número de moléculas de polímero en una muestra del polímero. Los métodos para medir M_n son aquellos que miden las propiedades coligativas de las soluciones: reducción de la presión de vapor (osmometría de presión de vapor), depresión del punto

de congelación (crioscopia), elevación del punto de ebullición (ebulliometría) y presión osmótica (osmometría de membrana). Las propiedades coligativas son las mismas para moléculas pequeñas y grandes cuando se comparan soluciones a la misma concentración molal (o fracción molar).

M_n se define como el peso total w de todas las moléculas en una muestra de polímero dividido por el número total de moles presente. Por lo tanto, el peso molecular promedio es:

$$M_n = \sum N_x M_x$$

Donde N_x es la fracción molar (o la fracción de números) de moléculas de tamaño M_x . Los métodos más comunes para medir M_n son la osmometría de membrana y la osmometría de presión de vapor ya que existen instrumentos comerciales razonablemente confiables disponibles para esos métodos ^[16].

1.2.2 Peso molecular promedio peso (M_w)

En lugar de contar el número de moléculas de cada tamaño presente en una muestra, es posible definir un promedio en términos de los pesos de las moléculas presentes en cada nivel de tamaño. Este es el peso molecular promedio en peso M_w , pone énfasis en las cadenas de mayor peso molecular, que es particularmente útil cuando se consideran las propiedades mecánicas de los polímeros, ya que las cadenas más grandes contribuyen más a la resistencia de un polímero que las cadenas de menor tamaño. El peso molecular promedio peso puede ser obtenido de las mediciones de dispersión de la luz y se define por la siguiente ecuación:

$$M_w = \sum w_x M_x$$

Donde w_x es la fracción en peso de las moléculas cuyo peso es M_x ^[18].

1.2.3 Peso molecular promedio viscoso (M_v)

La viscosidad de la solución también es útil para mediciones de peso molecular. La viscosidad, como la dispersión de la luz, es mayor para las moléculas de polímero de

mayor tamaño que para las más pequeñas. Sin embargo, la viscosidad de la solución no mide M_w ya que la dependencia exacta de la viscosidad de la solución sobre el peso molecular no es exactamente la misma que la dispersión de la luz. La viscosidad de la solución mide el peso molecular promedio viscoso M_v definido por:

$$M_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{1+a}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

Donde “a” es una constante. Los pesos moleculares medios de viscosidad y peso son iguales cuando a es la unidad. M_v es menor que M_w para la mayoría de los polímeros, ya que a generalmente está en el rango de 0.5-0.9. Sin embargo, M_v está mucho más cerca de M_w que M_n , generalmente dentro del 20% de M_w . El valor de “a” depende del volumen hidrodinámico del polímero, el volumen efectivo de la molécula de polímero solvatada en solución y varía con el polímero, el disolvente y la temperatura [17].

El peso molecular promedio en número es el primer momento de la distribución de peso molecular y análoga al centro de gravedad (el primer momento de la distribución masa) en mecánica. El peso molecular promedio en peso, es el segundo momento de la distribución y corresponde al radio de giro en mecánica. Los momentos más altos, por ejemplo, M_z , el tercer momento, también se pueden definir y se usan ocasionalmente. El M_z se determina con mayor frecuencia utilizando fotometría de dispersión de la luz o ultracentrifugación. Se muestra matemáticamente como:

$$M_z = \frac{\sum N_x M_x^3}{\sum N_x M_x^2}$$

Donde N_x es la fracción molar (o la fracción de números) de moléculas de tamaño M_x

1.2.4 Índice de polidispersidad

Los pesos moleculares promedios son iguales solo para un polímero monodisperso, donde todas las cadenas tienen exactamente la misma longitud. La relación M_w / M_n se conoce como índice de polidispersidad (PDI), y esta es una medida de la amplitud de la distribución del peso molecular. Una muestra monodispersa tendría un PDI de 1.0 [18].

Para un polímero polidisperso: $M_w > M_v > M_n$

1.2.5 Distribución de pesos moleculares

El control del peso molecular y la distribución del peso molecular (DPM) a menudo se usan para obtener y mejorar ciertas propiedades físicas deseadas en un producto polimérico.

Se usan diversos métodos basados en las propiedades de la solución para determinar el peso molecular promedio de una muestra de polímero. Estos incluyen métodos basados en propiedades coligativas, dispersión de luz y viscosidad.

Las distribuciones del peso molecular (MWD) pueden ser bastante amplias (figura 1.1), relativamente estrechas, o pueden ser mono, bi, tri- o multimodales.

Una curva bimodal es a menudo característica de una polimerización que ocurre en dos ambientes diferentes. Los polímeros que consisten en cadenas de diferentes longitudes se llaman polidispersas, mientras que los polímeros que contienen solo una longitud de cadena, como ácidos nucleicos específicos, se llaman monodispersas ^[19].

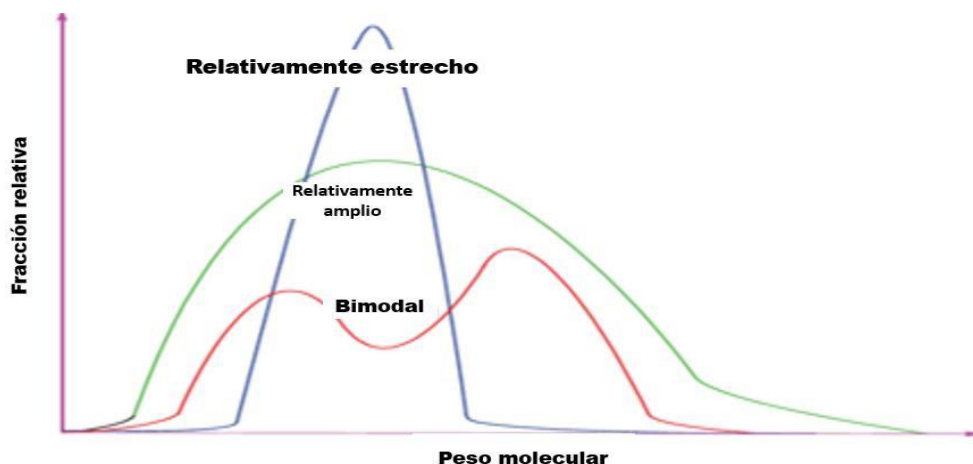


Figura 1.1 Ejemplo de distribuciones de pesos moleculares

Una muestra de polímero típica tendrá la distribución del peso molecular que se muestra en la figura 1.2. Las posiciones aproximadas de los diferentes pesos moleculares promedio se indican en esta curva de distribución.

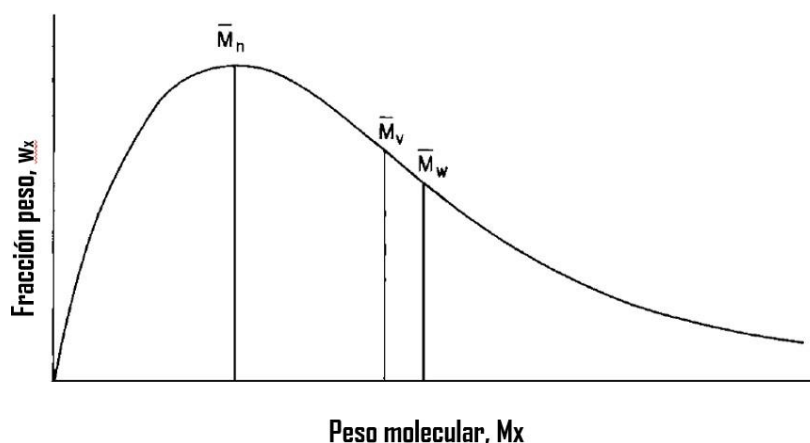


Figura 1.2 Distribución de peso molecular en una muestra de polímero

1.2.6 Métodos de determinación de pesos moleculares

Los diversos métodos no producen el mismo peso molecular promedio. Se obtienen diferentes pesos moleculares promedio debido a que las propiedades que se están midiendo están sesgadas de manera diferente hacia las moléculas de polímero de diferentes tamaños en una muestra de polímero. Algunos métodos están inclinados hacia las moléculas de polímero de mayor tamaño, mientras que otros métodos lo están hacia las moléculas de menor tamaño. El resultado es que los pesos moleculares promedio obtenidos están ajustados correspondientemente hacia las moléculas de mayor o menor tamaño ^[17]. En la tabla 1.1 se ven algunos métodos de determinación de pesos moleculares promedio.

Tabla 1.1 Métodos de determinación de pesos moleculares promedios de un polímero ^[18]

Método	Tipo de peso molecular determinado
Análisis de grupo terminal	Mn
Elevación del punto de ebullición	Mn
Depresión del punto de congelación	Mn
Presión osmótica	Mn
Dispersión de luz	Mw
Ultra centrifugación	Mw
Viscosímetro	Mv
Cromatografía de permeación en gel	Mn, Mw, MWD y PDI

1.2.7 Cromatografía de permeación en gel

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es una forma de cromatografía que se basa en la separación por tamaño molecular en lugar de las propiedades químicas. El GPC o cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) se usa ampliamente para determinar el peso molecular y la distribución de pesos moleculares. En sí mismo, SEC no proporciona un peso molecular absoluto y debe calibrarse frente a muestras de polímero cuyo peso molecular se ha determinado mediante una técnica que proporciona un peso molecular absoluto.

SEC es una técnica de HPLC mediante la cual las cadenas de polímero se separan de acuerdo con las diferencias en el volumen hidrodinámico. Esta separación es posible mediante el uso de material empacado especial en la columna. El material de relleno suele ser esferas poliméricas porosas a menudo compuestas de poliestireno reticulado mediante la adición de cantidades variables de divinilbenceno. La retención en la columna se rige principalmente por la división (o intercambio) de cadenas de polímero entre la fase móvil (o eluyente) que fluye a través de la columna y la fase líquida estancada que está presente en el interior del material de relleno.

Mediante el control de la cantidad de reticulación, la naturaleza del material empacado y los procedimientos de procesamiento específicos, se encuentran disponibles esferas de porosidad ampliamente variable. El movimiento dentro y fuera de la fase estacionaria depende de una serie de factores que incluyen el movimiento browniano, el tamaño de la cadena y la conformación. Los dos últimos están relacionados con el volumen hidrodinámico de la cadena de polímero: el volumen real excluido que ocupa la cadena del polímero. Dado que las cadenas más pequeñas penetran preferentemente en las partículas de gel, las cadenas más grandes se eluyen primero. Como se señaló anteriormente, las fracciones están separadas en función del tamaño.

El cromatograma resultante es entonces una distribución de tamaño molecular. La relación entre el tamaño molecular y el peso molecular depende de la conformación del polímero en solución. Siempre que la conformación del polímero permanezca constante, que generalmente es el caso, el tamaño molecular aumenta con el aumento del peso molecular. La relación precisa entre el tamaño molecular y el peso molecular depende de la conformación. Para bobinas aleatorias, el tamaño molecular medido por el radio de giro

del polímero, R y el peso molecular, M , R es proporcional a M_b , donde "b" es una constante que depende del disolvente, la concentración del polímero y la temperatura. Dichos valores son conocidos y aparecen en la bibliografía para muchos polímeros que permiten la conversión rápida de datos de tamaño molecular recogidos por SEC en peso molecular y DPM.

En el enfoque de posición de pico, se usan muestras de fracción estrecha bien caracterizadas de peso molecular conocido para calibrar la columna y los tiempos de retención determinados. Se realiza un gráfico de $\log M$ versus retención y se usa para la determinación de muestras de peso molecular desconocido. A menos que se trate adecuadamente, dichos pesos moleculares están sujetos a error. Los mejores resultados se obtienen cuando las estructuras de las muestras utilizadas en la calibración y las de los polímeros de prueba son las mismas ^[19].

Un ejemplo de una curva GPC se muestra en la figura 1.3. Dicha curva a menudo es inmediatamente útil para fines de control de calidad, ya que el ancho de la distribución indica polidispersidad de la muestra. El gráfico también se puede comparar directamente con el gráfico para un material estándar conocido, revelando una comparación cualitativa rápida ^[18].

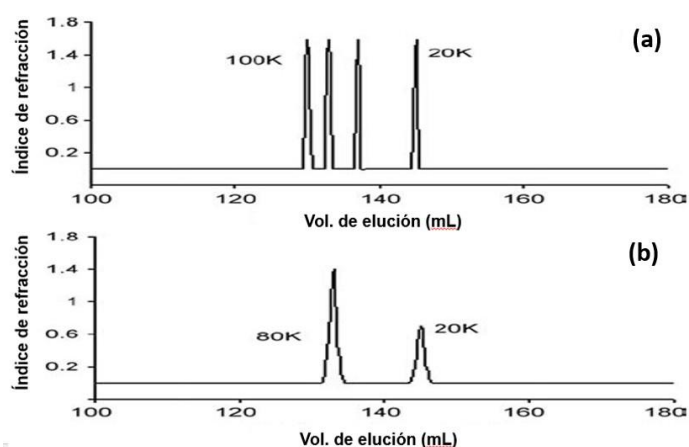


Figura 1.3 Una representación de los resultados típicos de GPC. Dos cromatogramas de GPC que muestran el índice de refracción (que es proporcional a la cantidad de muestra eluida) contra el volumen de elución para (a) cuatro patrones de poliestireno monodisperso utilizados para calibrar el GPC, (b) una muestra que contiene una mezcla de polímero 2:1 polímeros dispersos con M_w 80,000 y 20,000

1.3 Poliestireno

El monómero de estireno fue descubierto por Newman en 1786. La formación inicial de poliestireno (PS) fue hecha por Simon en 1839. Mientras que el PS se formó hace casi 175 años, el mecanismo de formación no se descubrió hasta principios del siglo XX. El PS se produce comercialmente utilizando polimerización por radicales libres, pero también puede producirse mediante las cuatro técnicas principales: aniónica, catiónica, de radicales libres y sistemas de coordinación. Todas las formas tácticas se pueden formar empleando estos sistemas. La más importante de las formas tácticas es PS sindiotáctica [19].

El poliestireno es un termoplástico con muchas propiedades deseables. Es diáfano, transparente, fácilmente coloreable y fácil de fabricar. La familia de los polímeros de estireno incluye poliestireno, los copolímeros de estireno, con otros monómeros de vinilo, los polímeros de derivados del estireno, y las mezclas de poliestireno y copolímeros de estireno con elastómeros. El uso de poliestireno en el empaquetado (incluidas espumas y películas) es del 40%; componentes 20%; juguetes y artículos domésticos 10% cada uno y mobiliario doméstico, instalaciones de iluminación, materiales de construcción y otros diversos 5% cada uno de ellos [17].

En la tabla 1.2 se muestra una producción de 2 millones de toneladas de poliestireno en el 2013 en Estados Unidos, uno de los países con más consumo de este polímero.

Tabla 1.2 Producción de plásticos en USA en millones de toneladas, 2013 [19]

<i>Termoplásticos</i>	<i>Millones de toneladas</i>
Polietileno	
Baja densidad	3.1
Alta densidad	8.1
Polipropileno	7.4
Poliestireno	
Poliestireno	2
ABS y SA	1.1

1.3.1 Tipos de Poliestireno

El poliestireno se produce a partir de la polimerización del estireno. Los tipos de poliestirenos más conocidos son ^[20]:

El transparente llamado poliestireno cristal, es quebradizo y rígido (GPPS). El opaco más resistente llamado poliestireno de alto impacto o de choque (HIPS). El llamado poliestireno expandido, muy liviano (PES). Y el llamado poliestireno extrusionado, muy parecido al expandido, pero más compacto e impermeable (XPS).

1.3.2 Poliestireno expandido

El poliestireno expandido (EPS por sus siglas en inglés o PES en español) que es un material plástico espumado con estructura rígida y celular, rellena de aire que se forma al moldear perlas de poliestireno que generalmente usan un agente de expansión como el pentano para así poder aumentar su volumen aproximadamente 50 veces más que su tamaño natural. Se produce por una polimerización vía radicales libres, y la técnica que se usa para obtenerlo es la polimerización en suspensión.

El PES fue desarrollado por Koppers Company en Pittsburgh, Pennsylvania, en 1959. El aislamiento de espuma XPS fue desarrollado por Dow Chemical y vendido con el nombre comercial de Styrofoam. Este término se usa a menudo para muchos otros materiales PES.

Los PES y XPS son similares y ambos contienen generalmente una mezcla de 90% -95% de PS y 5% -10% de gas (también denominado agente de expansión), generalmente pentano, nitrógeno o dióxido de carbono. El plástico sólido se calienta típicamente usando vapor seguido de la introducción del gas. El PES se produce a partir de perlas de PS que contienen los agentes de expansión atrapados. Cuando se calienta, el agente de expansión se convierte en una expansión de gas, lo que da como resultado que las perlas individuales se expandan y fusionen entre sí. La espuma XPS se forma de manera similar, excepto que los agentes de expansión se vuelven gaseosos a medida que la mezcla emerge de una extrusora dando un producto más continuo en comparación con PES ^[19].

En el 2011 la producción de Poliestireno Expandido en México representaba el 1.25% de la producción de Poliestireno ^[21], la cual se ve distribuida en la figura 1.4.

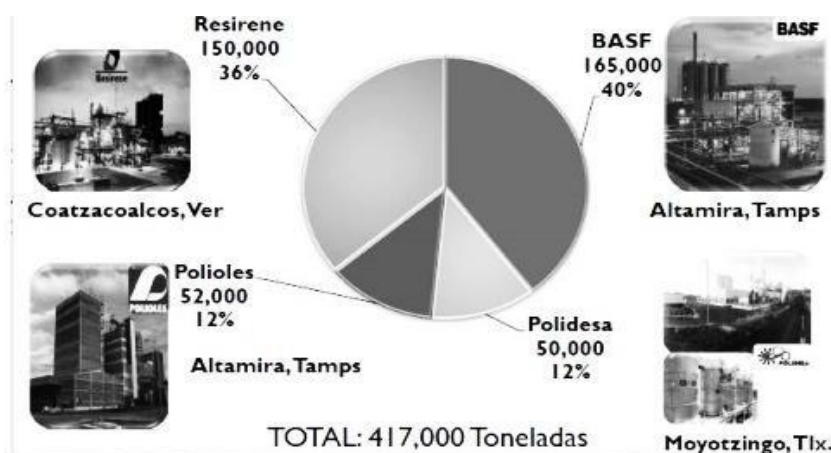


Figura 1.4 Consumo del 2011 de PES en México ^[21]

1.4 Polimerización en cadena

La polimerización de monómeros insaturados implica corrientemente una reacción en cadena. Se puede iniciar mediante métodos típicos en las reacciones en cadena en fase gaseosa simples, que incluyen la acción de luz ultravioleta. Estos métodos son susceptibles de experimentar un retardo o una inhibición. En una polimerización en cadena típica, una reacción de iniciación puede dar lugar a la polimerización de cientos de moléculas monómeras.

Las características de este tipo de polimerización sugieren que el centro activo responsable del crecimiento de la cadena está asociado con una única molécula polimérica mediante la adición de muchas unidades del monómero. Por este motivo, las moléculas de polímero se forman desde el comienzo y casi no se encuentran especies intermedias entre el monómero y el polímero de alto peso molecular. De los distintos tipos postulados para los centros activos, se han encontrado tres experimentalmente: catiónico, aniónico y radical libre ^[17].

1.4.1 Mecanismo de la polimerización vinílica por radicales

Algunas reacciones orgánicas tienen lugar a través de intermediarios, que poseen un número impar de electrones y consecuentemente un electrón desapareado. Tales intermediarios se conocen como radicales libres. Pueden obtenerse por distintos caminos, que incluyen la descomposición térmica de peróxidos orgánicos o hidroperóxidos o

compuestos azo o diazo. Otras formas de generación de radicales libres, ocasionalmente utilizadas para iniciar la polimerización incluyen la descomposición fotolítica de compuestos con enlaces covalentes; la disociación de enlaces covalentes por radiación de alta energía; reacciones de oxidación-reducción; iniciación electroquímica.

Dos reacciones corrientemente usadas para producir radicales para polimerización son la descomposición térmica o fotoquímica de peróxido de benzoilo y la del azobisisobutironitrilo.

La estabilidad de los radicales varía ampliamente. Los radicales primarios son menos estables y más reactivos que los radicales secundarios, los cuales son a su vez menos estables que el terciario.

1.4.2 Iniciación

En la etapa de iniciación, una o varias moléculas son térmicamente descompuestas o sometidas a reacción química para generar especies activas, que pueden ser un radical libre, un catión, un anión o un compuesto de coordinación. La polimerización se inicia al adicionarse especies activas al doble enlace C-C del monómero. La reacción ocurre de tal manera que se genera un nuevo radical libre, catión, anión o complejo de coordinación. El monómero inicial se convierte en la primera unidad repetida en la incipiente cadena del polímero [22].

Cuando se generan radicales libres en presencia de un monómero vinílico, el radical se adiciona al doble enlace con la producción de otro radical. En la figura 1.5 se muestra el radical formado por la descomposición del iniciador I se designa por R*

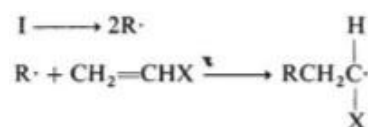


Figura 1.5 Iniciación de una polimerización vía radicales libres

La regeneración del radical es característica de las reacciones en cadena. El mecanismo radical de la polimerización por adición se evidencia no solo por la capacidad de los

radicales para acelerar la polimerización vinílica, sino también por la demostración de que los polímeros así formados contienen fragmentos de los radicales.

La eficacia con la que los radicales inician las cadenas puede estimarse por comparación de la cantidad de iniciador descompuesto con el número de cadenas polímeras formadas. La mayor parte de los iniciadores en las polimerizaciones vinílicas poliméricas tienen eficacias entre el 60 y 100% de iniciar cadenas de polímero.

1.4.2.1 Tipos de iniciadores

Los radicales libres para el inicio de la polimerización de adición generalmente se generan por la descomposición de un iniciador químico. Estos iniciadores se clasifican por el método utilizado para catalizar la descomposición: iniciadores térmicos, iniciadores redox o fotoiniciadores.

Los iniciadores térmicos forman radicales libres por la descomposición térmica de compuestos tales como peróxidos orgánicos o compuestos azoicos. Dos ejemplos comunes de iniciadores térmicos son el peróxido de benzoilo y el azobisisobutironitrilo. Para comenzar estas reacciones, se necesitan temperaturas moderadamente altas (70-100 ° C). Los iniciadores Redox forman radicales libres mediante una reacción de oxidación-reducción utilizando productos químicos como el persulfato de amonio, generalmente en combinación con un acelerador, como N, N, N', N'' tetrametil etilendiamina. Estas reacciones comienzan la polimerización a bajas temperaturas.

Los fotoiniciadores forman radicales libres al exponerse a la luz ultravioleta (generalmente). En cada caso, una molécula iniciadora forma dos radicales libres, a menudo con la formación de un gas. Una vez que el radical libre se forma a partir del iniciador, la polimerización puede comenzar. La figura 1.6 muestra las principales estructuras de algunos iniciadores ^[18].

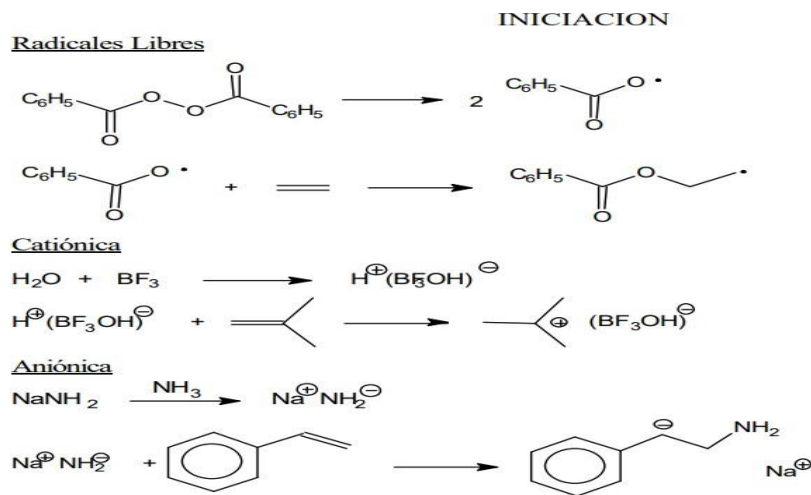


Figura 1.6 Iniciadores radicalarios comunes

En la tabla 1.3 se visualiza el tiempo de vida media de algunos peróxidos más usados en la polimerización por radicales libres usando como solvente el agua [23].

Tabla 1.3 Tiempo de vida media de algunos peróxidos usados como iniciadores

Nombre químico	Peso molecular	Oxígeno activo (%)	Temp. Alm. (°C)	Vida media (°C)		
				0.1h	1 h	10 h
<i>Peróxido de benzoilo (BPO)</i>	242.2	6.6	<40	113	91	71
<i>Peróxido de Dicumilo (DCP)</i>	270.4	5.9	<30	154	132	112
<i>1,1-Di(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano</i>	302.5	10.6	<25	128	105	85
<i>1,1-Di(tert-butilperoxi) ciclohexano</i>	260.4	12.3	<25	134	113	94

1.4.3 Propagación

Esto implica el crecimiento de la cadena polimérica mediante la adición secuencial rápida de monómero al centro activo. Al igual que con la iniciación, hay dos modos posibles de propagación [24].

La cadena radical formada en la etapa de iniciación es capaz de adicionar monómeros sucesivos para propagar dicha cadena (véase figura 1.7):

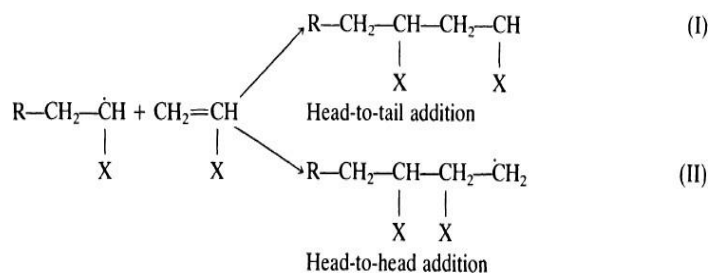


Figura 1.7 Propagación de una polimerización vía radicales libres

El modo (I) predomina, por lo tanto, las cadenas de polímero son principalmente de la estructura mostrada en la figura 1.8, aunque podría darse un enlace cabeza a cabeza ocasional. El tiempo requerido para cada adición de monómero típicamente es del orden de un milisegundo. Por lo tanto, varios miles de adiciones pueden tener lugar en unos pocos segundos ^[19].

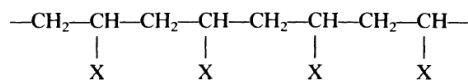


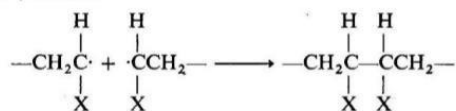
Figura 1.8 Cadena de un polímero

1.4.4 Terminación

La propagación podría continuar hasta que el suministro de monómero se agotase, si no fuera por la fuerte tendencia de los radicales para reaccionar en pares formando un enlace covalente de electrones apareados con pérdida de la actividad del radical. Esta tendencia es compensada en una polimerización radical por la pequeña concentración de especies radicales comparada con la de los monómeros.

En esta etapa, el crecimiento de la cadena del polímero termina. Los dos mecanismos más comunes de terminación implican reacciones bimoleculares de cadenas de polímeros en crecimiento. La *combinación* implica el acoplamiento de dos cadenas en crecimiento para formar una sola molécula de polímero, esto da como resultado un enlace de "cabeza a cabeza". Alternativamente, un átomo de hidrógeno es abstraído de una cadena en crecimiento por otra en una reacción conocida como *desproporción*, de este modo, se forman dos moléculas de polímero, una con un grupo terminal saturado y la otra con un grupo terminal insaturado. Además, las cadenas tienen fragmentos iniciadores en solo un extremo, mientras que la combinación produce moléculas de polímero con fragmentos iniciadores en ambos extremos. En la figura 1.9 se muestra un ejemplo.

Combinación o acoplamiento:



Desproporción:

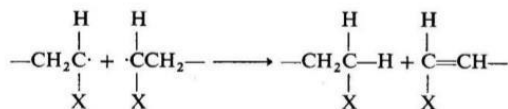


Figura 1.9 Terminación por combinación y desproporción de una polimerización vía radicales libres

1.4.5 Transferencia de cadena

La reactividad de un radical se transfiriere a otras especies, con lo que normalmente por lo cual estas especies son capaces de continuar la reacción en cadena. La reacción implica la transferencia de un átomo entre el radical y la molécula. Si la molécula es saturada, tal como un disolvente u otro aditivo, el átomo debe transferirse al radical. Si la molécula es insaturada, tal como un monómero, el átomo transferido toma una u otra dirección.

El efecto principal de la transferencia de cadena para una molécula pequeña saturada es la formación de moléculas de polímero adicionales por cada cadena radical iniciada. La transferencia al polímero y la transferencia al monómero, con la subsiguiente polimerización del doble enlace, conduce a la formación de moléculas ramificadas.

La reacción de transferencia de cadena disminuye la longitud de cadena promedio. Esta disminución en la longitud de la cadena aumenta a medida que aumenta la concentración del agente de transferencia de cadena y aumenta la tendencia del agente de transferencia de cadena a la "transferencia de cadena". El grado de polimerización resultante es igual al que se habría obtenido sin el solvente o aditivo más un factor relacionado con el producto de la relación de la tasa de propagación y la tasa de transferencia de cadena y la relación de la concentración del monómero a la concentración del agente de transferencia de cadena.

1.4.6 Inhibición y retardo

Un retardador se define como una sustancia que puede reaccionar con un radical para formar productos incapaces de adicionar monómeros. Si el retardador es muy eficaz, no pueden formarse polímeros; esta condición es algunas veces llamada inhibición, y la sustancia que la produce, inhibidor.

La acción de un retardador se manifiesta cuando se reduce la concentración de radicales y se acorta su tiempo de vida media y, de esta forma la longitud de las cadenas del polímero ^[25].

1.5 Técnicas de polimerización

1.5.1 Polimerización en masa

La más simple de las técnicas requiere solo un monómero y un iniciador soluble en monómeros, y quizás un agente de transferencia de cadena para el control del peso molecular. Caracterizado, en el lado positivo, por un alto rendimiento del polímero por volumen de reacción y una fácil recuperación del polímero. La dificultad para eliminar el monómero sin reaccionar y el control del calor son características negativas. Ejemplos de polímeros producidos por polimerización en masa incluyen poli (metil-metacrilato), poliestireno y polietileno de baja densidad (alta presión) ^[19].

1.5.2 Polimerización en suspensión

Se usa un monómero e iniciador insoluble en agua. Nuevamente, se puede usar un agente de transferencia de cadena para controlar el tamaño de la cadena. La agitación es usual. Se forman gotitas de iniciador que contiene monómero y agente de transferencia de cadena. Se agrega un agente coloidal protector, a menudo poli (alcohol vinílico), para evitar la coalescencia de las gotitas. Cerca del final, las partículas se vuelven duras y se recuperan por filtración. Debido a que el líquido se basa en agua, la recuperación del solvente y los problemas de tratamiento son mínimo, así que los productos contienen varias impurezas, incluido cualquiera de los agentes añadidos para ayudar en el proceso de polimerización. Los polímeros producidos mediante polimerización en suspensión incluyen poli (cloruro de vinilo), resinas de poliestireno y copolímeros tales como poli (estireno-co-acrilonitrilo), SAN, y poli (cloruro de vinilo-co-cloruro de vinilideno).

Por otro lado, las desventajas de la polimerización en suspensión son: menor productividad para la misma capacidad del reactor (comparada con el volumen), problemas de agua residuales, el polímero se acumula en las paredes del reactor, baffles, agitadores y otras superficies, además que no existe aún un proceso comercial de forma continua en la actualidad. El reactor de tanque agitado es comúnmente usado en la polimerización en suspensión industrial. Las ventajas específicas del reactor de tanque agitado son:

- Amplia aplicación de laboratorio a escala industrial
- Adecuado tanto para lotes como procesos continuos
- Alta flexibilidad para una variedad de condiciones de operación
- Fácil inspección y limpieza

El tamaño de las partículas, la distribución del tamaño de las partículas y la morfología de las partículas afectan a las características de manejo, almacenamiento, procesamiento y aplicaciones del polímero. Numerosos trabajos y patentes se ocupan de este tema. Los esfuerzos para comprender los mecanismos de formación de partículas y la relación entre las propiedades de las partículas y los parámetros operativos han tenido un éxito limitado.

El proceso puede ser dividido en tres etapas. En la primera etapa existe una dispersión líquido-líquido; el monómero líquido es dispersado en pequeñas gotas, estabilizado por la acción combinada entre el agitador rotatorio y los agentes en suspensión. En la segunda etapa, un equilibrio dinámico de ruptura-coalescencia de las gotitas de monómero-polímero aumenta con el aumento de la conversión. Las gotitas se rompen por el esfuerzo cortante del impulsor y se unen después de la colisión entre sí. En la tercera etapa, las partículas de polímero son sólidas y no se pegan más. Después de este punto, que se llama punto de identidad de partícula (PIP), la viscosidad de las partículas de polímero es demasiado alta, por lo que no se pueden romper, y su diámetro permanece constante ^[26].

1.5.3 Polimerización en solución

El monómero y el iniciador deben ser solubles en el líquido y el solvente debe tener las características deseadas de transferencia de cadena, punto de ebullición (por encima de la temperatura necesaria para llevar a cabo la polimerización y lo suficientemente bajo para permitir su eliminación si el polímero se recupera por evaporación del solvente). La presencia del solvente ayuda a eliminar y controlar el calor (como también lo hace con los sistemas de polimerización en suspensión y en emulsión). El rendimiento del polímero por volumen de reacción es menor que para las reacciones en masa. Además, es necesaria la recuperación y eliminación del disolvente (del polímero). Muchas polimerizaciones iónicas y de radicales libres se llevan a cabo utilizando polimerización en solución que incluye polímeros solubles en agua preparados en solución acuosa (concretamente), poli

(ácido acrílico), poliacrilamida y poli (N-vinilpirrolidinona). El poliestireno, el poli (metacrilato de metilo), el poli (cloruro de vinilo) y el poli (butadieno) se preparan a partir de polimerizaciones en solución orgánica ^[19].

1.5.4 Polimerización en emulsión

El sistema generalmente contiene un iniciador soluble en agua (en contraste con el requisito de que el iniciador no debe ser soluble en agua en polimerizaciones en suspensión), agente de transferencia de cadena y un agente tensioactivo. El monómero hidrofóbico forma grandes gotas que se estabilizan mediante el tensioactivo. A una cierta concentración de tensioactivo, las moléculas tensioactivas forman micelas que contienen 50-100 moléculas tensioactivas. Durante la polimerización, el monómero, que tiene una solubilidad en agua pequeña pero real, migra de las gotas de monómero a través del agua y hacia estas micelas. La polimerización comienza cuando el iniciador soluble en agua entra en la micela que contiene monómeros. Debido a que la concentración de micelas es alta en comparación con la concentración de gotas de monómero, es más probable que el iniciador entre en una micela que en una gota de monómero. A medida que continúa la polimerización, el monómero se transfiere a las micelas en crecimiento. Con una conversión de aproximadamente el 50% al 80%, las gotitas de monómero desaparecen y las micelas se convierten en gotas grandes que contienen polímero. Esta suspensión se llama látex. El látex es estable y puede usarse como tal o el polímero puede recuperarse mediante coagulación. En la polimerización en emulsión inversa, el monómero, que es hidrófilo, se dispersa en un líquido orgánico. Aquí, el monómero generalmente está contenido en una solución acuosa ^[19].

1.6 Modelamiento cinético

En general, las curvas de conversión-tiempo, el calor de polimerización y la dependencia de la velocidad de polimerización inicial sobre la concentración del iniciador en las polimerizaciones en suspensión están en buen acuerdo con la cinética de polimerización en masa. El tamaño de partícula, tipo y concentración del estabilizador y las condiciones de agitación parecen no tener influencia sobre la velocidad de polimerización en los procesos de homopolimerización por suspensión discontinua. Por lo tanto, los fenómenos de transferencia de masa entre las dos fases no afectan significativamente al proceso global.

Esta conclusión ha sido confirmada por estudios de polimerización en suspensión en lotes de metacrilato de metilo y estireno ^[25]. El proceso que tiene lugar en las gotitas de suspensión se considera simplemente como una polimerización en masa a pequeña escala. La cinética de polimerización del cloruro de vinilo en polimerización en masa y en polimerización en suspensión también son muy similares. La cinética de la polimerización en suspensión de estireno ha sido ampliamente investigada ^[27,28,29,30]. Cutter y Drexler ^[31] probaron su modelo matemático sobre la polimerización en suspensión iniciada con peróxido. El esquema cinético básico para la polimerización por radicales libres del estireno es conocido. Este esquema general de cadenas de radicales libres se muestra en la figura 1.10:

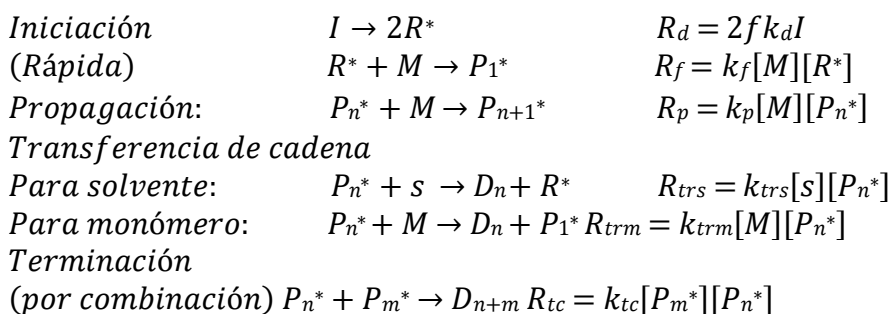


Figura 1.10 Esquema general de la cinética del EPS vía radicales libres

Cutter y Drexler realizaron su experimento en un reactor agitado de 60 L en una planta piloto. Los iniciadores eran peróxido de benzoilo y perbenzoato de t-butilo, la temperatura de reacción era de 90 a 122°C, y el tiempo de reacción era 8-9 h. La conversión y el peso molecular del polímero calculado a partir del modelo se encontraron en buen acuerdo con los resultados experimentales.

1.7 Propiedades del poliestireno expandido

EPS ha sido un material de elección durante más de medio siglo debido a su versatilidad técnica, rendimiento y rentabilidad. Es ampliamente utilizado en muchas aplicaciones cotidianas donde su peso ligero, resistencia, durabilidad, aislamiento térmico y características de absorción de choque proporcionan productos económicos y de alto rendimiento. Algunas propiedades son las siguientes ^[32]:

Peso ligero

EPS es un material extremadamente ligero que no es sorprendente teniendo en cuenta que está compuesto de 95% de aire. Esta característica hace que sea ideal para su uso en envases ya que no aumenta significativamente el peso del producto total, reduciendo así los costos de transporte. El consumo de energía para el combustible de transporte también se reduce y las emisiones de los vehículos se reducen al mínimo, todo lo cual contribuye a reducir el calentamiento global.

Durabilidad

La excepcional durabilidad del EPS lo convierte en un embalaje protector eficaz y fiable para una amplia gama de productos. La estructura celular de EPS la hace dimensionalmente estable y por lo tanto no se deteriora con la edad. EPS también es inodoro y no tóxico.

Resistencia a la humedad

EPS es un material de celda cerrada y no absorbe fácilmente el agua. No hay pérdida de resistencia en condiciones húmedas, haciendo EPS ideal para productos de cadena fría. El material es resistente a la humedad, por lo que se cumplen los más altos requisitos de higiene. La capacidad de EPS para resistir la humedad también se presta para su uso en flotadores de pesca y boyas de puerto deportivo. Incluso cuando se somete a una saturación prolongada en agua, EPS seguirá manteniendo su forma, tamaño, estructura y aspecto físico con sólo una ligera reducción a su rendimiento térmico.

Eficiencia térmica

El rendimiento térmico superior de EPS lo hace ideal para embalar cualquier producto que sea sensible al cambio de temperatura. Los productos encerrados en recipientes de EPS pueden mantenerse durante largos periodos de tiempo a temperaturas por encima o por debajo de las condiciones ambientales y pueden protegerse de cambios bruscos de temperatura que ocurren en el transporte a través de diferentes zonas climáticas. Los ejemplos incluyen productos frescos y mariscos, así como productos farmacéuticos y médicos.

Absorción de impacto

EPS presenta excelentes características de amortiguación de choques, lo que la convierte en la primera opción para el embalaje de una amplia gama de productos, incluidos electrodomésticos, productos electrónicos, ordenadores y productos químicos.

Versatilidad

EPS se fabrica a casi cualquier forma o tamaño, o se puede cortar y formar fácilmente cuando se requiere para adaptarse a cualquier aplicación. EPS también se produce en una amplia gama de densidades que proporcionan un rango variable de propiedades físicas. Éstos se adaptan a las varias aplicaciones donde el material se utiliza para optimizar su funcionamiento. Además, EPS es también compatible con una amplia variedad de materiales.

Facilidad de uso

Para aplicaciones de construcción y construcción, EPS es considerado como uno de los materiales más fáciles de instalar en el sitio. Normalmente se suministra en forma de lámina, sin embargo también se puede moldear en formas o en grandes bloques.

1.8 Aspen plus

Es un mercado líder en herramientas de modelado de proceso de diseño conceptual, optimización y monitoreo de desempeño para la industria química, polímeros, especialidades químicas, metales y minerales. Desarrollado en la década de 1970 por investigadores del Massachusetts Institute of Technology y comercializado desde 1980 por la compañía denominada AspenTech ^[33].

ASPEN es un acrónimo de Sistema Avanzado para Ingeniería de Procesos. Se basa en una simulación de diagramas de flujo. Aspen fue reemplazado por Aspen Plus® en las últimas versiones.

Una simulación de diagrama de flujo es un software de computadora que se utiliza para modelar cuantitativamente una planta de procesamiento químico que, además de la unidad del reactor central, también incluye pasos previos y posteriores al tratamiento. Por lo tanto, la simulación de un proceso químico completo, desde la materia prima hasta el producto final, se representa simbólicamente mediante diferentes iconos donde cada

icono representa una unidad de operación, proceso químico, flujo de material de entrada / salida, flujo de energía de entrada / salida, o entrada / salida de señal eléctrica / neumática. En cuanto a la notación del diagrama de flujo de Aspen Plus, habrá un icono de bloque y un icono de flujo. El icónico simulador de hojas de flujo, como Aspen Plus, nos permite predecir el comportamiento de un proceso utilizando relaciones de ingeniería básica. Un proceso físico dado (es decir, real) mediante un conjunto de ecuaciones algebraicas / diferenciales linealmente independientes de manera que el número de ecuaciones escritas será igual al número de variables (o cantidades desconocidas) y se dice que el proceso físico como tal está especificado o descrito por un retrato matemático equivalente. En general, escribir tales ecuaciones proviene de:

- Ecuaciones de equilibrio de propiedades termodinámicas extensas, tales como masa, mol, y energía;
- Relaciones termodinámicas para el medio reactivo y no reactivo, como la fase y equilibrio químico;
- Correlaciones de velocidad para el momento, el calor y la transferencia de masa;
- Reacción estequiometría y datos cinéticos;
- Restricciones físicas impuestas en el proceso.

Con datos termodinámicos confiables, condiciones de operación sensibles y modelos de equipos rigurosos, Aspen Plus puede simular el comportamiento real de la planta. La simulación de hojas de flujo de Aspen Plus nos permite ejecutar muchas tareas, como:

- Realizar pruebas de "qué pasa si"
- Verificaciones de especificaciones de diseño (configuración de planta)
- Llevar a cabo estudios de "eliminación de embotellamientos de partes constrictivas de un proceso"
- Realizar análisis de sensibilidad
- Ejecutar investigaciones de optimización

Con el simulador de procesos Aspen Plus, podemos diseñar mejores plantas y aumentar la rentabilidad en las plantas existentes. La simulación del diagrama de flujo de Aspen Plus es útil durante todo el ciclo de vida de un proceso, a partir de una idea / concepto en bruto y el zoom a una idea proyectada refinada con un nivel diferente de detalles, que

incluye ingeniería conceptual, ingeniería básica, ingeniería detallada y finalmente operaciones de planta y renovaciones [34].

1.8.1 Aspen Polymers

Aspen Polymers [35] (antes conocido como Aspen Polymers Plus) es un sistema de modelado de procesos de uso general para la simulación de procesos de fabricación de polímeros. El sistema de modelado incluye módulos para la estimación de propiedades termofísicas y para realizar cálculos cinéticos de polimerización y balances de masa y energía asociados. También se incluyen en Aspen Polymers módulos para:

- Caracterización de la estructura molecular del polímero
- Cálculo de propiedades reológicas y mecánicas
- Seguimiento de estas propiedades a lo largo de un diagrama de flujo

Aspen Polymers Plus Herramientas

Aspen Polymers Plus proporciona las herramientas que permiten a los fabricantes de polímeros captar los beneficios del modelado de procesos.

Las herramientas utilizadas específicamente para representar los sistemas de polímeros se dividen en cuatro categorías:

- Caracterización de polímeros
- Propiedades físicas
- Cinética de reacción
- Datos

A través de Aspen Plus, Aspen Dynamics y Aspen Custom Modeler, Aspen Polymers Plus proporciona algoritmos robustos y eficientes para el manejo de:

- Convergencia y optimización de flujos
- Problemas complejos de separación y reacción
- Personalización del usuario a través de una arquitectura abierta

Capítulo II. “Metodología”

La metodología presentada en la siguiente sección abarca desde la capacitación en el proceso de polimerización del poliestireno expandido, hasta el modelado que se tendrá en el simulador Aspen Polymers, el cual será una herramienta necesaria para modelar la cinética del PES. En la figura 2.1 se muestra un esquema global:

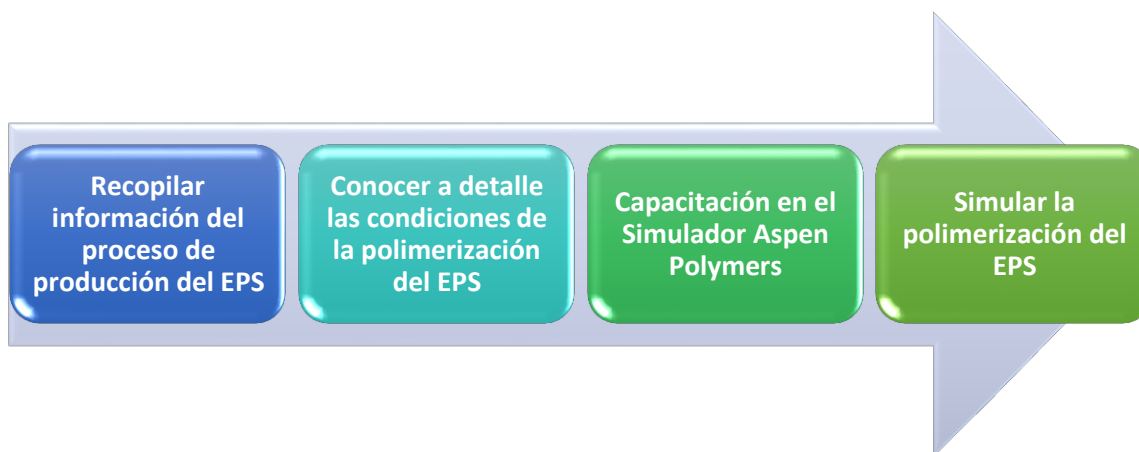


Figura 2.1 Metodología a seguir en el proyecto de investigación

2.1 Proceso de producción del PES

El PES se fabrica utilizando un proceso de polimerización que produce bolas esféricas translúcidas de PS, aproximadamente del tamaño de gránulos de azúcar. Durante este proceso se añade al material un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, usualmente gas pentano, para ayudar a la expansión durante el procesamiento posterior. El PES se produce en un proceso de tres etapas ^[32].

2.1.1 Pre-expansión

Al entrar en contacto con el vapor, el agente de formación de espuma que se encuentra dentro de las perlas de PS (habitualmente un hidrocarburo tal como pentano) empieza a llegar al punto de ebullición y las perlas se expanden entre 40 y 50 veces su volumen original.

2.1.2 Acondicionamiento

Después de la expansión, las perlas sufren un período de maduración para alcanzar una temperatura y presión de equilibrio.

2.1.3 Moldura

Las perlas se colocan dentro de un molde y se vuelven a calentar con vapor. Las perlas pre-espumadas se expanden adicionalmente, llenan completamente la cavidad del molde y se fusionan juntas. Las perlas se moldean para formar bloques o productos personalizados. Cuando se moldea, casi todo el volumen del PES (98%) es aire.

El PS de uso general o también conocido como cristal y el PES son producidos en la polimerización en suspensión usando casi la misma técnica y equipos. La única diferencia es la adición de un agente de expansión durante la producción de PES [26]. La polimerización en suspensión se muestra del PES en el siguiente diagrama de flujo (Figura 2.2)

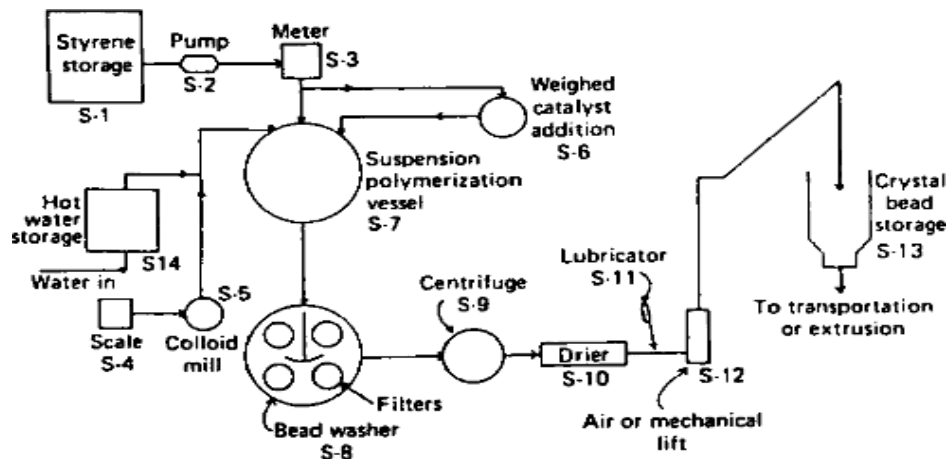


Figura 2.2 Diagrama de flujo del proceso en suspensión del GPPS y PES

2.2 Condiciones de la polimerización del PES

En el presente estudio se hicieron uso los datos experimentales derivados de estudios en un cromatógrafo de permeación en gel por Lies de Keer *et. al.* donde la polimerización se hizo en masa. Los flujos de alimentación, temperaturas de reacción, cantidades de iniciadores, porcentajes de alimentación de agente de expansión y presión también se tomaron de dicha investigación.

La velocidad de polimerización depende de la concentración del iniciador. Ésta dependencia se ha confirmado abundantemente para muchas combinaciones diferentes de monómero e iniciador en amplios intervalos de concentraciones de monómero e iniciador.

El uso de peróxidos como iniciadores es de lo más usado en las polimerizaciones del PS, y es por eso que en esta investigación se hace uso del peróxido de dicumilo (DCP), véase figura 2.3, ya que el rango de temperaturas es de 120°C a 144°C y estas son las adecuadas para este iniciador. El tiempo de vida media del DCP y algunos otros iniciadores se encuentran en el capítulo I.

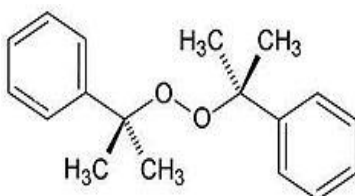


Figura 2.3 Estructura del peróxido de dicumilo (DCP)

Los datos de las constantes de velocidad de reacción y energías de activación se encuentran en el Apéndice A.

2.3 Pasos para modelar una simulación en Aspen Polymers

Los pasos para definir un modelo en Aspen Polymers Plus son los siguientes ^[35]:

2.3.1 Especificación de las opciones de simulación global

El primer paso para definir el modelo es la especificación del tipo de plantilla que se va a estar usando, ya que cada una activa distintas bases de datos, y como se trabajó con un polímero, se usó la plantilla polymers, tal como se muestra en la figura 2.4.

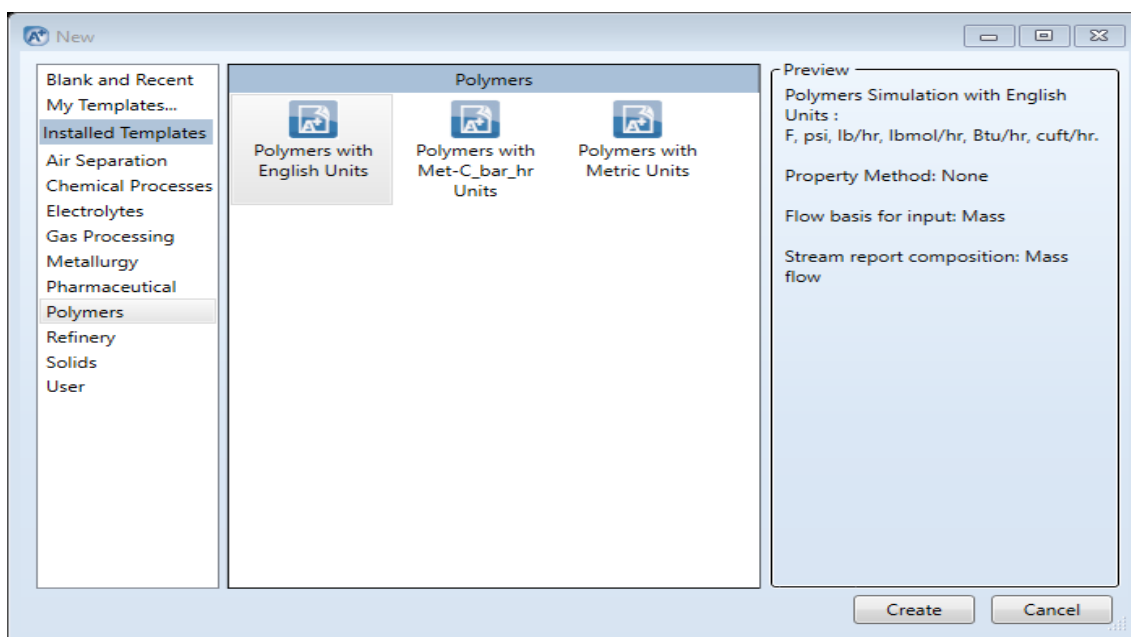


Figura 2.4 Selección de plantilla

Aspen Polymers es una extensión de Aspen Plus, no es un software adicional ni un programa independiente, por lo cual, el activar esta plantilla resulta indispensable para caracterizar y modelar un polímero, oligómeros o copolímero según sea el caso de estudio.

2.3.2 Caracterización de los componentes

Una vez seleccionada la plantilla correcta, se procede a introducir los componentes que se usan para la simulación. Todo esto se introduce en el ambiente de propiedades (véase figura 2.5). Los componentes utilizados en la simulación fueron el peróxido de dicumilo, estireno, poliestireno, agua y pentano.

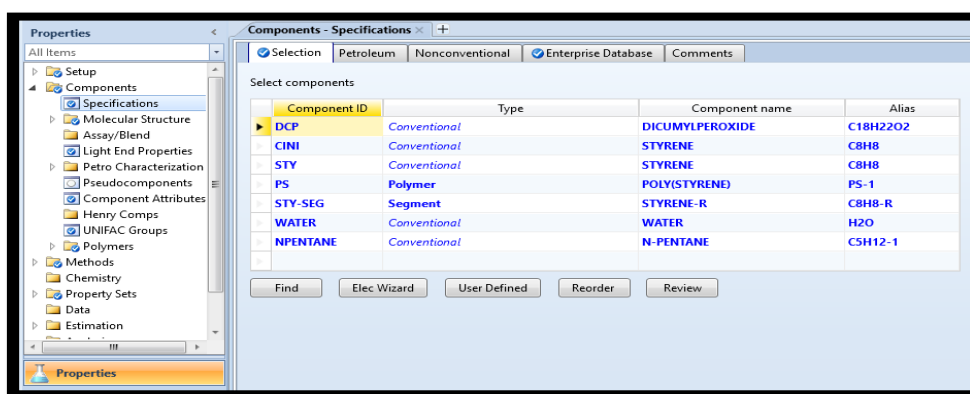


Figura 2.5 Introducción de componentes en el simulador

Los componentes del sistema se clasifican según su tipo; convencionales, segmentos o polímero. Se identificó el polímero y segmentos de polímero (los segmentos son las unidades repetitivas que conforman al polímero), quedando los demás como componentes convencionales. Es importante saber que cada componente se caracteriza de forma individual.

El PES se caracterizó en la carpeta “Polymers”, indicando que está formado por cadenas repetitivas del estireno del tipo segmento, además en esta carpeta se solicitó un seguimiento de la distribución de peso moleculares, tal como se muestra en las figuras 2.6 y 2.7.

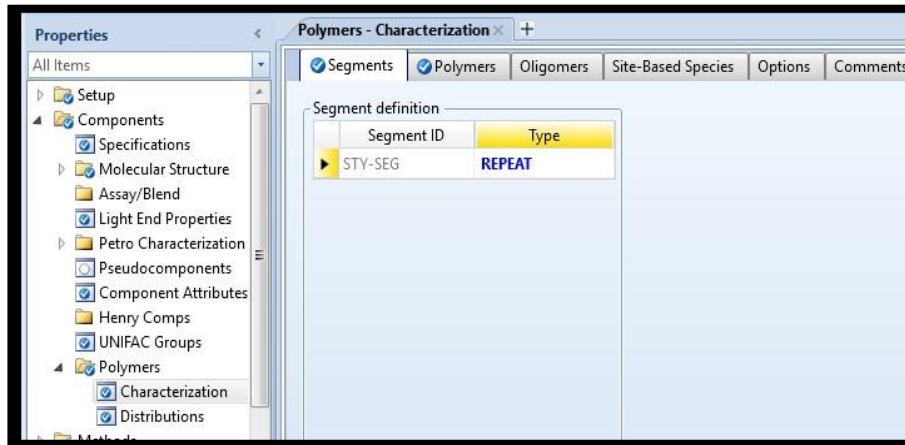


Figura 2.6 Caracterización del PES

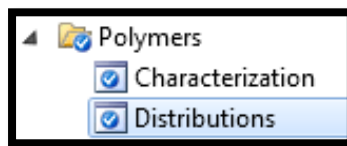


Figura 2.7 Carpeta donde se activa el seguimiento a la distribución de pesos moleculares del PS

2.3.4 Especificación de modelos de propiedades

El modelo termodinámico que mejor se ajustaba al trabajo y de acuerdo a la información que se adquirió en el curso de Aspen Polymers, el método más eficiente para este tipo de polimerización era el POLYNRTL, ya que trabaja en un amplio rango de presiones y es útil para polímeros formados de un solo monómero. Esto se encuentra en el ambiente de propiedades, véase la figura 2.8.

2.3.5 Definición de diagrama de flujo

El diagrama de flujo constó de una entrada y una salida. Se usó el reactor batch, ya que la mayoría de los procesos de producción del PES se realizan por lotes. El reactor batch en el simulador permite modelar la cinética de una manera más precisa y exacta, ya que se introducen los parámetros de energía de activación y factor de frecuencia con los que se trabajan. Todo esto se desarrolló en el ambiente de simulación. El diagrama se ve en la figura 2.9.

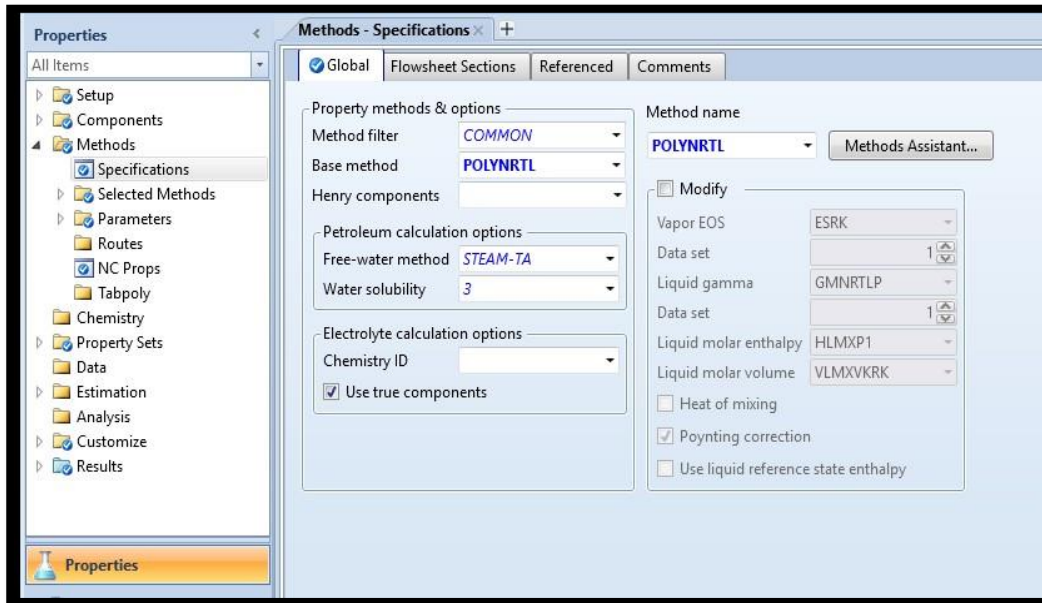


Figura 2.8 Selección del método termodinámico

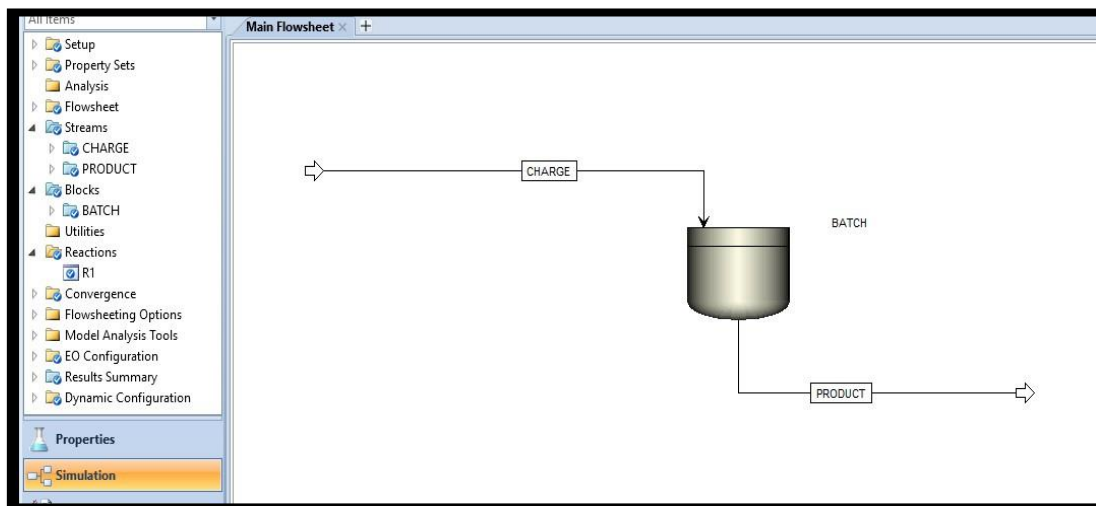


Figura 2.9 Diagrama de flujo para la polimerización del EPS

2.3.6 Definición del flujo de alimentación

La definición del flujo de alimentación se introduce en el ambiente de simulación (véase figura 2.10). Se propuso una alimentación base de 1000 kg/hr. Las fracciones de 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 % m de DCP sin presencia de pentano y esas mismas con 5%, 10%, 15% y 20% de pentano, condiciones de presión y temperatura, son las utilizadas en el trabajo experimental de Lies de Keer, del cual se obtuvo la información experimental.

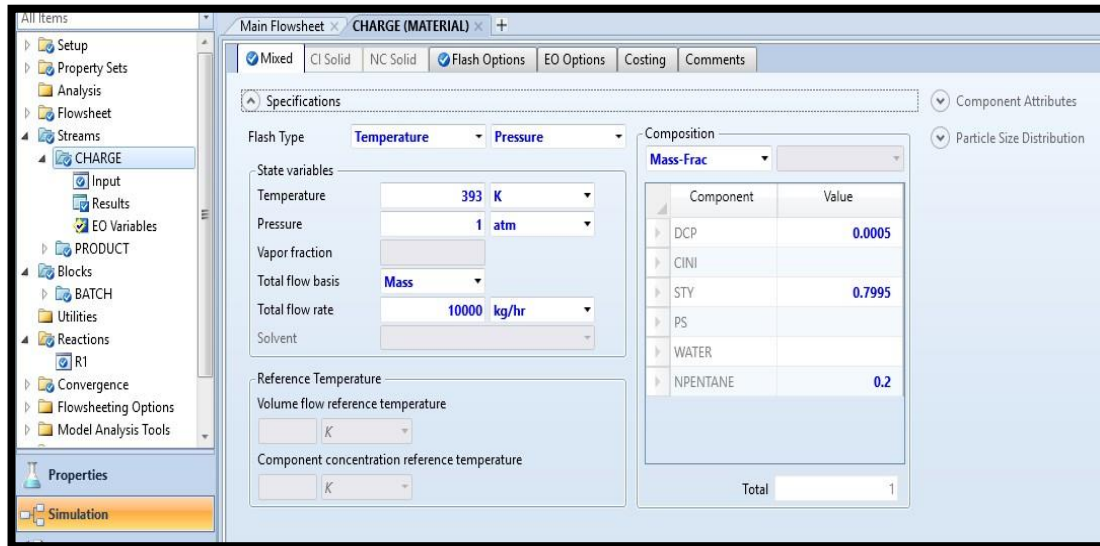


Figura 2.10 Datos de alimentación

2.3.7 Especificación de las condiciones de funcionamiento del reactor

Se usó un reactor batch, debido a que este tipo de reactores permiten modelar de una manera más detallada la polimerización del EPS. En la pestaña de especificaciones se agregaron las condiciones de temperatura y presión, tal como se observa en la figura 2.11.

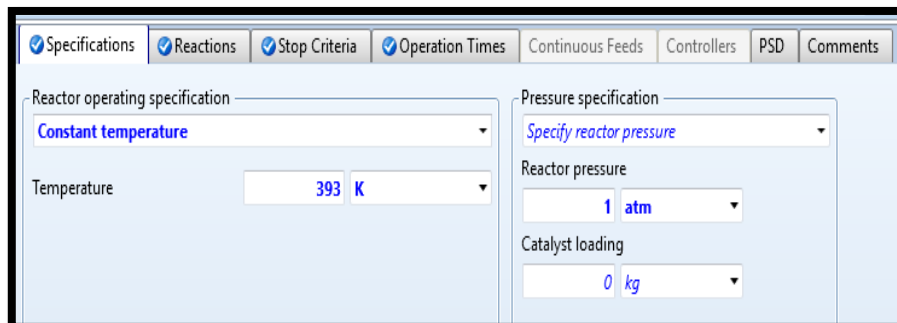


Figura 2.11 Condiciones de temperatura y presión en el reactor

Las temperaturas se usaron de 393, 403, 413 y 417 K. No se usó la temperatura de 423K que maneja Lies de Keer debido a que a esa temperatura se presentaban DPM bimodales. La presión usada fue la equivalente a la atmosférica.

En seguida, se añadió una reacción en la pestaña de reacciones. Después se añadió el criterio con el que se detendría la reacción (véase figura 2.12). Se tomó un tiempo de reacción de 8 hrs. Este tiempo se usó debido a que se corrieron varias simulaciones, siendo éste el que arrojaba mejores resultados. Se detenía la reacción a un tiempo específico, aunque también podía ser por conversión.

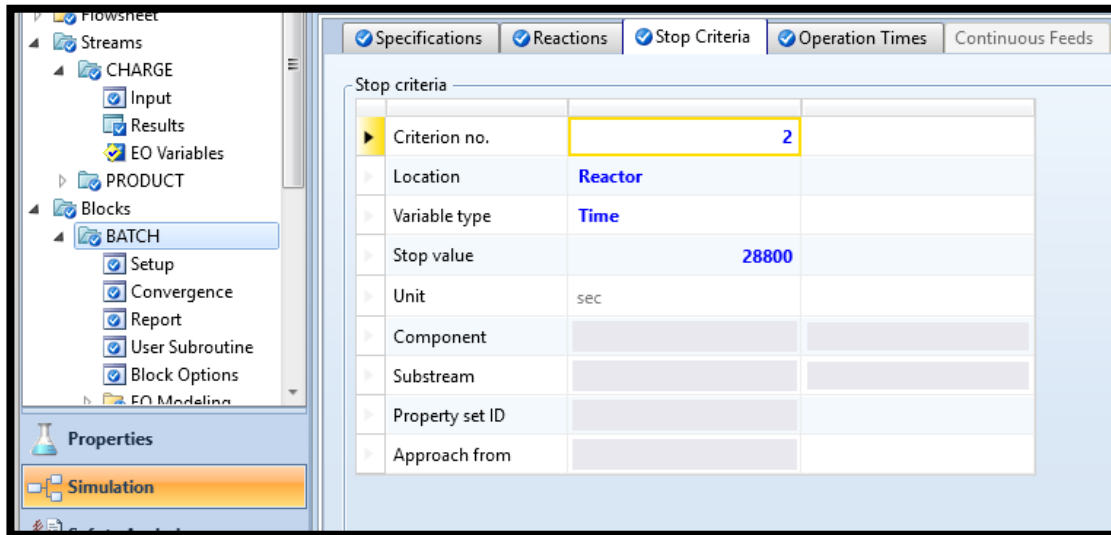


Figura 2.12 Criterio para detener la reacción

2.3.8 Definición de cinética de polimerización

La cinética es la parte clave de este proyecto y es la parte más complicada del mismo. Para poder realizarla se siguieron los siguientes pasos:

- Se accede a la carpeta de Reactions en el ambiente de simulación.
- Se selecciona la polimerización por radicales libres tal como se muestra en la figura 2.13.

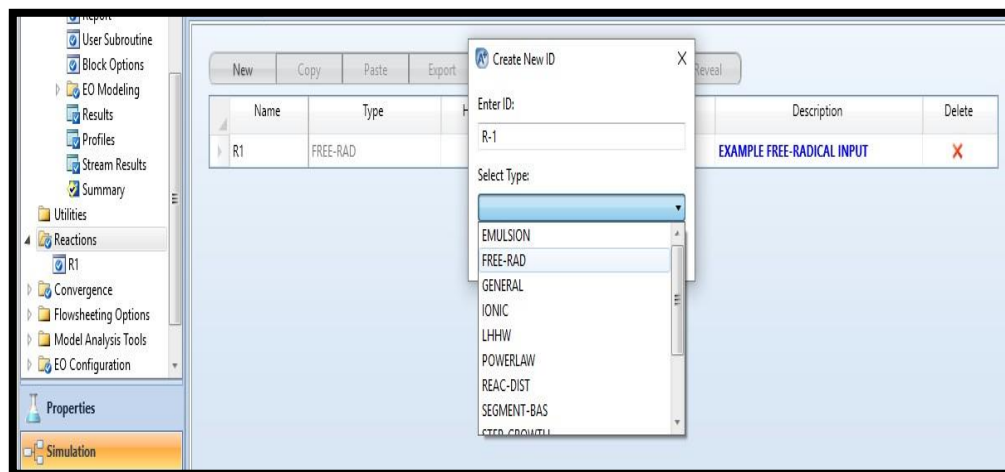


Figura 2.13 Selección de la polimerización por radicales libres

- Se especifica el roll de cada componente en la polimerización. Se indica que el PES es el polímero, el estireno es el monómero y que el polímero está compuesto

por segmentos de estireno. Además se añade el DCP como iniciador y el CINI como co-iniciador (véase figura 2.14).

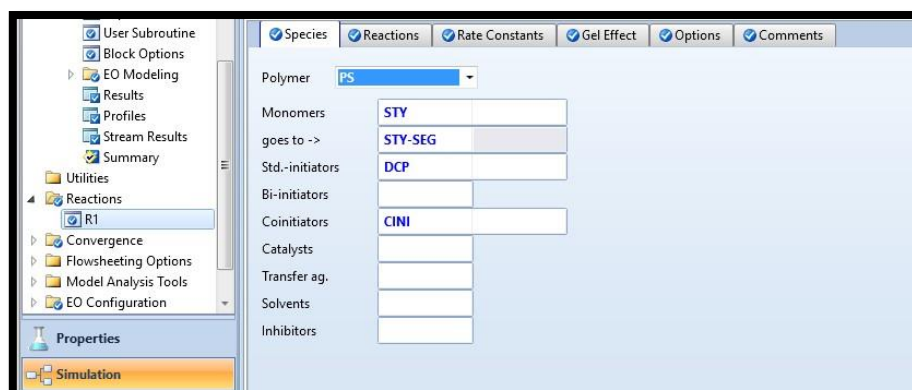


Figura 2.14 Identificación de las especies en la polimerización

- Introducir las reacciones (en el caso de contar con ellas) o generar las reacciones de forma automática activando esta función, que intervienen en la polimerización. Se debe contar con reacciones específicas. Las reacciones reportadas en la investigación (Lies de Keer *et. al.* 2016) son las que se introdujeron, tal como se muestra en la figura 2.15.

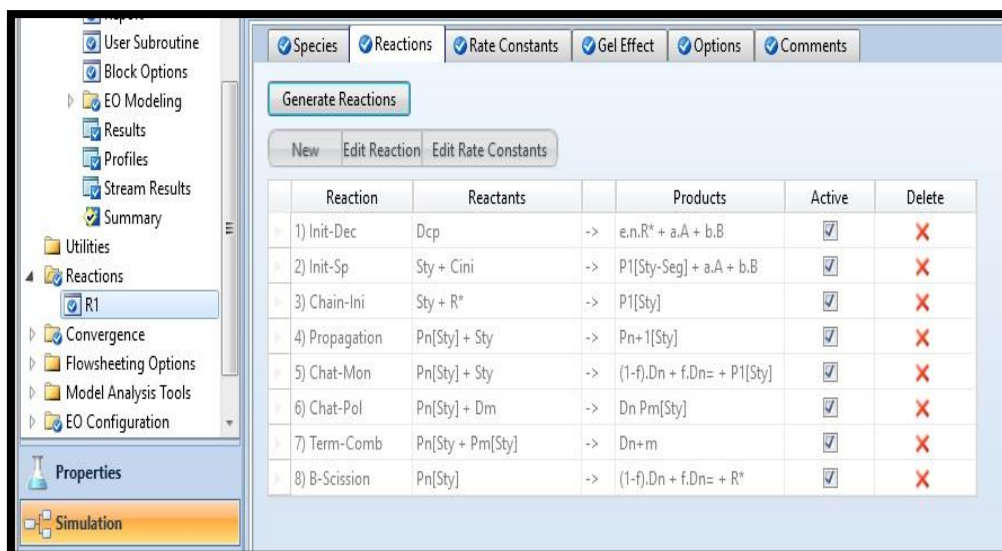


Figura 2.15 Reacciones introducidas al simulador Aspen Polymers

La única reacción que se introdujo de una manera distinta fue la de la iniciación del DCP, ya que el simulador disponía de la información de descomposición de este iniciador debido a su amplia base de datos.

- Ingresar los valores de las energías de activación, factor de frecuencia o pre-expansión, la eficiencia del iniciador y por último los parámetros del efecto de auto aceleración o efecto gel (véase figura 2.16). Estos valores se obtuvieron del mismo trabajo de Lies De Keer y se tienen en el Apéndice A.

En esta polimerización se da el efecto gel o efecto de auto aceleración. No se contó como un paso más debido a que es información que ya viene cargando el simulador para un ejemplo de poliestireno y se aprovechó para usar estos datos, obsérvese las figuras 2.17 y 2.18. Se basa la información en el trabajo de Friis y Hamielec ^[36].

Type	Comp 1	Comp 2	Pre-Exp 1/sec	Act-Energy J/kmol	Act-Volume cum/kmol	Ref. Temp. K	No. Rads	[n]	TDB fraction (f)	Gel Effect	Efficiency (e)	Efficiency Gel Effect
INIT-DEC	DCP		1.0731e-08	1.5267e+08	0	333.15	2			0	0.6	0
INIT-SP	STY	CINI	4.21e+08	1.26e+08	0					0		
CHAIN-INI	STY		3440	3.91e+06	0					2		
PROPAGATION	STY	STY	4.27e+07	3.25e+07	0					2		
CHAT-MON	STY	STY	6.05e+15	1.27e+08	0				1	3		
CHAT-POL	STY	STY	119	4.46e+07	0					3		
TERM-COMB	STY	STY	1.47e+10	1.4e+07	0					1		
B-SCISSION	STY		1e+09	8.37e+07	0				1	1		

Figura 2.16 Valores de los parámetros cinéticos usados en la polimerización del PES

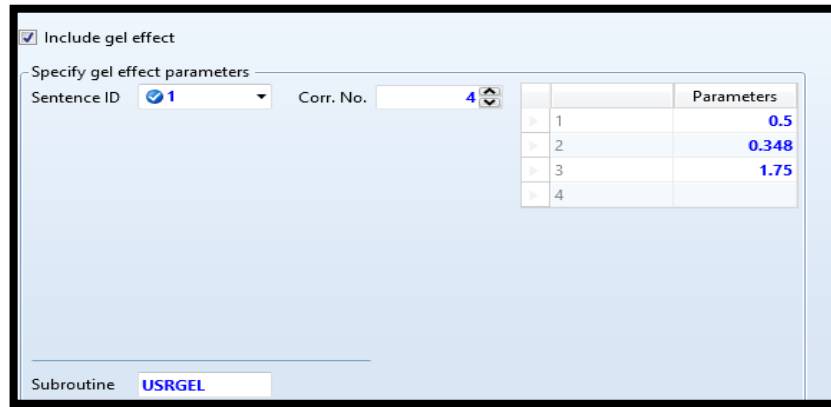


Figura 2.17 Correlación usada en el simulador para el cálculo del efecto gel

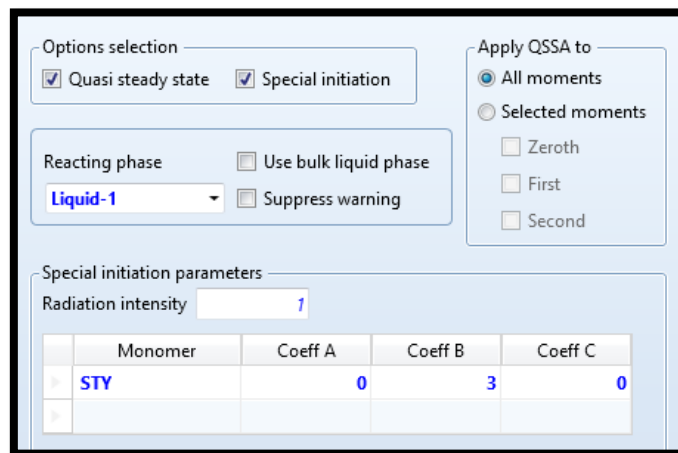


Figura 2.18 Datos proporcionados por el simulador para el cálculo del efecto gel

El simulador usa una subrutina de cálculo ya programada para el cálculo del efecto gel en el PS. En caso de ingresar otro tipo de polímero es necesario conocer si este presenta el efecto gel.

2.3.9 Correr la simulación

Una vez que se realizaron los pasos anteriores, se puede correr la simulación haciendo click en el botón Run o presionando F5.

Para ver los resultados de las corrientes, se ingresa a la carpeta de Results Summary, donde habrá una pestaña con la opción “streams” (véase figura 2.19), dar click y se desplegará una ventana con los resultados de todas las corrientes de la simulación.

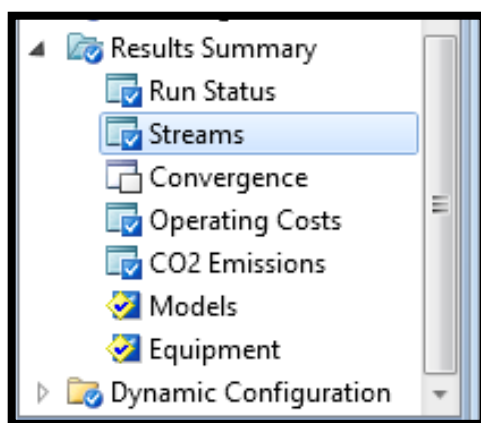


Figura 2.19 Carpeta donde acceder a los resultados de las corrientes

Por último, para acceder a las distribuciones de pesos moleculares es necesario posicionarse en la carpeta del reactor. Una vez ahí, en la parte superior derecha aparecerán las curvas más comunes para graficar. Desplegar la lista de opciones y ahí aparecerá la curva con el nombre de “Chain size distribution” (véase figura 2.20), seleccionarla y de esa manera se desplegará la curva de distribuciones de pesos moleculares.

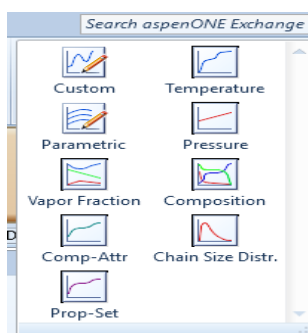


Figura 2.20 Curvas que se pueden graficar en la simulación

Además se analizan curvas donde se muestre como es la temperatura y presión de reacción conforme pasa el tiempo en el reactor, la composición de los componentes a lo largo de la simulación, así como PDI, pesos moleculares número y peso y los momentos del polímero formado. Además en el segmento de propiedades se analiza el consumo de iniciador o iniciadores y hacer todas las combinaciones posibles para obtener la información deseada.

Capítulo III. “Resultados y discusiones”

3.1 Comparación de resultados simulados y los experimentales

Las comparaciones se realizaron en base a gráficos proporcionados por el trabajo publicado por Lies de Keer ^[15]. Se comparó el efecto de la cantidad de iniciador en la alimentación del reactor, como se muestra en la figura 3.1 y 3.2, observándose que el comportamiento de las distribuciones tiende a hacerse más estrecha conforme aumentamos la cantidad de iniciador. Esto beneficia al PES, ya que las distribuciones de pesos moleculares estrechas son características de los polímeros útiles para el moldeo, mientras que las distribuciones de pesos moleculares amplias presentan mejores propiedades para la extrusión, y en el caso del PES, se necesita que este sea útil para el moldeo.

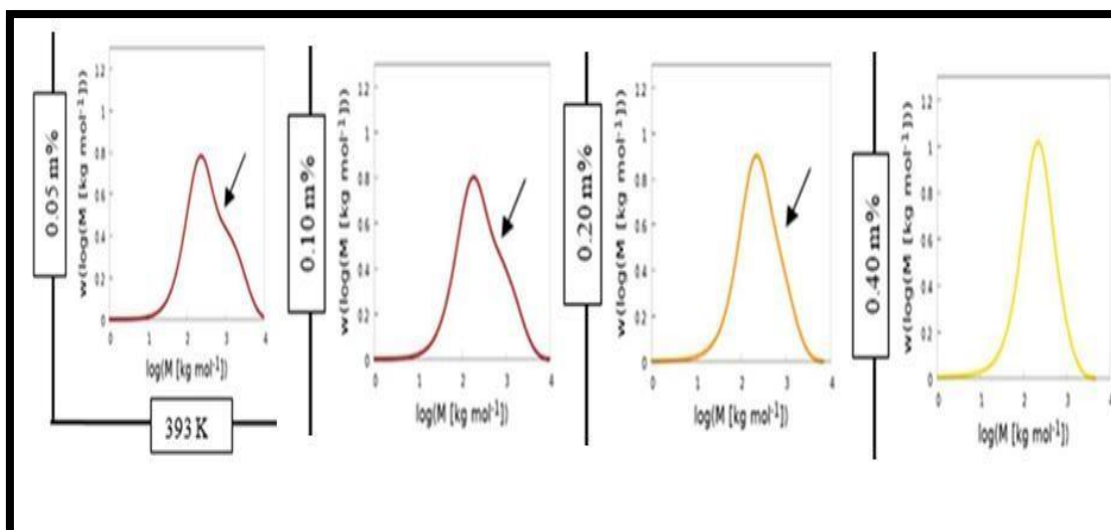


Figura 3.1 Distribuciones experimentales variando la cantidad de iniciador

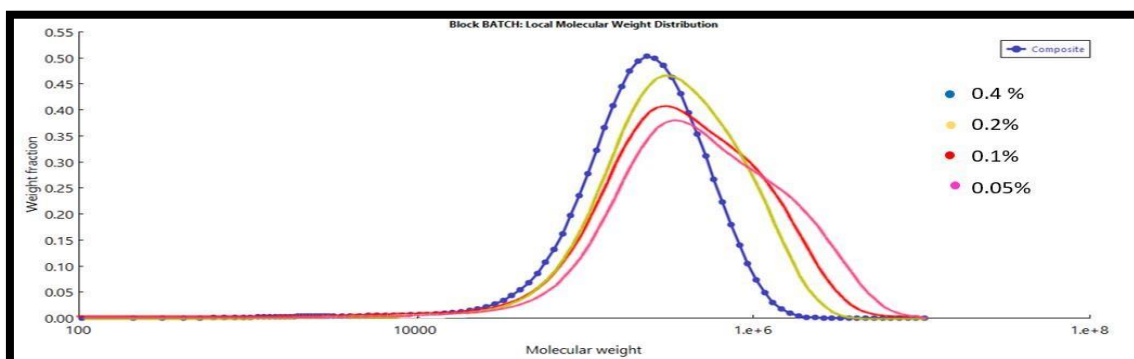


Figura 3.2 Distribuciones simuladas variando la cantidad de iniciador

Otro efecto analizado fue la temperatura de reacción, observándose el mismo comportamiento que en la cantidad de iniciador, ya que al aumentar la temperatura de reacción, las distribuciones se hacían más estrechas, generando un polímero con diferentes propiedades físico-mecánicas. El principal beneficio de hacer distribuciones más estrechas es el mismo que cuando aumentamos la cantidad de iniciador, ya que estas distribuciones muestran a un polímero con propiedades útiles para el moldeo. Sin embargo, el estudio realizado al aumentar la temperatura, influye directamente en el iniciador, ya que a temperaturas altas, el tiempo de vida media del iniciador disminuye y al disminuir, las distribuciones de pesos moleculares no serían las adecuadas para un polímero con características de moldeo. La relación entre la temperatura de reacción y la cantidad de iniciador están fuertemente ligadas. Las gráficas se muestran en las figuras 3.3 y 3.4.

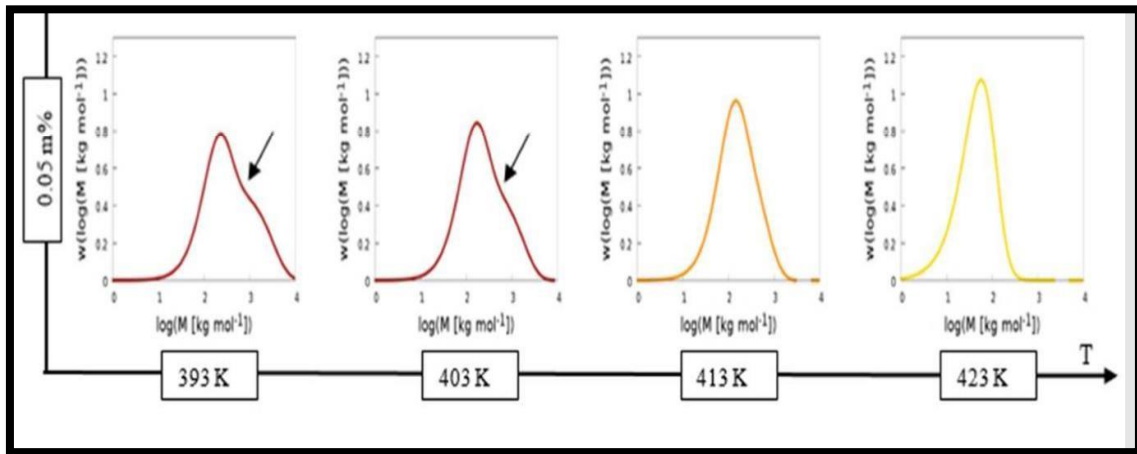


Figura 3.3 Distribuciones experimentales variando la temperatura de reacción

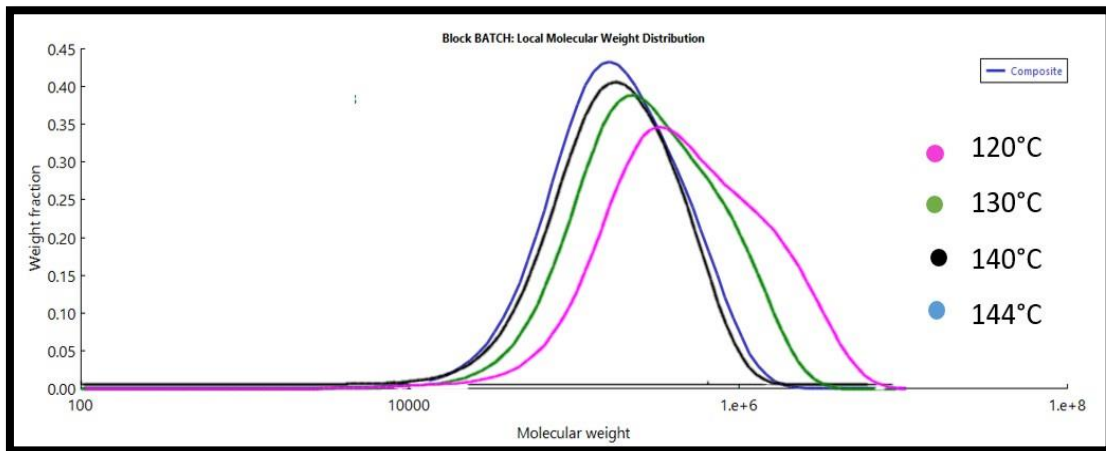


Figura 3.4 Distribuciones simuladas variando la temperatura de reacción

El efecto producido al variar el porcentaje del agente de expansión, se hizo dejando constantes la cantidad de iniciador en 0.05% m y la temperatura de reacción en 120°C, para poder comparar con el trabajo experimental de Lies de Keer. Se aprecia en las figuras 3.5 y 3.6 como el comportamiento de las distribuciones es muy similar cuando se tiene un porcentaje 15% y 20% de pentano.

La cantidad de pentano influye directamente en el tamaño de partícula del PES, y esta es una de las principales variables en la producción del PES, sin embargo en este estudio no tratamos con el tamaño de partícula. El aumento en el porcentaje de pentano provoca que se obtengan distribuciones de pesos moleculares más angostas que propician a un polímero con buenas propiedades para el moldeo. Además, el porcentaje de pentano depende del tipo de producto que se requiera moldear, ya que si son productos pequeños se usaran tamaños de partícula menores y por ende menor porcentaje de pentano, contrario a que si se requiriera moldear un producto de mayor tamaño.

Un ejemplo sencillo es un vaso de unicel, que requiere tamaños de partícula pequeños para su moldeo, y un plafón, que requiere esferas grandes para moldear bloques que puedan cubrir un techo o pared.

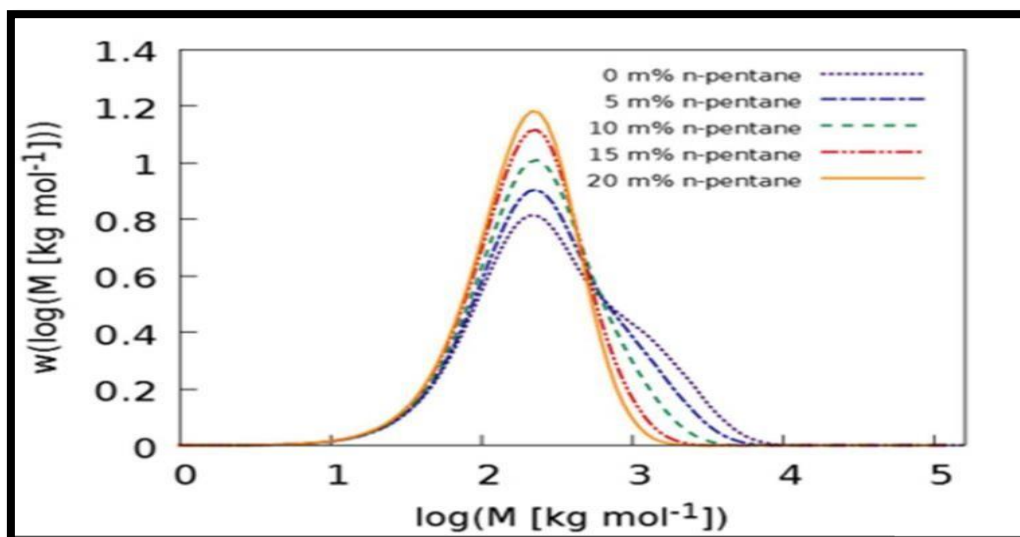


Figura 3.5 Distribuciones experimentales variando el porcentaje de pentano

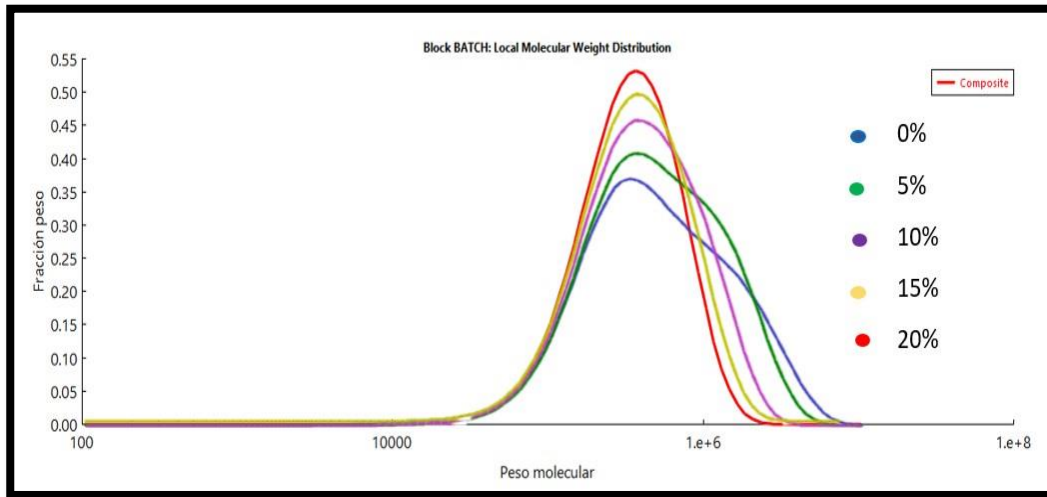


Figura 3.6 Distribuciones simuladas variando el porcentaje de pentano

3.2 Efecto de la cantidad de iniciador en la conversión, DPM, PDI, MWN y MWW

3.2.1 Conversión del PES

El efecto de la concentración de DCP y la conversión del polímero se puede observar en la tabla 3.1, en donde se observa cómo las conversiones del polímero son bastantes altas, ya que se obtienen valores desde 99.42% hasta 99.49%. Sin embargo, las propiedades físico-mecánicas del polímero si se ven afectadas, ya que las distribuciones más estrechas presentan mejores propiedades para el moldeo, mientras que las distribuciones más amplias son mejores para el moldeo por extrusión, esto según literatura [37].

Las conversiones obtenidas son altas y no varían con la concentración de iniciador, indicando que el tiempo de residencia en el reactor podría ser menor para poder llegar a estas altas conversiones.

Tabla 3.1 Conversión de PES a distintas concentraciones de DCP

% masa DCP	Conversión
0.05	99.42%
0.1	99.48%
0.2	99.49%
0.4	99.49%

3.2.2 Distribución de pesos moleculares

En la polimerización del PES es muy común el uso de los peróxidos como iniciadores de reacción, en este caso, se usó el DCP. En la figura 3.7 se muestra un ejemplo de una distribución de pesos moleculares proporcionada por Aspen Polymers, usando 0.05%

masa de DCP y condiciones de 393 K sin presencia de pentano. Se observó una ligera tendencia a que la distribución sea bimodal con este porcentaje de DCP.

Conforme se aumenta la cantidad de iniciador en la reacción, la distribución de pesos moleculares tiende a hacerse más estrecha, indicando que los pesos moleculares tienden a ser iguales, beneficiando a obtenciones de PDI menores, esto se aprecia en la figura 3.8, donde se variaron las concentraciones de iniciador en un 0.05%, 0.1%, 0.2% y 0.4% masa, pero se conservaron las condiciones de operación en el reactor.

Se dice, que si la distribución tiende a hacerse más estrecha, tenemos un polímero cuyas propiedades físico-mecánicas son mejores para el moldeo y esto resulta favorable para un polímero como el PES, ya que esta es una de las características principales del PES o como se le conoce en el mercado “unicel”.

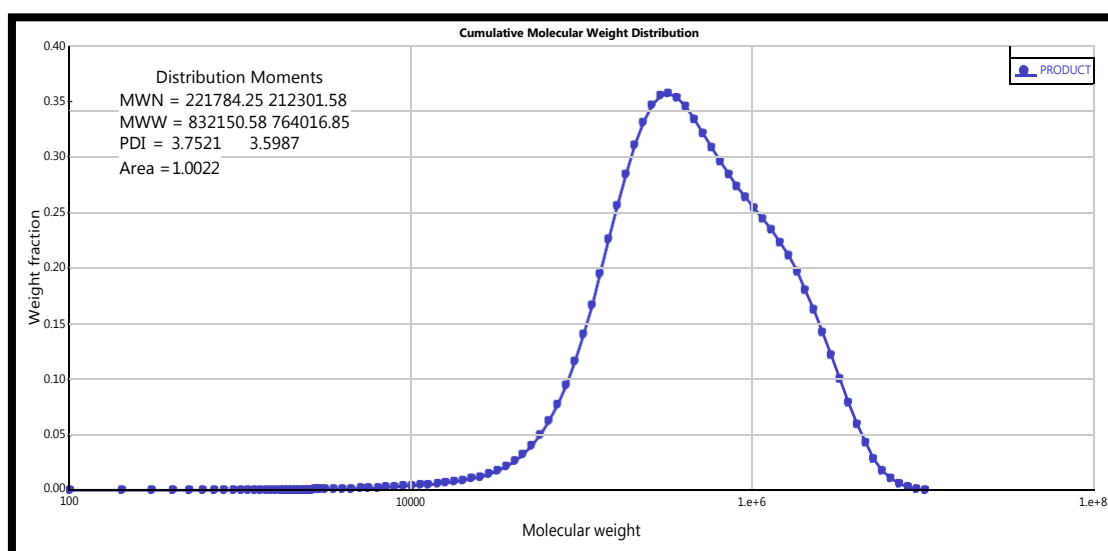


Figura 3.7 Distribución de pesos moleculares con 0.05% DCP como iniciador

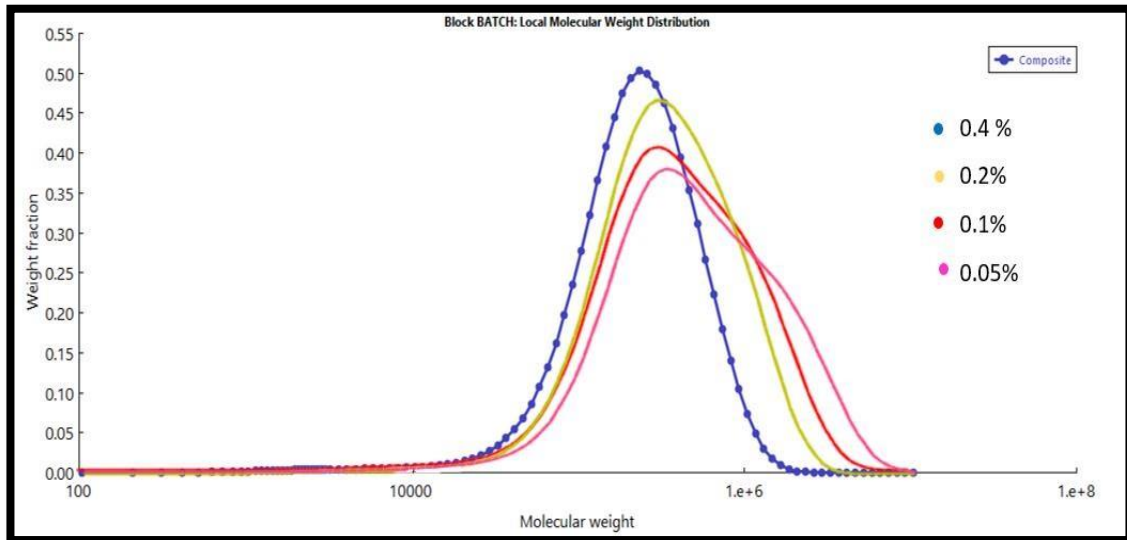


Figura 3.8 Distribuciones de pesos moleculares variando en 0.05%, 0.1%, 0.2% y 0.4% masa de iniciador. Temperatura de 393 K y presión de 1 atm.

3.2.3 PDI, MWN y MWW

Los índices de polidispersidad y pesos moleculares número y peso del PES reportadas con el simulador se muestran en la tabla 3.2. Aquí se observa como el PDI disminuye de 3.76 a 3.32 conforme se incrementa la concentración de DCP. El mismo efecto puede verse en los pesos moleculares número y peso.

Tabla 3.2 PDI, MWN Y MWW a distintas concentraciones de iniciador y temperatura de 120°C

% masa DCP	PDI	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)
0.05	3.76	225828	849812
0.1	3.63	185303	673997
0.2	3.51	137787	484009
0.4	3.32	90762	302032

3.3 Efecto de la temperatura en la conversión, DPM, PDI, MWN y MWW

A diferencia del artículo de Lies de Keer, donde maneja una temperatura máxima de reacción de 150 °C, en este trabajo solo se llegó hasta una temperatura de reacción de 144°C, ya que a temperaturas mayores a esta, el simulador presentaba inconsistencias en la convergencia y en la cinética de la reacción, ya que no se ejecutaban las reacciones de iniciación, por las altas temperaturas y por esa razón las siguientes reacciones no se podían ejecutar.

3.3.1 Conversión del PES

El efecto de la temperatura en la conversión del PES alcanza su valor máximo a los 130°C, obteniendo una conversión del 99.78%, como se observa en la tabla 3.3. La conversión presenta el mismo comportamiento al efecto causado por la cantidad de iniciador. Se observa como aumenta la conversión conforme se incrementa la temperatura de reacción.

Tabla 3.3 Conversión del PES a diferentes temperaturas de reacción

T (°C)	Conversión
120	99.42%
130	99.99%
140	99.99%
144	99.99%

El tiempo de vida media del DCP, es de 132°C en 1 hora ^[23]. Al ser superada esta temperatura por la temperatura de reacción, disminuye el tiempo de vida media del iniciador, reduciéndolo a menos de una hora. En los resultados arrojados en la simulación, en la carpeta de propiedades, se arrojan datos del consumo del iniciador. Este no se calculaba, sin embargo en la figura 3.9 se muestra un gráfico del consumo del DCP es mucho más rápido a los 140°C y 144°C, durando aproximadamente un poco menos de una hora, mientras que a los 120°C y 130°C el DCP dura más tiempo en la reacción, concordando con el dato de tiempo de vida media del DCP. Por lo cual se supone, que al aumentar la temperatura de reacción y al sobrepasar está, el límite del tiempo de vida media del DCP (véase tabla 1.3), se obtienen conversiones más altas en menos tiempo, ya que reacciona de una manera rápida. Así que una temperatura adecuada para el iniciador, ayudará a obtener mejores conversiones en el polímero, en este caso a los 130°C se alcanza la máxima conversión.

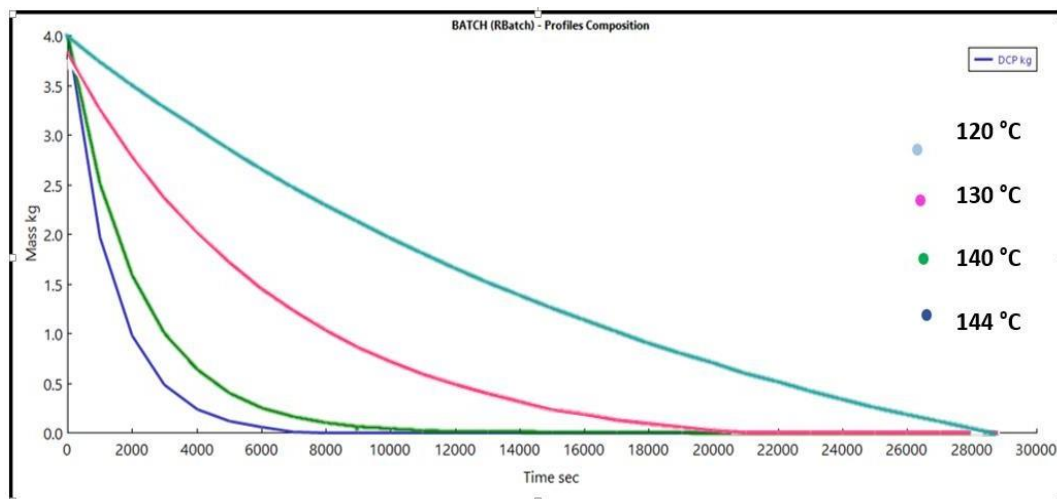


Figura 3.9 Consumo de DCP que se obtiene al aumentar la temperatura de reacción

3.3.2 Distribución de pesos moleculares variando la temperatura de reacción

El efecto de la temperatura en la distribución del PES es parecido al efecto de la concentración de iniciador, ya que al aumentar la temperatura de reacción, las distribuciones son más estrechas (véase figura 3.10).

Algo que destaca en estas distribuciones es que estas se van recorriendo a la izquierda conforme aumentamos la temperatura, por lo cual se entiende que los pesos MWN y MWW son más pequeños al incrementar la temperatura, indicando que pudiera ser que el iniciador se agote rápidamente. En cuanto al PDI, se disminuyeron los valores al aumentar la temperatura de reacción. El obtener menores valores en el PDI, nos indica que el polímero presenta pesos moleculares estables y esto se refleja en distribuciones de pesos moleculares angostas.

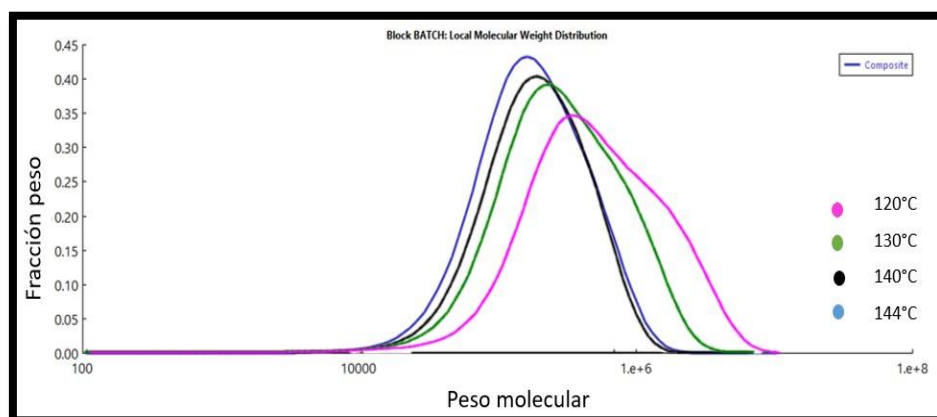


Figura 3.10 Distribución de pesos moleculares variando la temperatura de reacción de 120°C, 130°C, 140°C y 144°C. Concentración de iniciador de 0.05% DCP

3.3.3 PDI, MWN y MWW

El índice de polidispersidad presenta un efecto que se observa a los 140°C y 144°C, en donde este aumenta, sin embargo, los pesos moleculares MWN y MWW se mantienen con la misma tendencia de disminuir al aumentar la temperatura, es decir, se forman pesos moleculares similares al aumentar esta variable, por lo cual a temperaturas más altas, la reacción tiende a hacer distribuciones más estrechas, provocando más pesos moleculares iguales en el PES. Esto concuerda con el trabajo de Jaroslav Stejskal ^[38], que usó polianilina y observó que al disminuir la temperatura de polimerización, los pesos moleculares aumentaban, viendo también como la polianilina cambia de polvo a macroporoso a medida que aumenta el peso molecular. En la tabla 3.4 se aprecia el efecto producido en los pesos moleculares.

Tabla 3.4 PDI, MWN y MWW a distintas temperaturas de reacción

T (°C)	PDI	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)
120	3.76	225 828	849 812
130	2.92	171 281	501 093
140	2.46	128 632	316 673
144	2.35	110 728	260 772

3.3.4 Efecto de la conversión, DPM, PDI, MWN y MWW usando una rampa de temperatura

Se corrieron simulaciones usando una rampa de temperatura lineal en el reactor batch de 70°C hasta los 140°C y se observó que las conversiones del PES variaron mínimamente, de un 54% a un 55%, relativamente muy bajas comparadas con las conversiones que se obtuvieron al fijar una temperatura de reacción. En estas simulaciones no se hizo uso del pentano, por lo cual la única variable involucrada fue la cantidad de iniciador. En la tabla 3.5 se muestran los datos más importantes de la simulación. Se observó que los pesos moleculares disminuían conforme se aumentaba el porcentaje de DCP, sucediendo lo contrario en el PDI, ya que éste aumentó. En la reacción lo único que se hizo fue agregar un perfil de temperaturas en el simulador, esto en la carpeta del reactor. Las reacciones fueron las mismas, pero el tiempo de solución de la simulación varía notablemente, ya que repite los cálculos muchas veces más.

Tabla 3.5 Conversión, MWN, MWW y PDI usando una rampa lineal de temperatura de reacción

%DCP	Conversión	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)	PDI
0.05	54%	19520	81171	4.15
0.1	54%	18895	79257	4.19
0.2	54%	17784	76581	4.3
0.4	55%	15925	72038	4.52

Al correrse simulaciones dejando un porcentaje fijo de DCP en 0.04% y variando el porcentaje de pentano se notó una ligera diferencia en las distribuciones de pesos moleculares, tal como se muestra en la figura 3.11. Sin embargo las conversiones fueron más bajas del 45%. En la tabla 3.6 se observa cómo los pesos moleculares y PDI se aumentaron conforme el porcentaje de pentano incrementaba.

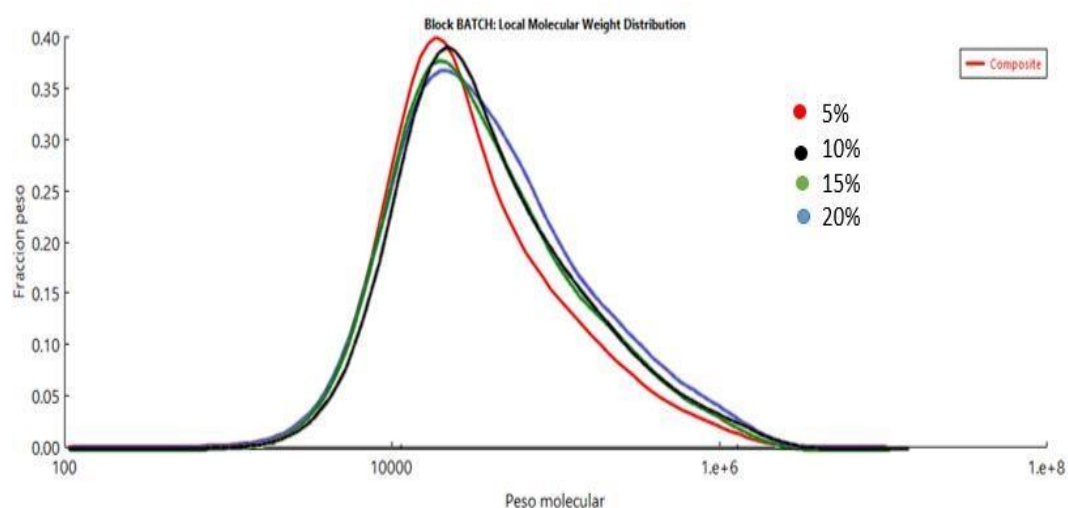


Figura 3.11 DPM variando el % de pentano y con una rampa de temperatura de 70-140°C

Tabla 3.6 MWN, MWW y PDI usando una rampa de temperatura de 70-140°C y variando el porcentaje de pentano

%DCP	% Pentano	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)	PDI
0.4	5	16959	80733	4.76
0.4	10	17483	89049	5.1
0.4	15	17646	95269	5.39
0.4	20	18246	107000	5.86

3.4 Efecto del pentano en la conversión, DPM, PDI, MWN y MWW

3.4.1 Conversión

La conversión alcanza su máximo valor cuando se adiciona un 5% de pentano en la alimentación (véase tabla 3.7). Estos valores son obtenidos a condiciones de temperatura e iniciador fijos de 120°C y 0.05% de DCP (según Lies de Keer). También se corrieron dos simulaciones más, una cuando se aumentaba la temperatura de reacción y otra donde se aumentaba la cantidad de DCP, en ambas variando el porcentaje de pentano. Las tablas 3.8 y 3.9 muestran los resultados obtenidos, en donde se puede observar que se obtienen conversiones más altas al variar la cantidad de iniciador, que cuando se aumenta la temperatura de reacción.

Tabla 3.7 Conversión del PES a distintas concentraciones de pentano. T= 120°C y 0.05% de DCP

%Pentano	Conversión
0%	99.42%
5%	100%
10%	99.97%
15%	98.83%
20%	96%

Tabla 3.8 Conversión del PES a distintas concentraciones de pentano. T= 130°C y 0.05% de DCP

%Pentano	Conversión
0%	99.99%
5%	100.00%
10%	99.98%
15%	99.25%

Tabla 3.9 Conversión del PES a distintas concentraciones de pentano. T= 120°C y 0.4% de DCP

%Pentano	Conversión
0%	99.49%
5%	100.00%
10%	100.00%
15%	100.00%
20%	100.00%

La correcta relación entre éstas tres variables, cantidad de iniciador, temperatura de reacción y porcentaje de pentano, depende del tipo de polímero que se desea obtener y

que el cliente requiera. En esta investigación solo se aprecia el efecto que se tiene al combinar estas variables entre sí.

3.4.2 Efecto en la distribución de pesos moleculares

A medida que se aumenta el porcentaje de pentano en la polimerización del PES, las distribuciones se comportan igual que cuando se aumenta la cantidad de iniciador y la temperatura de reacción, ya que las DPM tienden a hacerse más estrechas a medida que el porcentaje de pentano es incrementado (véase figura 3.12).

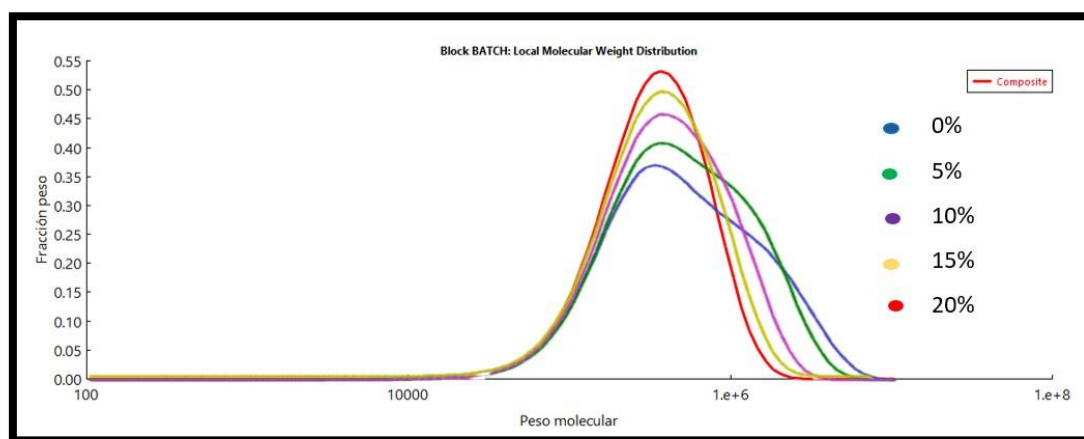


Figura 3.12 Distribuciones variando el porcentaje de pentano

Debido a la facilidad que provee el simulador para variar diferentes variables al mismo tiempo, se aumentó la temperatura y la cantidad de iniciador, variando el porcentaje de pentano. En la figura 3.7 se muestran las DPM, en donde se fijó la cantidad de iniciador en 0.05% DCP y se aumentó la temperatura a 130°C. Se observó cómo las DPM se hicieron más estrechas en comparación de las DPM mostradas en la figura 3.13.

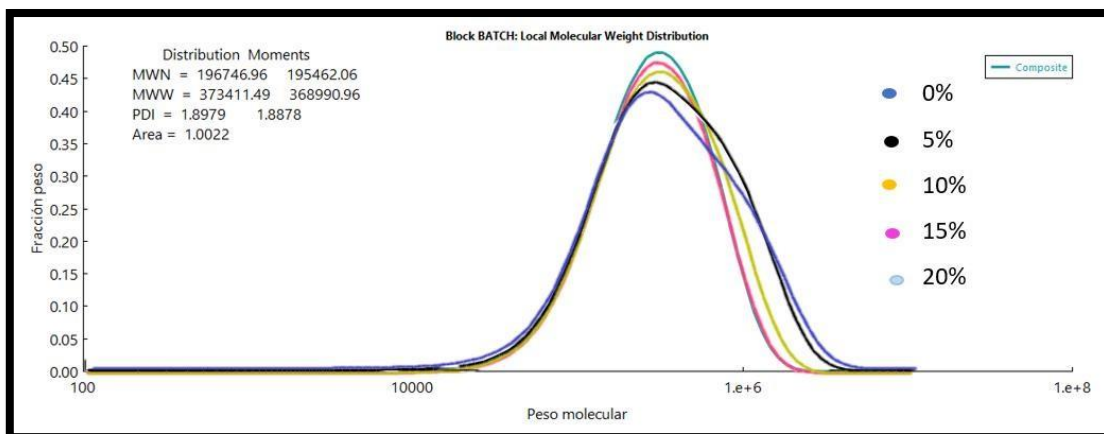


Figura 3.13 Distribuciones variando el porcentaje de pentano. T= 130°C y 0.05%DCP

En la figura 3.14 se observan las DPM en donde se fijó la temperatura en 120°C y el DCP se aumentó a 0.4%. Se observa que las DPM son casi idénticas.

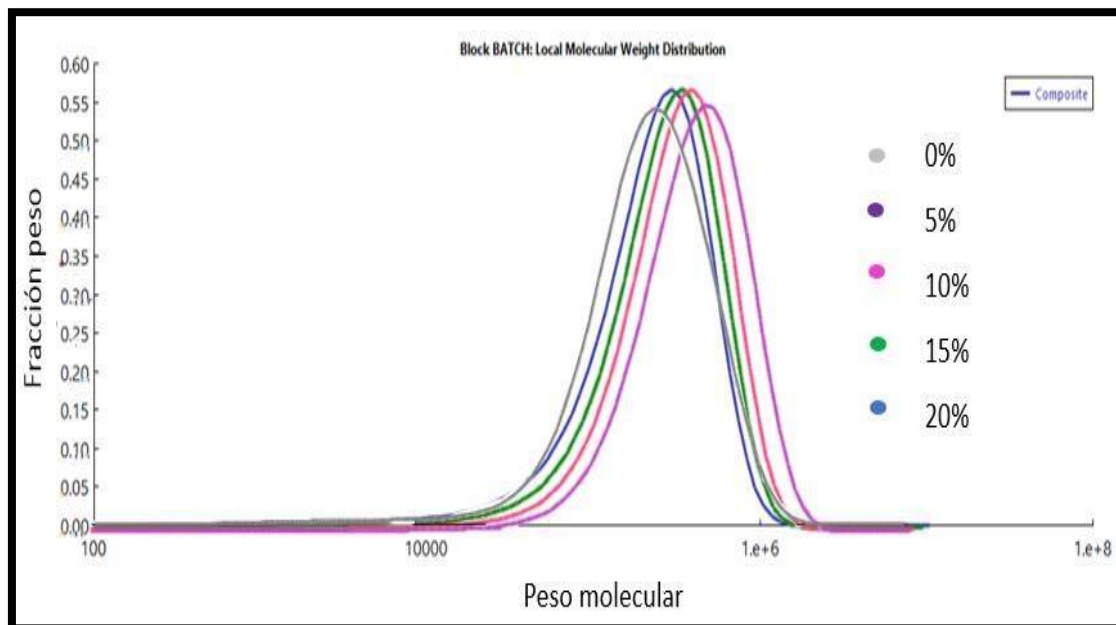


Figura 3.14 Distribuciones variando el porcentaje de pentano. T= 120°C y 0.4%DCP

3.4.3 PDI, MWN y MWW

En la tabla 3.10 se observa como el peso molecular y los PDI disminuyen a medida que se incrementa el porcentaje de pentano en la reacción (se dejan fijas la temperatura de reacción y la cantidad de DCP). Stafford ^[39] quien trabajo en la expansión del poliestireno usando dióxido de carbono supercrítico como agente de expansión, observo que el proceso de formación de la perla no afecta los pesos moleculares y la polidispersidad de una manera significativa, pero menciona que la presencia de un componente de bajo peso molecular, influye grandemente en la estructura final de la perla.

En las tablas 3.11 y 3.12 se observa que aumentan los pesos moleculares y PDI al aumentar el porcentaje de pentano, pero hay un límite entre el 10% y 15% donde se alcanzan los pesos moleculares y PDI máximos y a partir de esos puntos estos empiezan a disminuir.

En la combinación entre la cantidad de iniciador, temperatura de reacción y el porcentaje de pentano, la cantidad de iniciador juega un papel clave y es la variable que más afecta la polimerización del PES, ya que se obtienen conversiones más altas y distribuciones

estrechas al modificar esta variable, dando pie a un polímero con mejores propiedades para el moldeo.

Tabla 3.10 PDI, MWN y MWW a distintas concentraciones de pentano. T= 120°C y 0.05% de DCP

%Pentano	PDI	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)
0%	3.76	225 828	849 812
5%	2.9	288 784	771 368
10%	2.22	255 487	568 582
15%	1.9	250 015	476 693
20%	1.78	241 538	430 432

Tabla 3.11 PDI, MWN y MWW a distintas concentraciones de pentano. T= 130°C y 0.05% de DCP

%Pentano	PDI	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)
0%	2.92	171 281	501 093
5%	2.58	198 171	511 447
10%	2.12	197 296	419 428
15%	1.92	197 453	380 248
20%	1.89	196 746	373 411

Tabla 3.12 PDI, MWN y MWW a distintas concentraciones de pentano. T= 120°C y 0.4% de DCP

%Pentano	PDI	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)
0%	3.32	90 762	302 032
5%	2	93 226	334 436
10%	2.05	107 551	220 875
15%	2.02	88 162	178 611
20%	1.58	75 789	120 050

3.5 Distribuciones de pesos moleculares usando DCP y BPO como iniciadores

Se usó de una rampa de temperaturas, ya que el DCP y BPO presentan distintos tiempos de vida media (sección 1.4). En esta simulación se usó 0.2% m de DCP y 0.01% m de BPO.

Al correrse varias simulaciones se percató que al usar cantidades iguales de DCP y BPO el modelo presentaba inconsistencias, por tal motivo fue que se llegó a esos porcentajes

de iniciadores antes mencionados. En la figura 3.15 se observa como el BPO se consume primero, mientras que el DCP hace su aparición una vez el BPO se va agotando. Esto puede ser útil para obtener distribuciones de pesos moleculares más estables es decir, obtener más MWN y MWW similares.

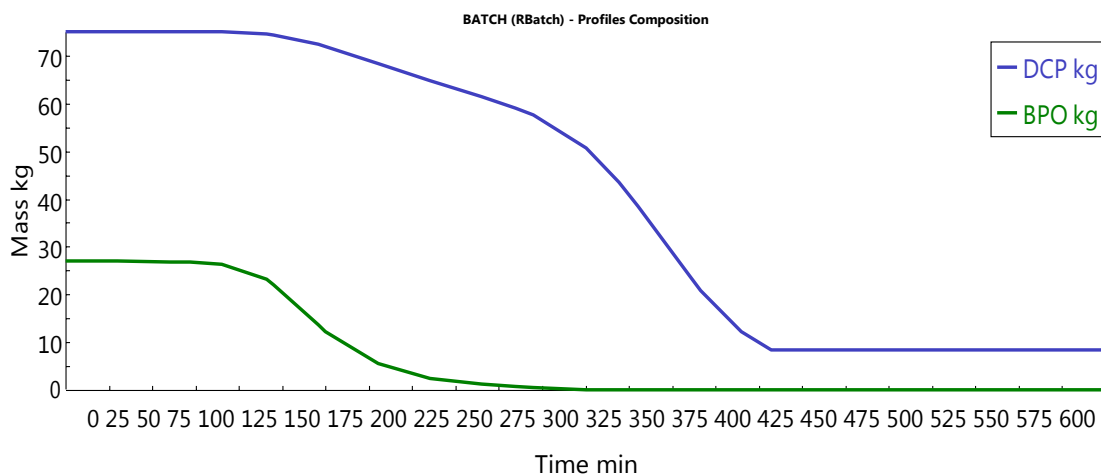


Figura 3.15 Consumo de DCP y BPO

En las figuras 3.16, 3.17 y 3.18 se muestran las DPM usando BPO, DCP y la combinación de ambos, respectivamente. Se obtuvieron PDI de 2.38 usando solo BPO, y de 2.48 usando solo DCP. Con el uso de los dos se obtuvo un PDI de 2.03, lo que confirma el hecho mencionado anteriormente, que los pesos moleculares son más estables, es decir, del mismo tipo al usar ambos iniciadores.

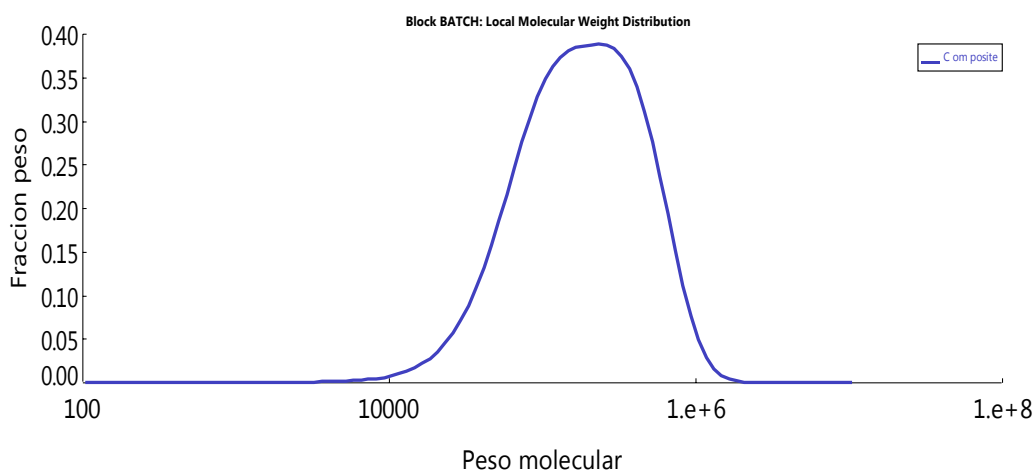


Figura 3.16 Distribución de pesos moleculares usando BPO

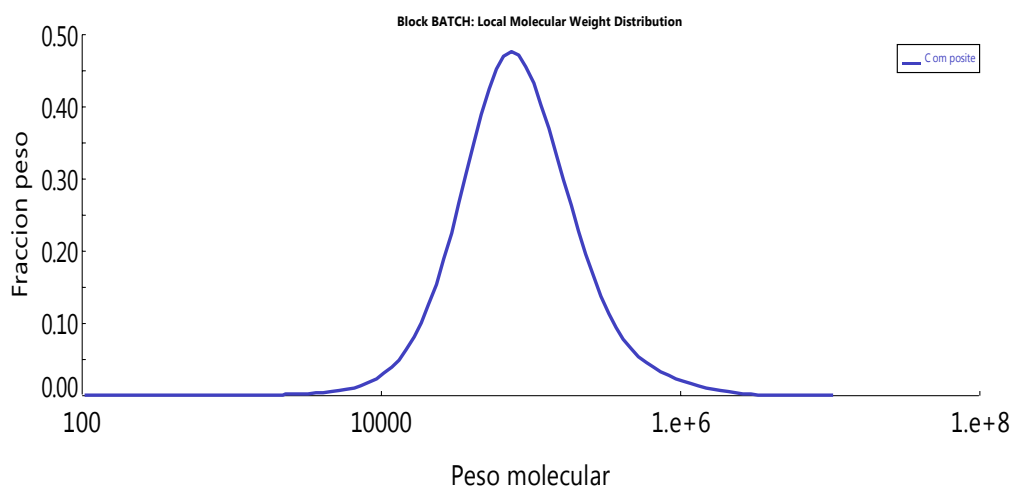


Figura 3.17 Distribución de pesos moleculares usando DCP

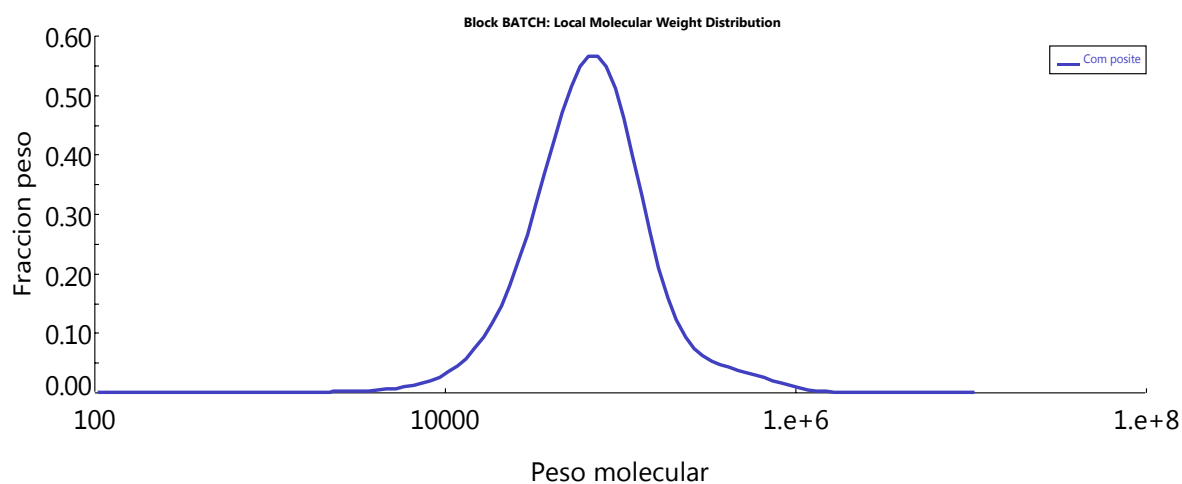


Figura 3.18 Distribución de pesos moleculares usando DCP y BPO

3.6 Distribución de pesos moleculares variando el tiempo de reacción

La distribución de peso molecular depende de las características para las cuales se usara el PES. En este apartado se observó cómo afectaba el tiempo de reacción en las conversiones e índices de polidispersidad. En el escrito de Lies de Keer se fija un tiempo de reacción de 8 hrs, sin embargo en este estudio se variaron los tiempos desde 1 hr a 8hrs para observar su influencia en las conversiones y PDI.

Se observó que en un tiempo de tres hrs se alcanza una conversión total y un PDI similar al que se da usando 8 horas, esto usando 0.05% de iniciador y 5% de pentano, véase tabla

3.13. En la tabla 3.14 se aumentó el porcentaje de pentano al 20% y se dejó el 0.05% de iniciador, observándose como la conversión aumentó hasta llegar a una máxima conversión del 96%, sin embargo, el PDI se quedó fijo en 1.79 a partir de las 4 hrs, viéndose pesos moleculares muy similares a partir de este punto. En la tabla 3.15 se observa el efecto producido al aumentar el iniciador (con un 5% de pentano), ya que se necesitó dos horas para alcanzar casi una conversión total, sin embargo, el PDI necesitó más tiempo para llegar a su máximo valor, que fue de 2.

En este estudio también se encontró, que al aumentar la cantidad de iniciador y el porcentaje de pentano a sus máximos valores de 0.4 % y 20% respectivamente, se obtenían pesos moleculares y PDI muy similares desde la primera hora, pero con una conversión que necesitaba de 8 hrs para alcanzar el 100% (véase tabla 3.16).

Tabla 3.13 Conversión y PDI variando el tiempo de reacción, DCP de 0.05% y 5% de pentano

Tiempo hr	Iniciador	Pentano	Conversion	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)	PDI
1	0.05%	5%	70	309378	651850	2.1
2			96	442990	1060429	3.75
3			100	375769	1064299	2.83
8			100	288784	771368	2.9

Tabla 3.14 Conversión y PDI variando el tiempo de reacción, DCP de 0.05% y 20% de pentano

Tiempo hr	Iniciador	Pentano	Conversion	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)	PDI
1	0.05%	20%	41	170 901	270 337	1.58
2			61	338 004	200 714	1.68
3			73	219 813	387 025	1.76
4			87	231 579	415 782	1.79
5			88	238 361	429 367	1.79
6			91	241 515	433 431	1.79
7			94	242 450	433 280	1.79
8			96	241 538	430 432	1.78

Tabla 3.15 Conversión y PDI variando el tiempo de reacción, DCP de 0.4% y 5% de pentano

Tiempo hr	Iniciador	Pentano	Conversion	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)	PDI
1	0.40%	5%	64.11	167435	268 646	1.6
2			97	176 868	286 059	1.61
3			99.99	149 863	281 690	1.87
4			100	149 722	281 002	1.87
8			100	93 226	334 436	2

Tabla 3.16 Conversión y PDI variando el tiempo de reacción, DCP de 0.4% y 20% de pentano

Tiempo hr	Iniciador	Pentano	Conversion	MWN (kg/kmol)	MWW (kg/kmol)	PDI
1	0.40%	20%	36	86346	130827	1.51
2			55	86994	131730	1.51
3			68	86228	130594	1.51
4			77	84524	128359	1.51
5			84	82409	125889	1.52
6			90	80107	123564	1.54
7			92	77872	121606	1.56
8			100	75789	120050	1.58

En el trabajo de Lies de Keer, se usó la presión atmosférica, al igual que en las simulaciones de este trabajo, sin embargo, se corrió una simulación de prueba usando una presión de 20 atm, dejando el 0.4% de iniciador, 20% de pentano y 120°C de temperatura de reacción, y se observó que el PDI aumento de 1.58 a 2.32. Esto se entiende ya que el pentano es un agente de expansión, el cual permite a las perlas de poliestireno incrementar su tamaño hasta 50 veces su tamaño original. Esto se da usando de altas presiones, para forzar al pentano a entrar a las perlas de poliestireno. En la figura 3.19 se muestra un esquema de como el pentano, por el efecto de altas presiones, se introduce en una perla de poliestireno, dando así como resultado las perlas de poliestireno expandido.

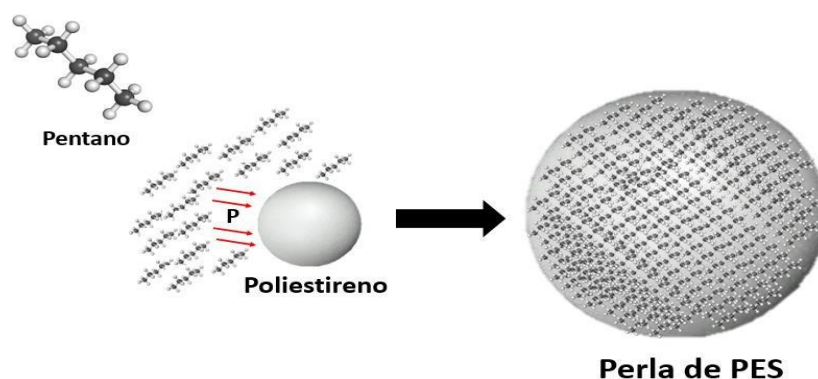


Figura 3.19 Formación de perlas de PES

Capítulo IV. “Conclusiones”

La cantidad de iniciador es una variable que influye directamente en las distribuciones de pesos moleculares del PES y conversiones, ya que al aumentar por mínima que sea la cantidad de DCP, se obtienen distribuciones más estrechas y conversiones más altas. Aunque al aumentarse la cantidad de iniciador el tiempo de reacción no se puede acortar, ya que necesita más tiempo para consumirse.

La temperatura de reacción al igual que la cantidad de iniciador, es una variable que influye directamente en las distribuciones de pesos moleculares del PES ya que al aumentar esta variable se obtienen distribuciones más estrechas, que favorecen a que el polímero tenga mejores propiedades para el moldeo y esta es la propiedad de más importancia en este polímero. También se obtienen conversiones más altas al aumentar la temperatura, mientras que el tiempo de reacción es menor ya que se consume el iniciador o iniciadores rápidamente. En los pesos moleculares se observa como estos son bajos al aumentar la temperatura. Cuando se usó una rampa de temperatura se obtuvieron PDI más altos y conversiones bajas.

El porcentaje de pentano en la alimentación, es una de las tres principales variables que afectan directamente en las distribuciones de pesos moleculares del PES, ya que al aumentar estas variables se obtienen distribuciones más estrechas, incluso usando cantidades de iniciador pequeñas. Se obtuvieron resultados parecidos a las simulaciones variando la cantidad de iniciador, al solo incrementar el porcentaje de pentano. En este estudio no se analizó el tamaño de partícula, pero si se entiende que usando el pentano se obtienen características diferentes que cuando no se usa. El aumento de conversiones es un efecto que también se observó al aumentar el porcentaje de pentano.

El tiempo de reacción también puede disminuirse a 4 horas, sin embargo con este tiempo no se alcanzan las conversiones más altas, además las distribuciones de pesos moleculares no son del todo iguales, esto se puede ver en los PDI arrojados en estas simulaciones.

El uso de DCP y BPO como iniciadores permitió observar la forma en que actúan en la reacción de polimerización, ya que al consumirse el BPO (tiene menos tiempo de vida media), se observa como el DCP empieza a entrar en acción en la reacción. Esto permite pesos moleculares más controlados.

Los datos obtenidos mediante la simulación y los datos obtenidos en la investigación experimental de Lies de Keer presentan las mismas similitudes, ya que las distribuciones de pesos moleculares al variar la temperatura de reacción, cantidad de iniciador y porcentaje de pentano son idénticas en ambos trabajos. Esto representa un gran paso en la investigación, ya que se puede hacer uso de Aspen Polymers y obtener datos muy parecidos a los que existen en planta, en este caso a datos experimentales de un investigador de BASF, empresa que se dedica a la producción de PES.

Referencias Bibliográficas

- [1] A. E. Hamielec, J. W. Hodgins, K. Tebbens, "Polymer reactors and molecular weight distribution: Part II. Free radical polymerization in a batch reactor", *AIChE J.* 1967, 13, 1087
- [2] W. A. Pryor, L.D. Lasswell, "Diels-Alder and 1,4-Diradical Intermediates in the Spontaneous Polymerization of Vinyl Monomers", in: *Advances in Free Radical Chemistry*, Vol.5, G. H. Williams, Ed., Elek Science, London 1970, p. 27
- [3] W. A. Pryor, J. H. Coco, "Computer simulation of the polymerization of styrene. The mechanism of thermal initiation and the importance of primary radical termination", *Macromolecules* 1970, 3, 500
- [4] Villalobos MA, Hamielec AE, Wood PE. "Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of monofunctional and bifunctional initiation", *J. Appl. Polym. Sci.* 1993; 50(2):327-343
- [5] N.Tefera, G.Weickert, K.R.Westerterp, "Cinética de la polimerización en suspensión por radicales libres de estireno a altas conversiones", *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 1663
- [6] Machado R.A. F., Pinto J.C., Araújo P.H.H. y A. Bolzan., "Mathematical modeling of polystyrene particle size distribution produced by suspension polymerization", *Braz. J. Chem. Eng.* vol.17 n.4-7 São Paulo Dec. (2000)
- [7] Xia Ru, Zhang Yu-Chuan, YI You-min, Yang Ying-hai, YIN Shou-chun, Wang Ga, Dong Liang-wei, "The Influence of Suspension Polymerization Conditions on the Diameter of Polymer Spherical Beads and Its Properties ", Department of Chemistry and Physics of Anhui University, China, 2001
- [8] Kotoulas C, Krallis A, Pladis P, Kiparissides C. "A comprehensive kinetic model for the combined chemical and thermal polymerization of styrene up to high conversions", *Macromol. Chem. Phys.* 2003; 204(10):1305-1314
- [9] Xue Feng, Takeda Daisuke, Kimura Takao, Minabe Masahiro, "Effect of organic peroxides on the thermal decomposition of expanded polystyrene with the addition of a-methylstyrene", *Polymer degradation and stability*, (2004), 83 (3), 461-466
- [10] Erol Erbay, Tülin Bilgic, Metin Karali y Ö. Tunc Savasci, "Polystyrene Suspension

Polymerization: The Effect of Polymerization Parameters on Particle Size and Distribution”, Polym.-Plast. Technol. Eng., (1992), Pag. 589-605

[11] Zhang Jian-li, Chi Chang-long, Journal of Henan Institute of Engineering (Natural Science Edition), “The Control of Particle Size of Styrene Suspension Polymerization”, 2008

[12] Liang Bo, Han Feng-lan, Yang Peng-yuan, “Effect of dispersant on polystyrene preparation using suspension polymerization and morphology analysis”, College of Materials Science and Engineering, North University for Nationalities, Yinchuan, China, 2010

[13] Brooks Brian W., “Suspension polymerization processes”, Department of Chemical Engineering, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, LE 11 3TU, UK, 2010, pags. 1-14

[14] Osorio Gutiérrez Julia Elvira, “Simulación en Aspen-Plus de proceso de producción de estireno-acrilonitrilo”, Ingeniería química, Universidad Veracruzana (2014), 66 págs.

[15] Lies De Keer, Paul H.M. Van Steenberge, Marie-Françoise Reyniers, Klaus-Dieter Hungenberg, Libor Seda, Dagmar R. D’hooge, Guy B. Marin, “A complete understanding of the reaction kinetics for the industrial production process of expandable polystyrene”, AIChE Journal 2016, 74

[16] George Odian, “Principles of Polymerization” Cuarta edición, Editorial John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2004

[17] Billmeyer Jr Fred. W., “Ciencia de los polímeros” 2º Edición en español, Editorial Reverté S.A. Encarnación Barcelona, 1978

[18] Brazel Christopher, Rosen Stephen, “Fundamental principles of polymeric materials” tercera edición, Editorial John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012

[19] Carragher Charles, “Introduction to polymer chemistry” cuarta edición, Editorial Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway NW, 2017

- [20] Recuperado en línea el 30 de julio del 2017:
<http://poliestirenos.com/d/polystyrene-poliestireno/index.php>
- [21] Ortiz Chávez Héctor Arturo, “Estudio de la interacción entre el proceso de extrusión y el EPS”, Ingeniero Mecánico, Universidad Nacional Autónoma De México, 2014, 46 págs
- [22] Recuperado en línea el 20 de Agosto del 2018:
<http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/organica/directorio/jaime/Polimeros.pdf>
- [23] Recuperado en línea el 10 de enero de 2017:
<https://polymerchemistry.akzonobel.com>
- [24] Young R.J., Lovell P.A., “Introduction to Polymers” segunda edición, Editorial Springer-Science+Business Media, Manchester, 1991
- [25] Kalfas G., "Suspension Polymerization Processes. Experiments and Modelling," Tesis preliminar, Universidad de Wisconsin-Madison, 1993
- [26] Yuan H. G., Kalfas G. & Ray W. H., “Suspension Polymerization”, Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 31:2-3, 1991, págs. 215-299
- [27] Hatate Y., Kurokawa Y., Hamada H., A. Karl, and F. Nakashio, J. Chem. Eng. Jpn. 18, 293-302 (1985).
- [28] Patel S. V., Pandya S. B., and Dabka S. P., Indian Chem. Eng., 29, 20-26 (1987).
- [29] Varobeva N. I. et al., Study of Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of Different Stabilizers, SPSTR 1029 KhP-D82, 1982 (in Russian).
- [30] Mendez J. G. and Carbjal D. A., Rev. Inst. Mex. Pet., 15, 34- 46 (1983)
- [31] Cutter L. A. y Drexler T. D., "Simulación de la Cinética de Polimerización de Estireno, Aplicación Informática en Ciencia Aplicada de Polímeros", ACS Symp. Ser. 197 (T. Provder, ed.) (1982)

[32] Plastics Europe: Poliestireno Expandido. Recuperado en línea el 18 de mayo de 2017: <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/expanded-polystyrene.aspx>

[33] Simuladores de procesos, EcuRed. Recuperado en línea el 21 de mayo de 2017, de: https://www.ecured.cu/Simuladores_de_Procesos

[34] Kamal I.M. Al-Malah, “Aspen Plus: Chemical engineering applications”, Editorial John Wiley & Sons, Emiratos Arabes Unidos, 2017

[35] Aspen Plus Polymer, “User guide Vol.1”, Aspen Technology Inc., October 2006, 558 págs

[36] Friis N., Hamielec A.E., “Gel-Effect in Emulsion Polymerization of Vinyl Monomers”, ACS Symposium Series, Vol. 24, 82–91, 1976

[37] López Serrano Francisco y Mendizába Eduardo, “Introducción a la ciencia de los polímeros”, 1º Edición, Editorial ECUCEI, México, 2015

[38] Stejskal, J., Riede, A., Hlavatá, D., Prokeš, J., Helmstedt, M., & Holler, P. “The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline”, Synthetic Metals Vol. 96, 55-61, 1988

[39] Stafford, C. M., Russell, T. P., & McCarthy, T. J., “Expansion of Polystyrene Using Supercritical Carbon Dioxide: Effects of Molecular Weight, Polydispersity, and Low Molecular Weight Components”, Macromolecules, Vol. 32, 7610-7616, 1999

Apéndice A

Reacciones propuestas por Lies de Keer et. al., con los valores de energías de activación y factores de frecuencia de la polimerización del PS.

Reacción	Ecuación de reacción	A (seg ⁻¹)	Ea (KJ/mol)
Iniciación química	$f_{chem} k_{dis} DCP \rightarrow 2R_{01}$	9.24×10^{15}	1.53×10^5
Iniciación térmica	$2M \xrightleftharpoons[k_{dr}]{k_d} D$ $D \xrightarrow{k_{thi}} 2M$ $D + M \rightarrow R_{02} + R_{03}$	4.21×10^8 6.58×10^3 1.63×10^6	1.26×10^5 7.20×10^4 9.99×10^4
Iniciación de cadena	$R_{01} + M \xrightarrow{k_{pi1}} R_1$ $R_{02} + M \xrightarrow{k_{pi2}} R_1$ $R_{03} + M \xrightarrow{k_{pi3}} R_1$ $R_{04} + M \xrightarrow{k_{pi4}} R_1$	3.44×10^3 3.44×10^3 3.44×10^3 3.44×10^3	3.91×10^3 3.91×10^3 3.91×10^3 3.91×10^3
Propagación	$R_i + M \xrightarrow{k_p} R_{i+1}$	4.27×10^7	3.25×10^4
Terminación: recombinación	$R_i + R_j \xrightarrow{k_{tc,app}^{ij}} P_{i+j}$	1.47×10^{10}	1.40×10^4
Transferencia De cadena: Monómero Dímero Polímero	$R_i + M \xrightarrow{k_{trm}} P_i + R_{04}$ $R_i + D \xrightarrow{k_{trd}} P_i + R_{03}$ $R_i + P_j \xrightarrow{j k_{trp,app}} P_i + MCR_j$ $R_{0n} + P_j \xrightarrow{j k_{trp,app}} P_{0n} + MCR_j \quad k$	6.05×10^{15} 1.59×10^9 1.19×10^2 1.19×10^2	1.27×10^5 3.19×10^4 4.46×10^4 4.46×10^4
B-Cisión	$MCR_i \xrightarrow{k_B} R_j + P_{i-j}$	1×10^9	8.37×10^4