

Polimerización en Emulsión del Estireno. II. Estudio de Simulación que Interpreta el Comportamiento de Dos Agentes de Transferencia

E. R. HENQUÍN^(1,2), L.M. GUGLIOTTA^(1,2), J.R. VEGA⁽¹⁾, D.A. ESTENOZ⁽¹⁾ y G.R. MEIRA^(1,2)

⁽¹⁾ INTEC (UNIV. NACIONAL DEL LITORAL - CONICET)
GÜEMES 3450 - (3000) SANTA FE - ARGENTINA
e-mail: lgug@polime.unl.edu.ar

⁽²⁾ CÁTEDRA DE POLÍMEROS Y REACTORES DE POLIMERIZACIÓN, FAC. DE ING. QCA. (UNIV. NAC. DEL LITORAL)
SANTIAGO DEL ESTERO 2829 - (3000) SANTA FE, ARGENTINA

Introducción

Debido a la compartimentalización de los radicales libres en las polimerizaciones en emulsión, el látex final obtenido presenta pesos moleculares muy altos, a menos que se incorporen agentes de transferencia de cadena o modificadores en la receta de reacción. Cuando estos se adicionan, la transferencia al modificador es la reacción controlante de la distribución de pesos moleculares (DPM), y el látex instantáneamente producido presenta una distribución de Schulz-Flory.

A nivel industrial, los modificadores más utilizados son el *tert*-dodecil mercaptano (X_{12}) y el CCl_4 , aunque el uso de este último se ha visto reducido en los últimos años por razones ligadas al cuidado del medio ambiente. A nivel académico, en cambio, el CCl_4 es el modificador más utilizado para el control de la DPM (Canu *et al.*, 1994; Echevarría *et al.*, 1998). En menor medida, se ha usado el CBr_4 , el *tert*-nonil mercaptano (X_9), el *n*-butil mercaptano (X_4), etc. (Song y Poehlein, 1990; Harelle *et al.*, 1994; Salazar *et al.*, 1998; Vicente *et al.*, 1999).

Las características más importantes de un modificador (X) son su reactividad (C_X) definida como la relación entre la constante de velocidad de transferencia al X (k_{TX}) y la constante de velocidad de propagación (k_p); y su solubilidad en agua. A mayor valor de C_X , el modificador será más reactivo y en principio más apto para el control de la DPM. A menor solubilidad en agua, los radicales generados en las reacciones de transferencia se desorberán menos y tendrán menos influencia en la cinética de la polimerización. Los X de cadena larga (X_9 , X_{12}) son muy poco solubles y no tienen influencia sobre la conversión, pero presentan problemas de resistencia a la transferencia de materia desde las gotas de monómero hacia las partículas. Los X de cadena corta (X_4 , CCl_4 o CBr_4) son más solubles que los anteriores, se desorben más fácilmente reduciendo la velocidad de polimerización, y no presentan mayores dificultades que el monómero para la transferencia de materia hacia el sitio de la reacción.

En este trabajo, se compara por simulación el comportamiento del X_9 con el del CCl_4 en la polimerización en emulsión del estireno (St) llevada a cabo en condiciones discontinuas y semicontinuas. Se utiliza un modelo matemático del proceso ajustado a datos experimentales de la literatura; y se analizan estrategias semicontinuas con agregado de St y/o X a lo largo de la reacción para el control de la DPM.

Modelado Matemático y Simulación

El modelo utilizado es básicamente el presentado en Salazar *et al.* (1998) con la siguiente simplificación: se asume que la nucleación es instantánea, y que el número de partículas N_p permanece constante a lo largo de la reacción. El modelo predice los datos experimentales de las conversiones fraccional y total del monómero (x_f y x), del diámetro medio de partícula (d_p), de los pesos moleculares medios en número y en peso (M_n y M_w) y del consumo de modificador. Con el objeto de validar el modelo y ajustarlo a datos experimentales recientes (Salazar *et al.* 1998; y Echevarría *et al.* 1998), se consideró la polimerización en emulsión del St bajo condiciones de operación discontinuas y semicontinuas a distintas temperaturas y con distintos modificadores (X_9 , X_{12} ; y CCl_4).

En la Tabla 1, se presentan las condiciones de reacción y recetas utilizadas por Echevarría *et al.* (1998) (Serie 1) y por Salazar *et al.* (1998) (Serie 2) en sus experimentos discontinuos; y en la Fig. 1 se comparan los datos experimentales con los de simulación para la Serie 1. Para la simulación numérica, se adoptaron los parámetros reportados en las referencias antedichas. En el caso del CCl_4 , se ajustó el parámetro de resistencia a la transferencia de materia del radical primario de X desde las partículas de polímero a la fase acuosa. Este parámetro determina la velocidad de desorción, resultando igual a 6×10^{-8} dm²/min. En todos los casos, el modelo predijo adecuadamente los resultados experimentales. A diferencia de lo que ocurre con el X_9 , el CCl_4 produce una disminución en la velocidad de polimerización. Por otra parte, el consumo de CCl_4 en ningún caso supera el 4%.

CCl_4 vs. X_9 para el Control de la DPM

En base al modelo matemático, se analizaron estrategias de adición de St y/o X con el objetivo de uniformizar la DPM a lo largo de la reacción.

Estrategia de inanición total: Es la política más simple para el control de la DPM. La misma consiste en operar el reactor en forma semicontinua con un caudal de la mezcla St/ X lo suficientemente bajo como para que no se produzca acumulación de dichos reactivos y su relación de concentraciones $[S]_p/[X]_p$ se mantenga constante durante la polimerización. Con esta política, los tiempos de reacción (t_r) son varias veces superiores a los de la operación discontinua (t_d). Cuando se utiliza un X con $C_X \geq 1$, entonces la condición de inanición se alcanza con

alimentaciones de St relativamente lentas, con el consecuente incremento de t_r . Para el caso del X_9 ($C_X=1.95$), la inanición total se consigue para $t_r > 4 t_d$. En cambio, cuando $C_X < 1$, la condición de inanición se logra con caudales reducidos de X, y a costa de un aumento en t_r . Para el CCl_4 ($C_X=0.0098$) se observa que la inanición total se consigue para $t_r > 50 t_d$.

TABLA 1: CONDICIONES Y RECETAS UTILIZADA S

| | Serie 1 | Serie 2 |
|------------------------------|----------|---------|
| Temp. de reacción (T) | 60°C | 70°C |
| Estireno (St) | 600.0 g | 130.0 g |
| Agua | 1200.0 g | 515.0 g |
| Emulsificante (SLS) | 12.0 g | 2.60 g |
| Iniciador (KPS) | 1.0 g | 0.24 g |
| Buffer (NaHCO ₃) | 1.0 g | 0.20 g |
| CCl ₄ | (*) | - |
| Mercaptano X ₉ | - | 1.30 g |

(*) 4 reacciones diferentes con 0, 1, 2 y 5 % respecto al St.

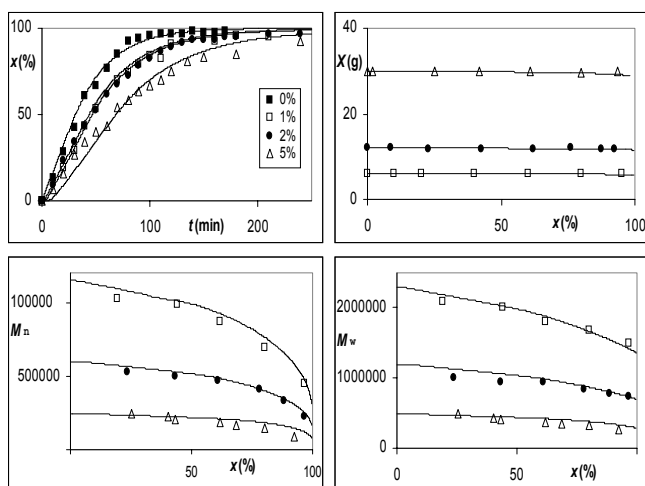


Figura 1. Polimerización Discontinua del St (Serie 1) con $X = CCl_4$.

Estrategias de “tiempo mínimo” En ellas se procura reducir el tiempo de reacción respecto de la operación de inanición total, maximizando la velocidad de polimerización y, en ciertos casos, con la restricción de ausencia de gotas de monómero en el reactor. Cuando se trata de un X con $C_X \geq 1$ (por ej. el X_9), entonces es posible controlar la DPM cargando inicialmente todo el St y parte del X, y alimentando el resto del X con un caudal tal que permita producir la DPM instantánea deseada. La carga inicial de X y su caudal pueden calcularse en base al modelo, resultando $t_r = t_d$. En cambio, cuando se trata de un X con $C_X < 1$ (por ej. el CCl_4), entonces es necesario cargar inicialmente una pequeña fracción de St y X (para obtener el peso molecular inicial deseado), y luego agregar ambos reactivos a lo largo de la reacción, con caudales dados por las siguientes expresiones:

$$F_{S_{k+1}} = V_{pk} \frac{[S]_{pk}^d - [S]_{pk}}{\Delta t} + [S]_{pk}^d \frac{V_{pk} - V_{pk-1}}{\Delta t} + k_p [S]_{pk}^d \frac{\bar{n} N_p}{N_A} \quad (1)$$

$$F_{X_{k+1}} = V_{pk} \frac{[X]_p^0 - [X]_{pk}}{\Delta t} + [X]_p^0 \frac{V_{pk} - V_{pk-1}}{\Delta t} + k_{fX} [X]_p^0 \frac{\bar{n} N_p}{N_A} \quad (2)$$

$$[S]_{pk}^d = \frac{k_{fX} [X]_{pk}}{k_p M_S / M_n^d - k_{fS}} \quad (3)$$

donde $F_{j_{k+1}}$ es el caudal de j ($j=S, X$) al tiempo $(k+1)\Delta t$;

$[j]_{pk}$ es la concentración de j en las partículas; V_{pk} es el volumen de la fase polímero; $[X]_p^0$ y $[S]_{pk}^d$ son las concentraciones inicial de X, y de St requerida para obtener un peso molecular medio en número instantáneo igual a M_n^d . La ecn. (1) asegura ausencia de fase gotas, adicionándose St hasta alcanzar el valor máximo dado por el contenido en sólidos requerido en el producto final. La ecn. (2) se obtuvo con la condición de que $[X]_p = [X]_p^0$, adicionándose X durante un tiempo t_x que se ajusta para obtener el producto final deseado.

A manera de ejemplo, si se desea obtener PSt de $M_n^d=100000$ uniforme a lo largo de la reacción utilizando las condiciones de la Tabla 1 en un tiempo mínimo, resulta: a) para $X=CCl_4$, carga inicial de St=5 g, y de $X=0.57$ g; y los perfiles de St y X de la Fig. 2a, resultando un producto final con $x=95\%$, una conversión de modificador $x_X=10\%$ en un $t_r=300$ min; b) para $X=X_9$, se carga todo el St, la carga inicial de $X=0.09$ g y el perfil de X se presenta en la Fig. 2b, resultando $x=100\%$, $x_X=100\%$ en un $t_r = t_d=75$ min.

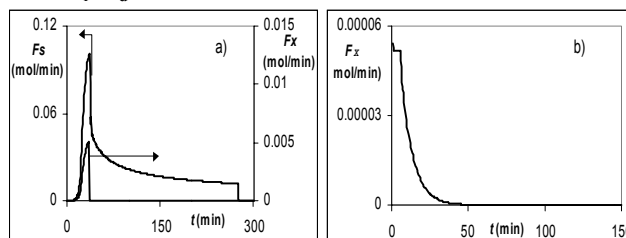


Figura 2. Caudales de St y X requeridos para obtener un $M_n^d=100000$; a) $X = CCl_4$, b) $X = X_9$.

Conclusiones

Los modificadores X_9 y CCl_4 presentan un comportamiento muy distinto en la polimerización en emulsión del St. La adición de X_9 genera radicales que no se desorben más fácilmente que los radicales estirilo y en consecuencia no varían la cinética de la polimerización. Lo contrario ocurre con el CCl_4 . Además, el X_9 es más reactivo que el CCl_4 y por ello permite controlar la DPM en tiempos de reacción menores, dando lugar a un producto final de mayor conversión y con una menor fracción de compuestos orgánicos volátiles.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo del CONICET, la U.N.L y la Científica otorgada por la U.N.L. a E.R. Henquín.

Referencias

- Canu, P., Canegallo, S., Morbidelli, M. y Storti, G.; J. Appl. Polym. Sci., **54**, 1088 (1994).
- Echevarría, A., Leiza, J.R., de la Cal, J.C. y Asua, J.M.; AIChE J., **44**, 1667 (1998).
- Harelle, L., Pith, T., Hu, G., Lambla, M.; J. Appl. Polym. Sci., **52**, 1105 (1994).
- Salazar, A., Gugliotta, L.M., Vega, J. y Meira, G.R.; Ind. Eng. Chem. Res., **37** (9), 3582 (1998).
- Song, Z., Poehlein, G.W.; Polym. Plast. Technol. Eng., **29**(4), 377 (1990).
- Vicente, M., Gugliotta, L.M., Leiza, J.R., Asua, J.M.; Actas de la VI Reunión Nacional de Materiales Poliméricos, San Sebastián, España, 316, 1999.