Regresa al Indice

MODELADO DE LA COPOLIMERIZACIÓN CON ENTRECRUZAMIENTO DE MMA/EGDMMA EN MASA Y SOLUCIÓN, EN OPERACIÓN SEMI-LOTES Y NO ISOTÉRMICA*

Oswaldo Javier Celedón Briones y Eduardo Vivaldo Lima
UNAM, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Ciudad Universitaria, CP 04510, México D.F.

RESUMEN
En este trabajo se usa el modelo propuesto por Vivaldo Lima et al. [1.2] para copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento de estireno/divinilbenceno, al caso de copolimerización de Metacrilato de metilo con Dimetacrilato de etilénglicol (MMA/EGDMA), extendiendo el modelo al caso de operación no isotérmica y proceso de semi-lotes. El poder predictivo del modelo es adecuado. Se analizan los criterios de operación semi-batch.

INTRODUCCIÓN

Desde 1980, el modelado de reactores de polimerización se ha estudiado con mayor profundidad; el interés se ha enfocado a la predicción de propiedades de los polímeros (composición química, distribución del peso molecular, ramificación de cadenas, densidad de entrecruzamiento de las cadenas, distribución del tamaño de partícula y morfología molecular).

En este trabajo se presenta un modelo válido que pueda considerar las diferentes reactividades de las dobles ligaduras de los monómeros vinílicos, la inclusión de un modelo eficaz de auto-aceleración (que es de suma importancia en los sistemas con entrecruzamiento) y el modelado fenomenológico de la reacción durante el periodo posterior al punto de gelación (post-gel). El modelo utilizado es el propuesto por Vivaldo Lima et al. [1.2]

El modelo es aplicado y acoplado al sistema de copolimerización de Metacrilato de metilo con Dimetacrilato de etilenglicol (MMA/EGDMA) en operación no isotérmica y proceso de semi-lotes.

Los objetivos que se plantean son:

1. Obtener un programa de simulación en lenguaje Fortran en el cual se tome en cuenta un balance de energía para que el proceso considere la operación no isotérmica y de esta forma simular los efectos térmicos dentro de un reactor de polimerización.
2. Aplicar ecuaciones de balance de material para el modelado de un proceso semi-lotes en donde se pueda dosificar la cantidad de monómero o iniciador durante la reacción de polimerización.
3. Obtener un juego de parámetros válidos y confiables para el sistema MMA/EGDMA en un rango de temperatura válido.

BASES TEÓRICAS

La polimerización radicálica se basa en tres etapas básicas conformadas de la siguiente forma [4.2].

Iniciación.

$$R_{in}^{\bullet} + M \rightarrow R_1^{\bullet}$$

Propagación.

$$R_n \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1} \bullet$$

Terminación.

combinación

$$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$$

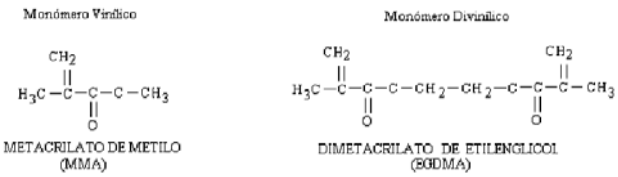
desproporción

$$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s$$

Cuando se realiza una copolimerización con monómeros vinílicos divinílicos como el MMA y el EGDMA respectivamente suceden varios fenómenos fisicoquímicos debidos a la conformación de los monómeros y sus características físicas y químicas.

* Trabajo ganador del "Premio SPM-CIQA a la Mejor Tesis en Polímeros 2003", nivel licenciatura, categoría de enfoque científico.

Regresa al Indice



En otras palabras, debido a la naturaleza divinílica del EGDMA pueden existir fenómenos como los que se muestran en la siguiente figura [4.2].

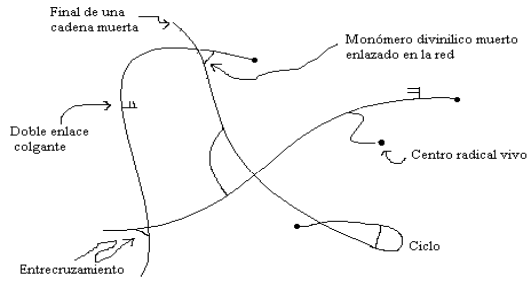


Figura 1: Esquema de una red de polímero sintetizada por copolimerización por radicales libres de monómeros vinílicos divinílicos.

Todos los fenómenos deben ser descritos con ecuaciones matemáticas que aproximen las condiciones reales, por lo que aquí se presentan las ecuaciones más importantes y representativas utilizadas en este modelo.

Consumo de iniciador.

$$\frac{d(V[I])}{Vdt} = -k_d[I]$$

Consumo de inhibidor.

$$\frac{d(V[Z])}{Vdt} = -k_z[Z][R^\bullet]$$

Conversión total.

$$\frac{dx}{dt} = (k_p + k_{fm})(1-x)[R^\bullet]$$

Donde:

$$x = \frac{V_0[M_1+M_2]_0 - V[M_1+M_2]}{V_0[M_1+M_2]_0}$$

El consumo de monómero divinílico ésta dado por la siguiente ecuación [4.2].

$$\frac{df_2}{dt} = \frac{f_2 - F_2}{1-x}\frac{dx}{dt}$$

Las fracciones de monómero sin reaccionar y en el copolímero son [4.2],

$$f_2 = \frac{M_2}{M_1+M_2} = 1 - f_1$$

$$F_2 = \frac{(k_{12}\phi_1^* + k_{22}\phi_2^* + k_{32}\phi_3^*)f_2}{(k_{11}\phi_1^* + k_{21}\phi_2^* + k_{31}\phi_3^*)f_1 + (k_{12}\phi_1^* + k_{22}\phi_2^* + k_{32}\phi_3^*)f_2}$$

donde f es la fracción de monómero sin reaccionar y F es la fracción de monómero en el copolímero [2.25].

Composición del copolímero acumulado [1.2].

$$\overline{F_2} = \frac{f_{20} - f_2(1-x)}{x}$$

La rapidez de densidad de entrecruzamiento adicional promedio está dada por [1.2]:

$$\frac{d[x\,\overline{\rho}_a(x)]}{dt} = \frac{k_{p_0}^*[\overline{F}_2(x)(1-k_{cp}) - \overline{\rho}_a(x)(1+k_{cs})]x}{kp(1-x)}\frac{dx}{dt}$$

Efecto Norrish-Trommsdorff o control por difusión (efecto de autoaceleración) [1.2].

$$k_{tcnij} = k_{tcn_{ij}}^0 e^{-[A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)]} + k_{tcrd}$$

$$\overline{k}_{tcwij} = k_{tcw_{ij}}^0 \left[\frac{\overline{P}_n}{\overline{P}_w}\right]^{x/2} e^{-[A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)]} + k_{tcrd}$$

Periodo post-gel.

Tobita y Hamielec extendieron el modelo original de Flory [2.20] y Stockmeyer [2.21], [2.22] y [2.23], considerando una distribución de densidad de entrecruzamiento.

Vivaldo-lima et. al. [1.2] partieron de la ecuación original de Flory para fracción de sol $w_s(x)$. Al integrarla, obtuvieron la siguiente expresión analítica:

$$w_s(x) = \frac{(\tau+\beta)(1-\rho w_g)e^{-(\tau+\beta)}}{[Ln(1-\rho w_g)(1-\rho w_g)]^3}\Big[\beta(\tau+\beta)[Ln(1-\rho w_g)(1-\rho w_g)]$$

$$+[Ln(1-\rho w_g)(1-\rho w_g)]\tau - [Ln(1-\rho w_g)(1-\rho w_g)]^2[\tau + \frac{\beta}{2}(\tau+\beta)]\Big]$$

donde $\rho=\rho(x)$ es la densidad de entrecruzamiento (unidades monoméricas entrecruzadas/unidades monoméricas totales), $w_g=w_g(x)=1-w_s(x)$, donde $w_g(x)$ es la fracción gel y $w_s(x)$ es la fracción sol, ambas en función de la conversión.

En la ecuación anterior, $w_s(x)$ está implícita para $w_s(x)$; por esto es necesario resolver numéricamente la ecuación para cada intervalo de tiempo en la integración [1.2].

Regresa al Indice

Balances de energía.

Se simula el reactor de la siguiente figura [4.2].

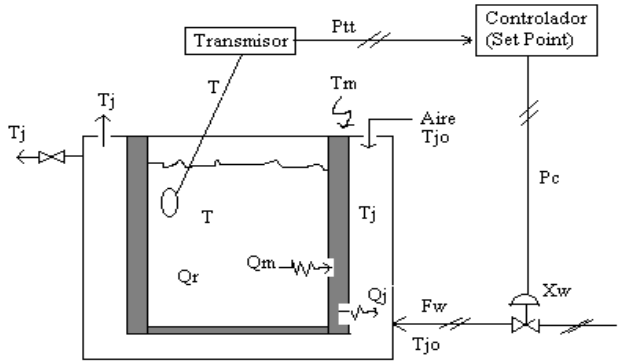


Figura 2: Esquema del Reactor de modelamiento.

Un balance de energía corresponde a la zona interna del reactor. Q_r es el calor generado por la reacción y Q_m es el calor transmitido a la pared del reactor.

$$\rho_p Cp_p V \frac{dT}{dt} = Q_r - Q_m$$

Otro balance, corresponde a la pared del reactor en donde Q_j es el calor transmitido a la chaqueta del reactor.

$$\rho_m Cp_m V_m \frac{dT_m}{dt} = Q_m - Q_j$$

Un tercer balance corresponde a la chaqueta del reactor. Q_{out} es el flujo de energía que sale de la chaqueta, ya sea, por el agua de enfriamiento (cuando haya) o por aire cuando está vacía.

$$\rho_j Cp_j V_j \frac{dT_j}{dt} = Q_j - Q_{out}$$

Los flujos de calor están dados por las siguientes ecuaciones.

$$Q_r = k_p([M]_0(1-x))[Y_0](-\Delta H_r)$$

$$Q_m = h_i A_i (T - T_m)$$

$$Q_j = h_o A_o (T_m - T_j)$$

Balance de materia para una operación en semi-lotes.

La conversión queda calculada con la siguiente ecuación [4.2]:

$$\frac{dx}{dt} = (k_p + k_{fm})(1-x)[R\bullet]V - \frac{N_m}{[M_0]V}$$

Donde el segundo término del segundo miembro de la ecuación es el término de adición en semi-lotes deducido a partir de ecuaciones de balance [4.2].

De la misma forma se obtiene la ecuación de proceso semi-lotes de adición de iniciador.

$$\frac{d(V[I])}{Vdt} = -k_d[I] + N_i$$

Donde Ni es el término de adición del iniciador en semi-lotes [4.2].

RESULTADOS

En cuanto a los resultados obtenidos en este trabajo, es difícil validar el modelo para el sistema de MMA/EGDMA en operación no isotérmica debido a que la información experimental es limitada. Sin embargo, además de observar el poder predictivo del modelo en algunas variables como la fracción de monómero incorporada en el copolímero, el programa es útil para estudiar los efectos térmicos y de adición de monómero e iniciador en una operación por semi-lotes.

La figura 3 muestra la comparación del modelado de la copolimerización en forma isotérmica y no isotérmica con los datos experimentales.

Al comparar los resultados experimentales con los simulados (figura 3), se observa que al aumentar la concentración inicial de agente de entrecruzamiento hay mayores desviaciones; sin embargo, al comparar los modelos se ve que hay una mejora cuando se introduce el balance de energía.

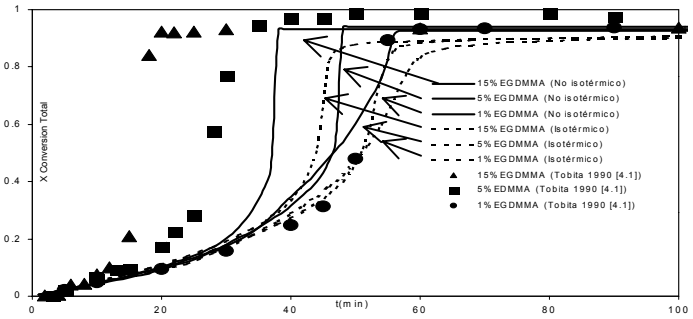


Figura 3: Curva comparativa de simulaciones con el modelo contra información experimental.

En otras palabras, al comparar el modelo isotérmico [4.2] con el "no-isotérmico" se nota que ambos tienen muy buenas predicciones cualitativas y aunque el no isotérmico tiene mejoras cuantitativas para los casos de 5 y 15 %w, aún no es la necesaria.

La desventaja de introducir el balance de energía es que entran nuevas variables al sistema y que por lo tanto pueden afectar los resultados. Tal es el caso de la variación en la temperatura, que como se ve en la figura 4 el control de ésta se hace más difícil cuando aumenta la concentración de

Regresa al Indice

EGDMA. Una razón posible se debe al aumento en la concentración de agente de entrecruzamiento; este aumento provoca un incremento notable en la rapidez de polimerización y por tanto en la temperatura. Hay que recordar que la rapidez de generación de calor es directamente proporcional a la rapidez de polimerización (ver ecuación de Q_r).

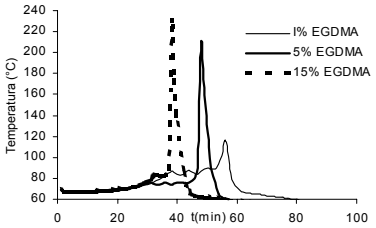


Figura 4:Perfiles de temperatura.

Para poder realizar un análisis referente a los efectos de la dosificación de agente de entrecruzamiento durante la reacción se simuló un experimento que tuvo por objetivo encontrar la rapidez y el momento en el cual se lleve a cabo la adición para obtener un perfil de fracción de monómero 2 en el copolímero (F_2) constante a través de la reacción. Se quiere obtener este perfil para aumentar la probabilidad de obtener un copolímero con una composición constante sin importar el tamaño. De otra forma se podrían tener cadenas de diferente composición. La figura 5 muestra la mejor simulación para mantener una concentración constante en el copolímero.

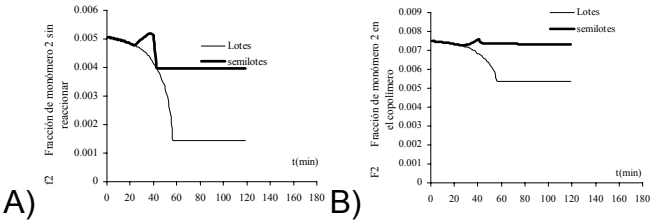


Figura 5 Adición de monómero 2 antes de que el gel se haya formado. Adición al minuto 24 y concluida al 42, la rapidez de adición es de $9*10^{-6}$ mol/s (set-point=95°C).

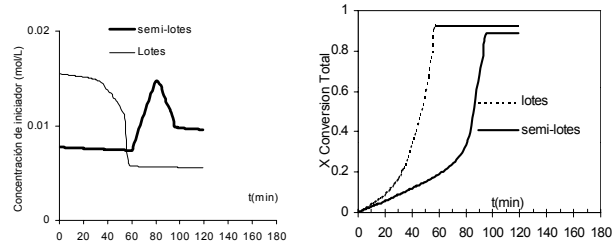


Figura 6: Adición de iniciador en el minuto 60y concluida al 80, la rapidez de adición es 6.45*10-6 mol/s.

En cuanto a la adición en semi-lotes de iniciador no se notan cambios significativos, pero se logra ver que la adición de iniciador pueda hacer variar el tiempo en que se alcanza la mayor conversión (figura 6).

CONCLUSIONES

El incorporar un balance de energía para considerar los efectos térmicos en la reacción de copolimerización se mejoran las predicciones; es decir, se acercan más a los datos experimentales, pero aún así no hay una concordancia adecuada. Esto nos da la pauta para pensar que aún falta considerar fenómenos físicos y químicos para este sistema y de forma más precisa en el periodo post-gel.

El modelo mejorado en esta tesis aumenta el poder predictivo del modelo original propuesto por Vivaldo–Lima [5.1]. La inclusión de efectos térmicos amplia su utilidad a sistemas con mayor concentración de agente de entrecruzamiento, aunque aún hay diferencias significativas cuando esa concentración excede 15% en peso.

La adición semi-lotes es una mejora realizada en este trabajo. El modelo semi-lotes permite diseñar políticas de operación que provean la composición más constante posible o modificar la ocurrencia del punto de gelación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con fondos de los proyectos CONACYT 31170-U, U40259-Y y PAPIIT IN120599.

REFERENCIAS

[1.2] Vivaldo Lima, E. A. E.. Hamielec y P. E. Wood (1994). *Batch reactor Modeling of the free radical Copolymerization Kinetics of Styrene/ Divinylbenzene up to high conversions*. Polym. React. Eng.,2,87-162.

[2.20] Flory, P.J (1947). *Molecular size distribution in tree-dimensional polymer*.V. Post-gelation. J. Am. Chem. Soc., 69, 30-35.

[2.21] Stockmayer, W. H. (1943). *Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymer*. J. Chem. Phys., 11(2), 45-55.

[2.22] Stockmayer, W. H. (1944). *Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymer II*. General Cross-linking. J. Chem. Phys., 12(4), 125-131.

[2.23] Stockmayer, W. H. (1945). *Distribution lengths and composition in copolymers*. J. Chem. Phys., 13(6), 199-207.

[2.25] C. H. Bamford: "*Radical Polymerization*." In Encyclopedia of polymer Science and technology, vol. 13, Wiley-Interscience, New York 1988, p. 708.

[4.1] Tobita, H. (1990) Ph. D. Thesis, Departmental of chemical Engineering, McMaster University, Hamilton Onterio, Canada.

[4.2] Celedón Briones, Oswaldo. "Mode*lamiento de la copolimerizacióncon entrecruzamiento de MMA/EGDMA en masa y solución, en operación semi-lotes y no isotérmica*". Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, Facultad de Química. 2002.

[4.3] Zhu, S., Y. Tian y A. E. Hamielec (1990a). *Radical concentrations in free-radical copolimerization of MMA/ EGDMA*. Polymer, 31, 154-159.

[4.4] Garcia Pérez, Rosalba. "*Modelamiento de la cinética y pesos moleculares en la copolimerización con entrecruzamiento de metacrilato-metilo /etilenglicol-dimetacrilato*". Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, Facultad de Química.