

MODELADO MATEMÁTICO DE LA POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEA EN MASA DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE POLIBUTADIENO

Natalia Casís,^a Diana Estenoz,^a Haydée Oliva,^b Luis Gugliotta y Gregorio Meira^{a,*}

^aINTEC (CONICET y Univ. Nac. del Litoral), Güemes 3450, Santa Fe (3000), Argentina, fax: 0054-342-455-0944, e-mail: gmeira@ceride.gov.ar.

^bEsc. de Ing. Qca., Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un material heterogéneo constituido por partículas gomosas dispersas en una matriz vítrea de poliestireno (PS). Estas partículas son en sí mismas heterogéneas y están constituidas por polibutadieno (PB) y copolímero de injerto, con inclusiones de PS ocluido, presentando una típica estructura “salame”. El proceso de síntesis en masa consiste en polimerizar estireno (St) en presencia de PB y de pequeñas cantidades de solvente e iniciador químico. La reacción transcurre en varias etapas. En la Etapa I, la reacción es homogénea y dura hasta el punto de separación de fases (a una conversión de aproximadamente un 2%). En la Etapa II coexisten dos fases: una continua rica en goma y una dispersa es rica en PS. La Etapa II acaba en el punto de inversión de fases (a un 10-15% de conversión). Durante la inversión de fases se producen las partículas gomosas y se desarrolla la morfología del HIPS. Esta se mantiene hasta altas conversiones, y afecta en gran medida las propiedades del material. Con la inversión de fases comienza la Etapa III. En ella, la fase continua es la rica en PS, y en las partículas pueden distinguirse 2 fases: la goma propiamente dicha y la fase de PS ocluido.

En este trabajo, se presenta un modelo matemático para la síntesis del HIPS que considera a la polimerización como ocurriendo en 1, 2 y 3 fases, según las etapas antes consideradas. El modelo matemático simula a una polimerización en masa discontinua, la cual a su vez emula a un proceso industrial.

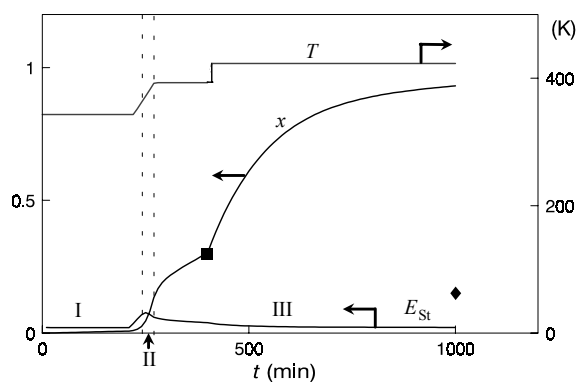


Figura 1: Conversión, x , eficiencia de injerto del St, E_{St} , y temperatura T en una polimerización “batch” en masa. Las curvas continuas son resultados de la simulación; los símbolos indican mediciones.

El trabajo experimental fue como sigue: a) se disolvió la goma en el monómero durante 3 hs a 343 K, para luego incrementar la T a 1 K/min hasta alcanzar la temperatura de prepolimerización ($T = 393$ K). La prepolimerización se llevó a cabo en condiciones de buena agitación, y se la consideró terminada cuando la conversión llegó a 30%. En la finalización ($0.30 < x < 0.95$), se trabajó sin agitación a $T = 423$ K. La polimerización “batch”¹ de St en presencia de 5,4% en peso de

PB, se produjo con un 10% de tolueno y pequeñas cantidades de un antioxidante y un iniciador químico (ter-butil peroxoato). La eficiencia de injerto (E_{St}) es la masa de St injertado sobre la masa total de St polimerizado. Se tomaron muestras a lo largo de la reacción y se determinó: a) x y E_{St} , por gravimetría y b) estructura molecular por cromatografía líquida de exclusión. Para la E_{St} se utilizó una técnica de extracción por solvente similar a la descrita por Peng². La misma considera que todo el PS libre se disuelve en metil-etil cetona, mientras que el copolímero y el PB residual permanecen insolubles. Desafortunadamente, esta técnica produce errores por exceso, debido a la imposibilidad de extraer todo el PS ocluido dentro de las partículas gomosas. Además este error se incrementa a altas conversiones.

El modelo adopta las siguientes hipótesis básicas. En la Etapa II: i) la polimerización es homogénea en cada una de las fases y ii) el monómero, el PS y la goma se encuentran distribuidos según las proporciones del equilibrio termodinámico. En la Etapa III, mientras el monómero se continúa particionando según el equilibrio, cesa la transferencia entre fases del PS y de la goma por la muy baja movilidad de las macromoléculas en un medio muy viscoso. En todo el proceso, el iniciador se reparte entre las fases según un coeficiente de partición variable con la conversión estimado experimentalmente. Los resultados de la simulación se presentan en las Figs. 1 y 2. La Fig. 1 muestra el perfil de T aplicado y la evolución resultante de x y E_{St} . El valor experimental de la eficiencia de injerto al final de la reacción ($E_{St} = 0.15$), se indica con un rombo en la Fig. 1 y resulta bastante mayor que la predicción del modelo ($E_{St} = 0.05$). Se piensa que gran parte de la discrepancia podría deberse al error experimental de la técnica extractiva.

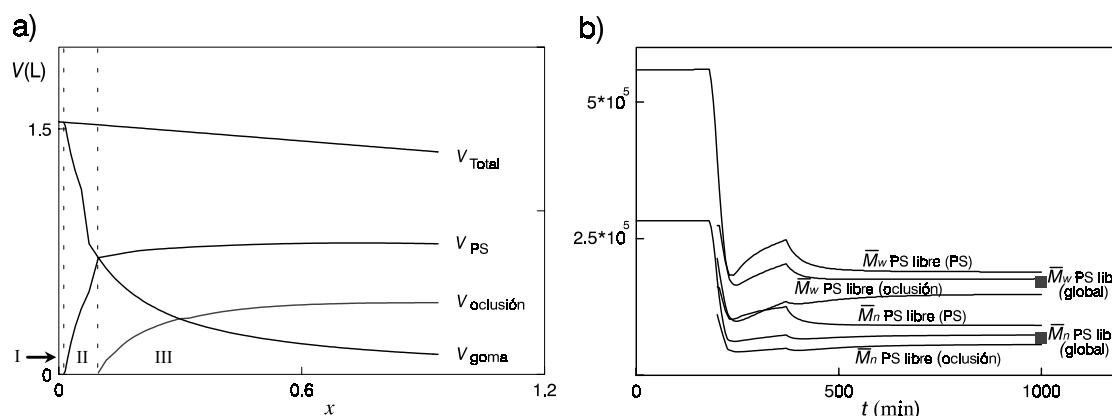


Figura 2: Evoluciones de: a) los volúmenes de las fases; b) los pesos moleculares medios del PS libre global, del PS libre ocluido en las partículas y del PS libre en la fase PS.

Según el modelo, la inversión de fases, ocurre a $x \approx 0.10$, cuando se igualan los volúmenes de las fases goma y PS (Fig. 2a). Se corroboró experimentalmente (por disminución en la viscosidad de la mezcla reaccionante), que dicha inversión ocurre entre un 10 y un 15% de conversión. La Fig. 2b) muestra las predicciones del modelo para los pesos moleculares medios en número (\bar{M}_n) y en peso (\bar{M}_w) del PS libre presente en: a) la fase PS; b) la fase de PS ocluido en las partículas de caucho, y c) el PS libre global. Se observa una adecuada concordancia entre las mediciones de \bar{M}_n y \bar{M}_w para el PS libre global al final de la reacción, con las correspondientes predicciones del modelo.

1. Estenoz, D.A., Valdéz, E., Oliva, H.M., Meira, G.R. (1996). *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 861.
2. Peng, F.M. (1990). *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 1289.