

SIMULACION DEL PROCESO DE EMULSIÓN DE LA POLIMERIZACION DELESTIRENO

Hernández-Gil Kaima Linet¹; García-López Adriana del Rocío²; González-Lozano Jesús Roberto²; Ortega-Chagoyan Blanca Jessica²; Ortiz-Vázquez Mario Alejandro²; Ramírez-de-Alba Daniel²; Contreras-López David².

1 Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil, Ciudadela Universitaria Salvador Allende. Av. Kennedy, Guayaquil, Ecuador. | Dirección de Correo Electrónico: [kaima.hernandezg@ug.edu.ec]

2 Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato | Dirección de Correo Electrónico: [david.contreras@ugto.mx]

Resumen

El desarrollo de sistemas basados en la producción de materiales poliméricos a niveles planta piloto o de producción, requiere el entendimiento de la interacción de los fenómenos físicos y químicos que ocurren en la polimerización. En particular en la copolimerización en emulsión, empleada a nivel industrial por ser un proceso complejo que involucra el intercambio de especies químicas entre las fases acuosa y orgánica tales como los monómeros, especies reactivas propagantes, entre otros componentes, pero que no tiene una facilidad de control en la reacción. Por lo cual, es de gran importancia comprender la secuencia de las reacciones que se llevan a cabo con el fin de que las propiedades finales del material siempre sean las mismas o al menos se mantengan en un intervalo deseado. El uso de simuladores de proceso es de un apoyo útil para describir dichos sistemas de reacción y al mismo tiempo, ofrecer propuestas de nuevos desarrollos tecnológicos, al simular este proceso complicado y acercarse a un nivel de entendimiento, mediante el uso del programa de *Polymer Plus* de *Aspen Technology*®. Por lo tanto, en este trabajo se presenta el estudio de una simulación de proceso que describe el comportamiento del sistema Acrilato de Butilo (BA)/Estireno (S) en emulsión utilizando un reactor CSTR. La simulación se lleva a cabo a diferentes temperaturas, teniendo como objetivos, la predicción tanto de la dispersidad como la distribución de pesos moleculares como el tiempo de reacción. Se pudo hallar una relación entre la temperatura y el tiempo de polimerización para llevar a cabo el proceso de predicción del tamaño molecular del polímero.

Palabras clave: Copolimerización en emulsión; Aspen Plus; tiempo de reacción.

Abstract

The development of systems based on the production of polymeric materials at pilot or production plant levels requires an understanding of the interaction of physical and chemical phenomena that occur in polymerization. The emulsion copolymerization, used at an industrial level because it is a complex process that involves the exchange of chemical species between the aqueous and organic phases such as monomers, propagating reactive species and among other components, but it does not have an ease of control in the reaction. Therefore, it is of great importance to understand the sequence of the reactions that are carried out in order that the final properties of the material are always the same or at least maintained in a desired range. The use of process simulators is a useful support to describe said reaction systems and at the same time, offer proposals for new technological developments, by simulating this complicated process and approaching a level of understanding, using the *Polymer Plus* program from *Aspen Technology*®. Therefore, this work presents the study of a process simulation that describes the behavior of the butyl acrylate (BA)/Styrene (S) system in emulsion using a CSTR reactor. The simulation is carried out at different temperatures, having as objectives the prediction of both the dispersity and the distribution of molecular weights as well as the reaction time. A relationship between temperature and polymerization time could be found to carry out the polymer molecular size prediction process.

Keywords: Emulsion copolymerization; Aspen Plus; reaction time.

Introducción

El proceso en emulsión es una técnica ampliamente usada para la obtención de diversos materiales poliméricos altamente apreciados en el mercado internacional. Muchos de estos se utilizan como materiales sólidos, por lo tanto, en ocasiones deben retirarse de la dispersión acuosa después de la polimerización, pero en otros casos, la dispersión misma es el producto final, siendo el mecanismo de reacción por radicales libres e involucra la presencia de un iniciador soluble en agua, un monómero insoluble en agua, un emulsificante o surfactante (agente de estabilización formador de micelas) y también pueden intervenir antiespumantes. El sitio de la polimerización es en las partículas de polímero localizadas en las micelas (partículas de látex). Es de conocimiento general que cualquiera de los mecanismos responsables para la formación de la partícula (ya sea por polimerización homogénea o micelar), dependen de la naturaleza del monómero y de la cantidad del emulsificante utilizado en la receta de la emulsión (Ver **Figura 1**). Se pueden preparar emulsiones con un amplio intervalo de viscosidades desde bajas semejante al agua hasta muy altas como la mayonesa.

Por ejemplo, en la polimerización homogénea, se tiene la característica de que la solubilidad del monómero se va incrementando en el medio acuoso (medio continuo) conforme disminuye la cantidad del emulsificante. Hay que recordar que usualmente, los emulsificantes aniónicos e iniciadores solubles en agua se requieren para que se lleve a cabo la nucleación de la partícula por un mecanismo micelar, el cual es considerado a ser el principal medio para la formación de la partícula dentro de la polimerización en emulsión, sin olvidar que, el monómero es muy insoluble en agua y por tal razón, la concentración del emulsificador está arriba de la concentración micelar crítica (CMC). Finalmente, los monómeros son dispersados en forma de gotas en el agua vía agitación impuesta al medio. Las gotas formadas son estabilizadas por las moléculas del emulsificante, las cuales son absorbidas en la superficie de la gota, adicionalmente, el monómero también se encuentra disperso en el medio acuoso y solubilizado en el interior de las micelas. De modo simultáneo, las moléculas del emulsificante se encuentran en tres zonas bien identificadas; en las micelas, disueltas en el medio continuo y adsorbidas en las gotas del monómero. A pesar de los conceptos que se acaban de esclarecer, es recomendable comentar que todos los aspectos mecanísticos de la reacción de polimerización por el proceso en emulsión no han sido perfectamente comprendidos hasta el día de hoy; una de las razones principales, se debe a la multiplicidad de la interacción entre sí de los reactivos, aditivos y fenomenología presente en el sistema, debido a que control de reacción, se puede obtener de manera simultánea altos pesos moleculares, así como altas velocidades de reacción y excelente transferencia de calor en reactores de mayor volumen, en contraste a otros procesos de polimerización, tal como masa, solución y suspensión. Con el objeto de simplificar un poco el mecanismo de la polimerización en emulsión, es imperante comenzar con definir lo que es un sistema *“ideal”*, el cual consiste únicamente los ingredientes necesarios (y que son lo que se aplicaron en el presente trabajo de investigación) y estos son: medio continuo acuoso, monómero(s), emulsificante y un iniciador generador de los radicales libres (ver **Figura 1**).

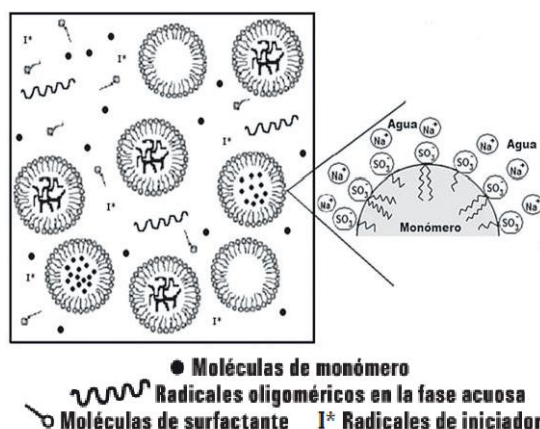


Figura 1. Representación esquemática del proceso de emulsión.

La polimerización puede realizarse en reactores convencionales o tubulares.[1] Los primeros son los más utilizados, con tiempos de residencia largos (3-12 horas), mientras que los tubulares se usan mucho menos, con tiempos de residencia más cortos (4-8 min) utilizándose para monómeros gaseosos a presión principalmente,

obteniéndose una buena conversión por medio de sistemas catalíticos redox de alta eficacia y por la unión de varios reactores en serie. Actualmente, la tendencia en la industria es el uso de simulación de procesos comerciales o diseñados a modo que interconecten y representen a la planta química como un todo. Entre los simuladores más utilizados son; *ASPEN Plus*®, *SuperPro Designer*®, *Prosim*®, *Aspen HYSYS*® y *ChemCAD*®. [2] Integrado con *ASPEN Plus*®, *Polymer Plus* es un sistema de modelado de uso general para simular las operaciones de fabricación de polímeros y oligómeros. Este contiene varias tecnologías avanzadas de ingeniería y ciencia de polímeros para el modelado de procesos de polímeros, tales como, caracterización, propiedades físicas y equilibrio de fase, cinética de la polimerización, entre otros. El objetivo del presente trabajo de investigación es ilustrar el principio del uso de *Polymer Plus*, simular y analizar la copolimerización del acrilato de butilo/estireno en emulsión por radicales libres en un reactor semi-batch.

Metodología

Para llevar a cabo el procedimiento, hay que tener en cuenta que *Aspen Plus*® provee mecanismos para resolver una variedad de tipos de reactores, desde reacciones simples estequiométricas hasta reacciones cinéticas múltiples, como es el caso de la polimerización por radicales libres. Por lo tanto, utilizando un modelo cinético adecuado se pueden crear apropiadas aproximaciones del comportamiento del proceso de emulsión por esta vía (ver *Tabla 1*).

Tipo de reacción	Esquema
Descomposición del iniciador	$I \rightarrow nR'$ Iniciador Radicales
Propagación	$P_n + M \rightarrow P_{n+1}$ Segmento activo + monómero adicionado \rightarrow Nuevo segmento activo
Transferencia de cadena- monómero	$P_n + M \rightarrow D_n + P_1$ Segmento activo + monómero transferido Cadena muerta + Segmento activo
Terminación por combinación	$P_n + P_m \rightarrow D_{n+m}$ Segmento activo + Segmento activo \rightarrow Cadena muerta
Agente de transferencia de cadena	$P_n + A \rightarrow D_n + R'$ Segmento activo + Agente de transferencia muerta + Radical

Tabla 1. Secuencia de las reacciones involucradas en el proceso de emulsión.

También hay que considerar que dentro de la paquetería de *Aspen Plus*®, en el modo de reactor cinético se pueden especificar reactores de flujo pistón (PFR) y de tanque agitado continuo (CSTR), teniendo en cuenta que en estos últimos existe un perfecto mezclado, temperatura, presión y composición uniforme a través del reactor y una velocidad de reacción constante, por lo cual se escogió este modelo de reactor para llevar a cabo la simulación del proceso. El modelo termodinámico denominado en *Aspen Plus* como "POLYNRTL" (*the Polymer Non-Random Two Liquid*, por sus siglas en inglés) presenta dicho método de cálculo y predicción de propiedades físicas; así como, la utilización del método de Van Krevelen del polímero resultante.

Las propiedades fisicoquímicas tanto de los monómeros y segmentos del estireno y del acrilato de butilo, son obtenidas de sus componentes puros de la base de datos con la que cuenta el programa. Se ingresó de la misma manera el copolímero el cual está nombrado en la base de datos del programa como un polímero compuesto por

estados monómeros.

En el *Main Flowsheet* como se muestra en la **Figura 2**, se trabajó con la siguiente configuración de proceso con las unidades de operación: un mezclador, un reactor tipo Batch y sus respectivas entradas y salidas. La introducción de las reacciones pertinentes a la copolimerización aunado con las constantes cinéticas involucradas, se muestran en la **Figura 3**.

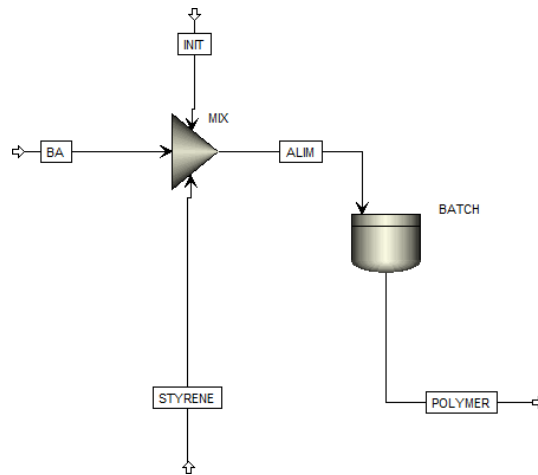


Figura 2. Configuración del proceso de copolimerización.

En seguida se establece un parámetro escalar del componente puro, en nuestro caso se tomó el iniciador (KPS). En donde se agrega un nuevo *Input* que se nombró *MW*, es decir, su peso molecular.

Reaction	Reactants	Products	Active	Delete
1) Init-Dec (I)	Kps	$n.R^*$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2) Propagation (P)	$Pn[Sty] + Sty$	$Pn+1[Sty]$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3) Propagation (P)	$Pn[Sty] + Mbua$	$Pn+1[Mbua]$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
4) Propagation (P)	$Pn[Mbua] + Sty$	$Pn+1[Sty]$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5) Propagation (P)	$Pn[Mbua] + Mbua$	$Pn+1[Mbua]$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
6) Chat-Mon (P)	$Pn[Sty] + Sty$	$Dn + P1[Sty]$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
7) Chat-Mon (P)	$Pn[Sty] + Mbua$	$Dn + P1[Mbua]$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
8) Chat-Mon (P)	$Pn[Mbua] + Sty$	$Dn + P1[Sty]$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
9) Chat-Mon (P)	$Pn[Mbua] + Mbua$	$Dn + P1[Mbua]$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
10) Chat-Agent (P)	$Pn[Sty] + Ddm$	$Dn + R^*$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
11) Chat-Agent (P)	$Pn[Mbua] + Ddm$	$Dn + R^*$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
12) Term-Comb (P)	$Pn[Sty] + Pm[Sty]$	$Dn+m$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
13) Term-Comb (P)	$Pn[Sty] + Pm[Mbua]$	$Dn+m$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
14) Term-Comb (P)	$Pn[Mbua] + Pm[Sty]$	$Dn+m$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
15) Term-Comb (P)	$Pn[Mbua] + Pm[Mbua]$	$Dn+m$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Figura 3. Selección de las reacciones de copolimerización.

Polymer	POLY-01	Redox couple	
Dispersant	H2O	Ferrous salt	
		Reductant	
Monomers	STY MBUA		
goes to ->	STY-SEG MBUA-SEG		
Initiators	KPS		
Catalysts			
Activators			
Transfer ag.	DDM		
Inhibitors			

Figura 4. Reacción del crecimiento de cadena.

En las condiciones de proceso, la copolimerización en emulsión del estireno/acrilato de butilo se lleva a cabo en un reactor semi-batch utilizando persulfato de potasio (KPS) como iniciador de radicales libres, Dodecil sulfato de sodio (SDS) como emulsificante aniónico y dodecil mercapto terciario (TDM) como agente de transferencia de cadena. El proceso de polimerización en emulsión es muy complejo dado que involucra fenómenos que todavía no han quedado claros actualmente. Por tal razón, es importante considerar los siguientes argumentos en la simulación (y que toman en cuenta *Polymer Plus*):

1. El sistema de reacción es homogéneo y constituido por: fase del monómero, fase acuosa y fase polimérica.
2. La mezcla de reacción está perfectamente integrada.
3. Las partículas están formadas por mecanismos micelares.
4. No existen aglomeraciones o ruptura de las partículas.
5. No se generan nucleaciones secundarias.
6. Todas las partículas tienen el mismo tamaño promedio de radicales.
7. La concentración de los monómeros en las diferentes fases está en un equilibrio termodinámico.
8. No hay limitaciones en la transferencia de masa en las reacciones de polimerización.

9. El peso molecular está controlado por las reacciones de transferencia de cadena.

En el apartado de reacción se seleccionó emulsión como mecanismo de reacción. En el cual se debe especificar el polímero como producto, es decir, el polímero acrilato de butilo-estireno, además de especificar que el medio de dispersión es el agua. Adicionalmente se establecen los monómeros y segmentos restantes como se muestra en la **Figura 4**.

Además de introducir los monómeros y las reacciones involucradas es indispensable introducir las constantes cinéticas que se involucran en cada una de las reacciones introducidas. Dichas constantes pueden ser generadas con ayuda de *Polymer Plus* o en su defecto, calcularlas manualmente. Dichas constantes pueden ser observadas en la **Figura 5**.

Type	Phase	Comp 1	Comp 2	Pre-Exp (k _{ref}) 1/sec	Act-Energy (Ea) kJ/mol	Act-Volume (V) cm ³ /mol	Ref. Temp. (T _{ref}) °C	Efficiency	No. Rads
INT-DEC	DISPERSANT	KPS		0.0167	30	0	333.15	0.8	2
PROPAGATION	POLYMER	STY	STY	2.16e-07	32500	0	333.15		
PROPAGATION	POLYMER	STY	MBUA	3.44e-06	23300	0	333.15		
PROPAGATION	POLYMER	MBUA	STY	3.44e-06	23300	0	333.15		
PROPAGATION	POLYMER	MBUA	MBUA	3.44e-06	23300	0	333.15		
CHAT-MON	POLYMER	STY	STY	2.16e-07	32500	0	333.15		
CHAT-MON	POLYMER	STY	MBUA	2.16e-07	32500	0	333.15		
CHAT-MON	POLYMER	MBUA	STY	3.44e-06	23300	0	333.15		
CHAT-MON	POLYMER	MBUA	MBUA	3.44e-06	23300	0	333.15		
CHAT-AGENT	POLYMER	STY	DDM	2.16e-07	32500	0	333.15		
CHAT-AGENT	POLYMER	MBUA	DDM	3.44e-06	23300	0	333.15		
TERM-COMB	POLYMER	STY	STY	1300	9920	0	333.15		
TERM-COMB	POLYMER	STY	MBUA	1300	9920	0	333.15		
TERM-COMB	POLYMER	MBUA	STY	3.5e-06	38070	0	333.15		
TERM-COMB	POLYMER	MBUA	MBUA	3.5e-06	38070	0	333.15		

Figura 5. Constantes cinéticas para las reacciones involucradas en el proceso.

Posteriormente, en la pestaña de fase, se llenaron dos pestañas más, la primera de ellas, la fase de equilibrio en donde se establece que ambos monómeros involucrados se alimentan en una proporción 50/50. Mientras que en la segunda pestaña se deben indicar valores constantes de las partículas involucradas como puede observarse en la **Figura 6**.

Radical exchange

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Radical Exchange	k ₀	Units	E _a	Units
Absorption: Particles	0.000822635	1/sec	530	kJ/kmol
Micelles	0.427959	1/sec	4.5e+06	kJ/kmol
Desorption: Particles	0.00180979	1/sec	6000	kJ/kmol

Micellar nucleation			Homogeneous nucleation	
Emulsifier	CMC	Area	Aggregat number	Critical length
	mol/l	sqm/mol		
SURF	0.001	5.02e-17	40	3

Figura 6. Valores de partícula.

La introducción de los datos pertinentes a la entrada del mezclador, se hicieron a la temperatura de trabajo (50, 60, 70 y 80 °C). En las **Figuras 7** se muestran la incorporación de los datos que corresponden a la entrada de los monómeros de acrilato de butilo y estireno respectivamente a 25 °C.

Mixed | CI Solid | NC Solid | Flash Options | EO Options | Costing | Comments

Specifications

Flash Type: Temperature | Pressure

State variables

Temperature: 25 C

Pressure: 1 bar

Vapor fraction: []

Total flow basis: Mass

Total flow rate: 5000 kg/hr

Solvent: []

Reference Temperature

Volume flow reference temperature: [] K

Component concentration reference temperature: [] K

Composition

Mass-Frac

Component	Value
STY	0.164527
MBUA	0.164527
CIN11	
CIN12	
DDM	2e-06
SURF	0.004755
POLY-01	
H2O	0.665714
KPS	0.000476
Total	1

Figura 7. Datos de la mezcla de alimentación.

Es importante generar la entrada de la reacción de polimerización, especificando el crecimiento de cadena respectivo. En la **Figura 8** se puede observar el diseño completo del proceso con los equipos involucrados. Se continúa con el llenado de cada una de las condiciones de los reactores, en donde sólo se considera la presión, la temperatura, su capacidad y las fases en su interior.

Figura 8. Condiciones para los reactores involucrados.

Los intercambiadores de calor son usados con dos diferentes fines, el primero se usa para aumentar la temperatura de la mezcla para que ingrese al separador *flash* a una temperatura de 200°C, mientras que el segundo se usa para enfriar la mezcla y homogenizar con la alimentación fresca, por lo que se usa para bajar hasta 25°C. El objetivo del *flash* es separar la mayor cantidad posible de polímero por el fondo de la misma. El llenado de sus especificaciones se muestra en la **Figura 9**.

Figura 9. Condiciones de operación para separador *flash*.

Resultados y Discusión

Como sabemos la temperatura a la cual se lleva a cabo cada reacción de polimerización que manejamos tiene efectos muy importantes en la velocidad a la cual se lleva el proceso y en el peso molecular del polímero obtenido, cuando se emplea un iniciador como fuente de radicales libres, normalmente, se utiliza una sustancia que sea estable en condiciones ambientales o refrigeradas y que posea una cierta velocidad de generación de radicales libres a una temperatura no excesivamente alta, siendo este caso a una temperatura que no sobrepase los 150 °C, pero que la mayoría de veces se mantiene en un rango de 80 °C para controlar la velocidad de reacción, pero esto quiere decir que sea la más adecuada. Debido a esto, se harán diferentes variaciones de cada temperatura dentro del proceso para ver cuál de estas es la óptima en cuanto a la degradación del polímero y el porcentaje de conversión, por lo que el análisis de todas las temperaturas se limitará a algunas cuantas, por la forma de comportamiento del proceso, debido a que destacan algunos puntos importantes, debido a que el diagrama lo podemos ver la **Figura 10**.

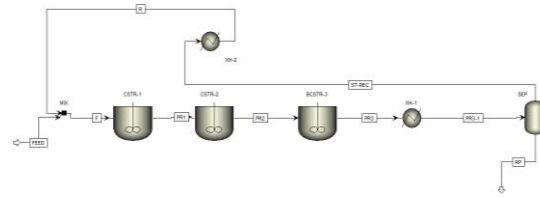


Figura 10. Diagrama del proceso.

A lo largo del proceso, la temperatura permanecerá constante al llevarse a cabo a una temperatura de 25 °C, lo que irá cambiando será la temperatura de reacción para ver el acomodo de las partículas, y ver el flujo que se maneja al final de cada uno los reactores, debemos aclarar que cada línea representa lo siguiente: la azul es el primer reactor, la verde es el segundo reactor y la rosa es el tercer reactor, si denotamos bien el porcentaje en peso no sobrepasa el 55%, en cambio el grado de polimerización abarca hasta los 1E05. Para la primera temperatura que es de 20 °C, la línea rosa llega a 54.2% en peso con un grado de polimerización de 7.3E03, y de ahí empieza a bajar hasta que un punto de este se encuentra cercano con un punto de la línea verde donde este 40% en peso con un grado de polimerización 1.15E02 mientras que en el punto de la línea ligera es de 41.8% en peso con un grado de polimerización igual de 1.15E03, por lo que nos hace preguntar, que pasaría si midiéramos el tiempo en que pueden encontrarse estos dos puntos en la reacción, debido a que la línea verde alcanza 54.7% en peso con una grado de polimerización de 2E04, algo que es bastante notable es la línea azul, donde podemos observar que el 1% en peso empezó a despegar a partir del grado de polimerización de 5.5E02, pero llegando al máximo punto de 54.4% en peso con un grado de polimerización 7.5E03 y de ahí empezar a bajar con un ritmo muy lento, porque no vemos la parte restante de la gráfica, permaneciendo el último punto 52.5% en peso con una grado de polimerización de 1E05; por lo que podemos indagar en primera estancia que mientras menor sea la temperatura mayor será el grado de polimerización (Figura 11).

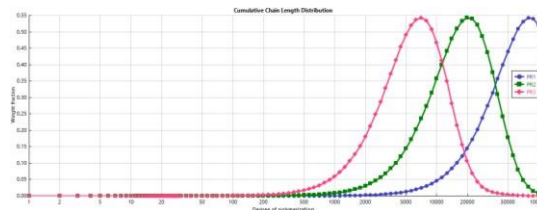


Figura 11. Gráfica dada una temperatura de 20 °C.

Para la temperatura de 50 °C, la línea rosa vemos que tiene un 54.2% en peso, pero con un grado de polimerización de 4.25E03, y de ahí empieza a bajar hasta que un punto de este se conecta con un punto de la línea del verde permaneciendo iguales en los ejes, siendo 43% en peso con un grado de polimerización 7.2E03, por lo que es bastante interesante para este grado de temperatura, debido a que las anteriores solo se acercaron al permanecer igual en el grado de polimerización, pero con la diferencia en el porcentaje peso, también algo que destaca es la línea rosa que empieza a bajar más hasta que un punto de este se encuentra cercano con un punto de la línea azul donde este presenta 19% en peso mientras que en el punto de la línea rosa es de 18% en peso con un mismo grado de polimerización de 1E04 en ambos por lo que es la primera vez de estos dos que se están interceptando al chocar casi entre sí, debido a que la línea de verde alcanza máximo de 54.7% en peso con un grado de polimerización de 1E04, mientras que, en la línea azul, podemos observar que el 1% en peso empezó a despegar a partir del grado de polimerización de 2E03, pero llegando al máximo punto de 54.4% en peso con un grado de polimerización 3.95E04 y de ahí empezar a bajar con un ritmo más acelerado, permaneciendo el último punto con 9.5% en peso con una grado de polimerización de 1E05 (Figura 12).

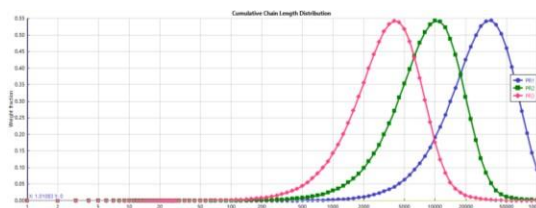


Figura 12. Gráfica dada una temperatura de 50 °C.

Para la temperatura de 60 °C, la línea rosa vemos que tiene un 54.2% en peso, pero con un grado de polimerización de 3.9E03, y de ahí empieza a bajar hasta que un punto de este se encuentra cercano con un punto de la línea verde donde este se encuentra al 43.5% en peso mientras que en el punto de la línea rosa es de 46% en peso con un mismo grado de polimerización de 5E03 en ambos, además de esa cercanía de puntos entre ambos, tenemos otros, donde la línea rosa al bajar más hasta que un punto de este se encuentra cercano con un punto de la línea azul donde este 20% mientras que en el punto de la línea rosa es de 21% en peso con un mismo grado de polimerización de 8.4E03 en ambos, por lo solo hay una pequeña diferencia de 1% entre los dos, debido a que la línea de reflujo alcanza máximo de 54.7% en peso con una grado de polimerización de 9.3E03, otra intercepción que destaca mucho, es la línea azul con la línea verde, debido a que estos dos puntos se encuentran iguales en los ejes, siendo 39.5% en peso con un grado de polimerización 1.5E04, siendo bastante interesante, porque las anteriores temperaturas ni siquiera se acercándose a similitudes en cuánto a peso, excepto en la anterior que estaban a 3% en peso, pero aquí prácticamente chocaron, mientras que en la línea azul, podemos observar que el 1% en peso empezó a despegar a partir del grado de polimerización de 1.4E03, pero llegando al máximo punto de 54.4% en peso con un grado de polimerización 3E04 y de ahí empezar a bajar con un ritmo más acelerado, permaneciendo el último punto con 2.5% en peso con una grado de polimerización de 1E05, faltándole casi nada de poder llegar igual con la intercepción de las otras dos gráficas (Figura 13).

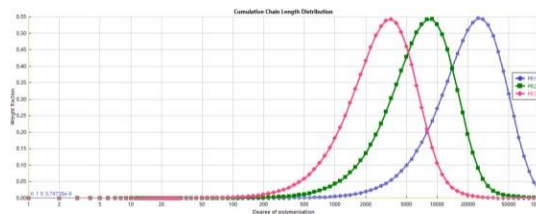


Figura 13. Gráfica dada una temperatura de 60 °C.

Para la temperatura de 70 °C, es un cambio bastante radical e interesante, la línea rosa vemos que tiene un 54.2% en peso, pero con un grado de polimerización de 3.15E01, y de ahí empieza a bajar hasta que un punto de este se encuentra cercano con un punto de la línea verde donde este se encuentra al 45.5% en peso mientras que en el punto de la línea rosa es de 44.5% en peso con un mismo grado de polimerización de 4.8E03 en ambos, debido a que la línea verde alcanza máximo de 54.7% en peso con una grado de polimerización de 7.8E02, la intercepción que destaca mucho, es la línea azul con la verde, debido a que estos dos puntos se encuentran iguales en los ejes, siendo 42% en peso con un grado de polimerización 1.2E03, siendo bastante interesante, porque nuevamente chocan estos puntos entre sí, y notándose que todas las gráficas empiezan acomodarse de igual manera siendo asimétricas, en pocas palabras siendo la misma figura de manera gráfica, podemos observar que el 1% en peso de la línea azul empezó a despegar a partir del grado de polimerización de 1E03, pero llegando al máximo punto de 54.4% en peso con un grado de polimerización 2E04 y de ahí empezar a bajar con un ritmo muy acelerado, llegando y cociendo con las otras gráficas, al ser interceptadas con 0% en peso con una grado de polimerización de 1E05 (Figura 14).

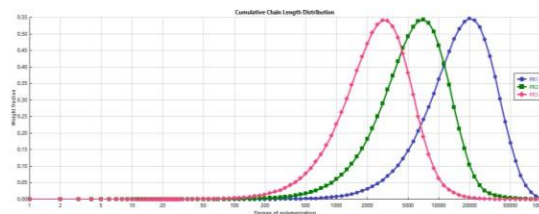


Figura 14. Gráfica dada una temperatura de 70 °C.

Para la última temperatura de 100 °C, destaca mucho la gráfica, la línea rosa vemos que tiene un 54.2% en peso, pero con un grado de polimerización de 2.5E03, mientras que la línea azul alcanza máximo de 54.7% en peso con una grado de polimerización de 4.5E02, podemos observar que el 1% en peso de la línea azul empezó a despegar a partir del grado de polimerización de 5E02, pero llegando al máximo punto de 54.4% en peso con un grado de polimerización 1E04 y de ahí empezar a bajar coincidir con las otras gráficas, al ser interceptadas con 0% en peso con una grado de polimerización de 1E05, destacando de una manera interesante en que no haya esta vez puntos de intercepción entre las diferentes gráficas, y que prácticamente sean asimétricas entre sí (Figura 15).

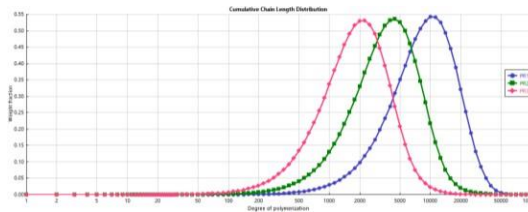


Figura 15. Gráfica dada una temperatura de 100 °C.

Como pudimos observar en los resultados de las gráficas, estos van teniendo cambios interesantes en cuánto más aumenta la temperatura de la reacción, al tener diferentes comportamientos en cada etapa, principalmente en los reactores, debido a que esto puede ser atribuido a la alta solubilidad y rápida descomposición para la formación de radicales libres en el sistema, provocando que la eficiencia sea alterada, afectando directamente a la velocidad de descomposición y la velocidad de iniciación de la polimerización, por lo que el cambio en cuanto al grado de polimerización y porcentaje en peso se ve afectada por no tener una variable constante e igual en los reactores; por lo que concluimos que mientras menor sea la temperatura, mayor será el grado de polimerización después de ser sometido al primer reactor, además el flujo másico tuvo grandes cambios dentro del sistema, debido a que como se empezó a una temperatura de 20 °C dio como resultado 313 kg/h, y terminó al final con 10266 kg/h cuando se tenía presente la temperatura final de 100 °C, siendo constante el poliestireno con el porcentaje másico de 0.913% pero solamente en la reacción del fondo, debido a que las reacciones para el ligero y para el reflujo cambian por completo, dando cantidades muy bajas de flujo másico de poliestireno al final, incluso disminuyendo cuando aumenta más la temperatura en el proceso, además de que el porcentaje másico nos da de 0%. Algo importante que destacar es que, si las temperaturas eran iguales en los reactores, estas tenían un mismo comportamiento en las gráficas, esto quiere decir, que en vez de que nos saliera tres gráficas distintas, tendríamos solo una, siendo completamente igual en los resultados del primer reactor, por lo que no existiría ningún cambio por tener constante la temperatura en el proceso, debido a que no existen valores distintos que impulsen una diferente reacción para los resultados deseados.

Los resultados que se presentan a continuación se deben a que se quería revisar más profundidad el comportamiento del sistema en cuánto a los pesos moleculares al ir cambiando la temperatura, por lo que tomó la línea azul que es la principal, creando una gráfica constituida por las temperaturas de 20 °C a 100 °C, y tomando los pesos moleculares máximos que se presentaban en la reacción, se puede ver a continuación en la *Figura 16*.

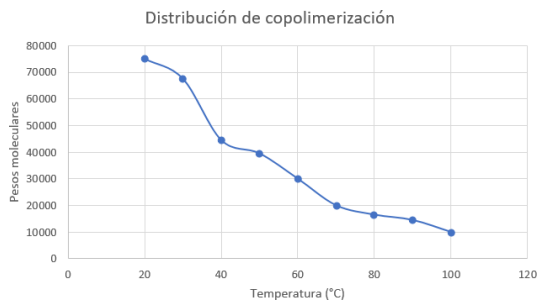


Figura 16. Gráfica de concentración de pesos molares de la copolimerización.

Esta iba perdiendo su flujo a través del aumento de su temperatura, dándonos cuenta que el movimiento de las partículas se debe a que los compuestos utilizados son térmicos y limitados, ya que deben tener un enlace con una energía de disociación entre 100-170 kJ/mol, por lo que dependiendo de qué manera estén compuestos con mayor o menor energía de disociación disociarán muy lentamente o muy rápidamente, por lo visto en este caso no es la excepción, ya que sólo unas pocas clases de compuestos poseen esta energía de disociación, por lo que podemos dar por hecho, de que la temperatura al ir aumentando provoca que el peso molar sea menor por la energía cinética al separarse más rápidamente los compuestos y existir menos concentración, debido a que si ponemos atención en el punto máximo que siempre es 54.4% vemos que pierde capacidad de mantener su peso molecular más allá cuando este apenas a pasar los 40 °C, cumpliendo con lo que se dijo al principio de los resultados que la temperatura máxima solo soportaría a que sea menor a 150 °C, por lo que si llegáramos a esa temperatura, prácticamente no tendríamos casi nada del poliestireno, al estar abajo siempre de 1E03 y no cumpliría con el propósito de este proyecto, aunque daría pie a una investigación más profunda del comportamiento durante el proceso si esta llega a sobrepasar al límite.

Otro resultado que no podíamos dejar fuera, era el peso molecular promedio de los tres reactores, a base del cambio de las distintas temperaturas, por lo que también podemos observar en la **Figura 17**, nos damos cuenta que sigue el mismo patrón que la anterior, debido a que se encuentra en un punto máximo, pero esta va bajando hasta un punto mínimo que apenas sobrepasa los 5×10^3 , debido a la energía cinética utilizada para la conversión máxima para cada uno de los reactores presentes, algo importante que hay que destacar es básicamente la alineación o equilibrio de los 3 puntos de las temperaturas de 50 °C, 60 °C y 70 °C, siendo así que la de 60 °C sea el punto medio entre esos dos, porque como vimos con anterioridad esos resultados fueron los más destacados por la intercepción puntos y empezar a forma una asimetría para las figuras, de esta manera podemos indagar que un factor importante que hubiera destacado era el tiempo en que se llevaba a cabo el proceso el cuál cambia la partición o distribución de los componentes en el sistema, afectando con ello el tamaño de partícula, peso molecular y aumentando la probabilidad de que ocurran reacciones de transferencia de cadena e incluso que nos presenten o den producto secundario innecesario.

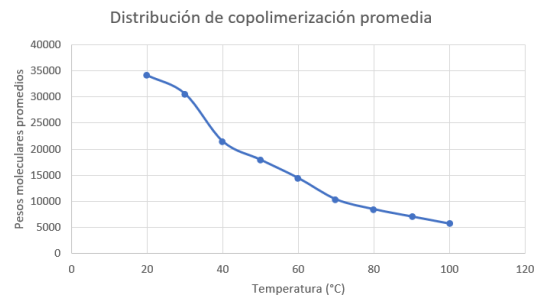


Figura 17. Gráfica de concentración de pesos molares promedios de la copolimerización.

Conclusiones

La copolimerización en emulsión del Estireno/Acrilato de Butilo es un sistema complejo al considerar los casos en que las interacciones son débiles o inexistentes, aceptando la existencia de la inestabilidad del tiempo de vida de dichos sistemas de manera despreciable frente al de la emulsión, debido a que el uso de una temperatura que creíamos que mantenerlo a 80 °C muestra una complicidad de que el proceso sea restringido o no adecuado, afectando la eficiencia del iniciador y la velocidad de polimerización, aunque nos permite obtener el poliestireno, este provoca que se obtenga en menores conversiones casi al final del proceso, por lo que a recurrir al cambiar algunos puntos claves como la temperatura este va afectando la interacción de moléculas para que pueda salir más o menos del tipo de resina que se requiere, pero no cumpliendo con las expectativas, incluso si se le cambia la cantidad de iniciador al principio del proceso, este nos da más polímero a proporciones pequeñas, pero aun siendo muy poco del producto final a la vez que también nos da más producto secundario que es necesario eliminar, por lo que se concuerda con la investigación dada desde un principio, que es un sistema difícil de manipular por los factores diversos que puedan afectar al proceso y que estos no den el resultado adecuado, o que incluso se tenga que realizar más proceso del necesario. Además las condiciones que se presentaron en cada uno de los reactores al ir disminuyendo la cantidad polimérica, nos demuestra que en general la temperatura influye en el comportamiento viscoelástico en el sentido de influir sobre los enlaces entre las cadenas, cuando la temperatura aumenta los enlaces se desenrollan y tiene lugar un flujo más rápido y fácilmente con menor tensión aplicada, pero si esta se encuentra a bajas temperaturas, el polímero se vuelve viscoso, por lo que no pierde tanta masa por prácticamente la energía cinética para su velocidad de reacción, por lo que las cadenas no deslizan y el polímero presenta un comportamiento más sólido y rígido, por lo que si concordamos de que el sistema llegara a presentar muy altas temperaturas, los enlaces de la cadena principal pueden destruirse, el polímero se quema o se carboniza, aunque no llegamos a ese punto de sobrepasar los 150 °C, nos podemos dar una idea, debido a un límite máximo que llegamos a los 100 °C, pero que no afecte en esta situación, por estar entre los rangos permitidos, aunque si no está dando menos peso molecular, por lo que este tipo de temperatura, es denominada de degradación, al limitar la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado de manera útil.

Agradecimientos

A la División de Ciencias Naturales y Exactas junto con el Departamento de Ingeniería Química por permitirse llevar a cabo el verano de investigación y darnos el apoyo económico para contribuir la facilidad del desarrollo del proyecto, también un agradecimiento especial por parte de la Universidad de Guayaquil, Ecuador por permitir la presencia de la alumna Kaima Linet Hernández Gilen participar y formar parte de este proyecto.

Bibliografía/Referencias

1. Ginsburger, Emmanuel et al. "Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate". *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 4493- 4514.
2. Pérez S., Amaury; Pérez, S., Eddy J; Segura S., Rutdali M "Simulation of the acrylic acid production process through catalytic oxidation of gaseous propylene using ChemCAD® simulator". *Revista chilena de ingeniería*, 27 (2019) 142-150.
3. Herrera Reséndiz, Juan & Monje, Anayansi & Ramírez, Sagrario "Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Styrene". *Conciencia Tecnológica* 50 (2015) 32-37.
4. Odian, G., Ed. John Wiley & Sons, *Principles of Polymerization*, (1991), Chap. 4, p. 350-371.
5. Yamak, H. B., *Emulsion Polymerization: Effect of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Copolymer Latexes*, (2013), *Polymer Science: In Tech*. Chap. 2, p. 35-72.