

LA POLIMERIZACIÓN CONTINUA EN EMULSIÓN DE COPOLÍMEROS

VINÍLICOS

José A. Acle

Technical Consultant

RESUMEN

La polimerización continua en emulsión presenta una oscilación cíclica de propiedades debida a las alteraciones en la formación de las partículas y en la conversión a lo largo del proceso, sin embargo, estas variaciones periódicas se pueden eliminar con un pre-polímero formado por una pequeña cantidad de monómero y todo el tensioactivo ó coloide que interviene en la reacción. Este pre-polímero, que corresponde al periodo de pre-nucleación en el que se forman las partículas primarias, se utiliza como un aditivo en la continua para que las partículas solo crecerán sin posibilidad de formarse otras nuevas.

La polimerización continua de los monómeros vinílicos líquidos puede realizarse en reactores convencionales o tubulares. Los primeros son los mas utilizados, con tiempos de residencia largos (3-4 horas) y en los que se producen las oscilaciones descritas, mientras que los tubulares se usan mucho menos, generalmente no tienen oscilaciones periódicas, los tiempos de residencia son cortísimos (4-8 min) y se pueden utilizar con los monómeros gaseosos que se polimerizan a presión, si se consigue una buena conversión por medio de sistemas catalíticos redox de alta eficacia, y por la unión de varios reactores en serie.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros en emulsión han tenido un desarrollo espectacular en los últimos treinta años. La gran diversificación de estos productos y sus muchas posibilidades de aplicación (adhesivos, pinturas, recubrimientos de papel, textiles, etc..) han aumentado

notablemente su demanda obligando a usar en su fabricación reactores cada vez más grandes y a buscar técnicas de producción alternativas, como la de la polimerización continua con la cual, los reactores de tamaño medio (por ejemplo, 5 Tm.), obsoletos en muchas ocasiones, pueden dar una producción 2-3 veces mayor.

Los polímeros en emulsión se fabrican en batch, semi-continuo y continuo. El proceso de la polimerización en batch, que es el método más antiguo, se realiza cargando inicialmente en el reactor todos los ingredientes y se utiliza en la obtención de homopolímeros y copolímeros vinílicos de reactividades semejantes para que el polímero tenga una estructura uniforme (por ejemplo: acetato de vinilo y etileno). La presencia de todo el monómero en el reactor desde el principio del proceso exige un cuidadoso control de la exotermia de la reacción.

En la polimerización semi-continua, todo o gran parte del monómero se dosifica en el reactor a lo largo de un tiempo lo que favorece el control de la exotermia y permite obtener copolímeros con una composición uniforme aunque sus reactividades sean diferentes. Este método de polimerización es el más utilizado para la fabricación industrial de los polímeros en emulsión con casi todos los monómeros convencionales y tiene la ventaja de admitir gran cantidad de variables con lo que se pueden obtener productos de muy diversas características.

La polimerización continua, podría considerarse como una prolongación de la semi-continua, que se inicia cuando el reactor está lleno. En ese momento se empiezan a cargar en continuo todos los ingredientes del proceso y a la vez, y en esto difiere totalmente de los otros métodos, se va sacando producto terminado del reactor de modo

que el volumen ocupado se mantiene constante.

Los reactores para la fabricación en batch y semi-continua son cubas con agitador y condensador cuando se utilizan para la fabricación con monómeros líquidos, mientras que para los gaseosos son autoclaves que operan a presión. En ambos casos hay una serie de conexiones para la entrada de los diversos aditivos: monómeros, tensoactivos, disoluciones de oxidantes, reductores, etc.

La polimerización continua puede hacerse en uno o varios reactores convencionales conectados entre sí (reactores en cadena), o en reactores especiales entre los que destacan los tubulares. La utilización de unos u otros depende mayoritariamente de razones económicas, de escalas de producción y del número de tipos que se fabrican.

Aunque la polimerización continua parece semejante a la semi-continua, su cinética es diferente, fundamentalmente por que el producto se esta polimerizando constantemente en presencia de un polímero ya formado lo que desencadena importantes cambios en la formación de las partículas.

La formación de las partículas. La primera teoría cualitativa sobre los mecanismos de la polimerización en emulsión en batch, fue ideada por Harkin en 1946. Las partículas del polímero se forman cuando un radical libre, generado en la fase acuosa, se difunde dentro de una micela hinchada de monómero. En 1948, Smith/Ewart desarrollan un modelo cuantitativo para esta teoría, y en el llamado Caso II, para las reacciones en batch, consideran que toda la polimerización tiene lugar en las partículas y

que el radical libre no sale fuera de estas. Este modelo fue estudiado para el estireno, monómero de baja solubilidad en el agua (0,03%) [1 y 2].

El acetato de vinilo, por su alta solubilidad en el agua (2,3%), es uno de los monómeros que más se desvían de la teoría de Smith/Ewart por los siguientes aspectos:

- 1.- La polimerización ocurre mas en la fase acuosa que en las micelas,
- 2.- El número de partículas depende mas de la velocidad de coalescencia que de los mecanismos de crecimiento, y
- 3.- La velocidad de transferencia del radical fuera del lugar de la polimerización es alta por lo que la desorción domina la situación [3].

Para Fitch/Tsai en lugar de la iniciación es la fase acuosa, donde el radical primario reacciona con el monómero disuelto en el agua formando un oligómero que continua creciendo hasta precipitar del medio formando una partícula primaria. El oligómero alcanza un tamaño crítico y precipita para formar la partícula primaria o es capturado por una partícula ya existente. La formación de partículas primarias continua hasta que todas son capturadas por otras, en ese momento el tensioactivo libre ha desaparecido [4]. El tamaño de las partículas esta determinado por la cantidad de tensioactivo y su efectividad en la estabilización de las partículas del polímero.

El oligómero es función de la solubilidad del monómero, y continua en disolución hasta alcanzar ese tamaño crítico que no es otro que el del límite de su solubilidad en la

fase acuosa (agua + tensioactivo).

En la formación de las partículas (dN/dt) se involucran: la velocidad de iniciación (R_i), la velocidad de captura (R_C) y la velocidad de floculación (R_f) o coalescencia.

$$\frac{dN}{dt} = R_i - R_C - R_f$$

En la fase inicial de un proceso convencional (no continuo), cuando no hay partículas, $dN/dt = R_i$, y cuando ya las hay entra en juego una probabilidad de captura con lo que

$$\frac{dN}{dt} = R_i - R_C$$

La coalescencia ocurre cuando se alcanza un área superficial crítica en función del agente estabilizante que obliga a la unión de dos o varias partículas para reducir la superficie libre e ir a un sistema más estable.

El hecho de que haya o no captura de la partícula primaria por otras partículas es función del número de partículas, N , del promedio de la distancia que recorre el macroradical desde su formación a su captura por una partícula L , y del tamaño de las partículas, $(P_r)^2_p$.

Por lo tanto, la expresión $dN/dt = R_i$ toma la forma siguiente:

$$\frac{dN}{dt} = R_i (1 - NLP_r^2) \quad [5]$$

En los primeros momentos de la polimerización semi-continua, cuando al reactor, que solo contiene la fase acuosa constituida por agua + tensioactivo + iniciador, se va añadiendo el monómero, se forman una gran cantidad de partículas de finísimo tamaño, son las partículas primarias, que dan al producto un color azulado y una alta tixotropía debida ese máximo de partículas formadas. En el acetato de vinilo ese punto se alcanza entre un 10-15% de la conversión [6].

Después, la adición continuada de monómero hace que estas partículas crezcan por captura o floculen entre ellas, por lo que el número se va reduciendo mientras que el tamaño va aumentando en función de la cantidad y tipo de tensioactivo presente (Tabla 1). Al mismo tiempo, el color se hace más blanquecino y la viscosidad disminuye a pesar de aumentar el contenido sólido.

Cuando se completa el proceso inicial y se ha alcanzado un cierto volumen de ocupación en el reactor, comienza el proceso continuo. En ese momento se empiezan a meter en el reactor todos los componentes de la polimerización (monómero, disolución de tensioactivo, de iniciador, etc.) y a la vez por el fondo se va sacando, de forma continua, una cantidad equivalente de polímero.

Durante los primeros momentos del proceso continuo, el tamaño de las partículas

sigue creciendo mientras que su número disminuye debido a que se está sacando continuamente polímero terminado (97-98% de conversión). Esto da lugar a una reducción de la superficie total de las partículas por lo que necesitarán menos tensioactivo para su estabilización, y al mismo tiempo, la disminución del número de partículas da lugar a una mayor separación entre ellas y por lo tanto L aumenta.

Tabla 1. Cambios de las partículas en la polimerización semicontinua.

Tiempo (min.)	Conversión (%)	Diámetro partículas (μm)	Número partículas mL látex 10^{14}
15	5,0	0,150	4,8061
30	68,5	0,165	2,9128
40	74,0	0,175	2,6371
60	80,0	0,200	1,9098
75	84,5	0,215	1,6238
90	87,0	0,240	1,2019
105	90,0	0,252	1,0741
120	91,3	0,282	0,7792
140	94,0	0,300	0,6649
160	95,5	0,310	0,6122
180	97,0	0,320	0,5633
200	96,0	0,325	0,5341
220	98,0	0,325	0,5452
240	97,5	0,325	0,5424

Ambos hechos, mayor separación entre las partículas y más tensioactivo libre dan lugar a una nueva generación de partículas. Estas nuevas partículas, por su fino tamaño suponen una alta superficie de modo que todo el tensioactivo queda unido a ellas para su estabilización y, por lo tanto, cesa la formación de partículas. Se inicia así una generación cíclica de partículas, típica de la polimerización continua, que desemboca en distribuciones con varios picos y largas colas (Figura 1).

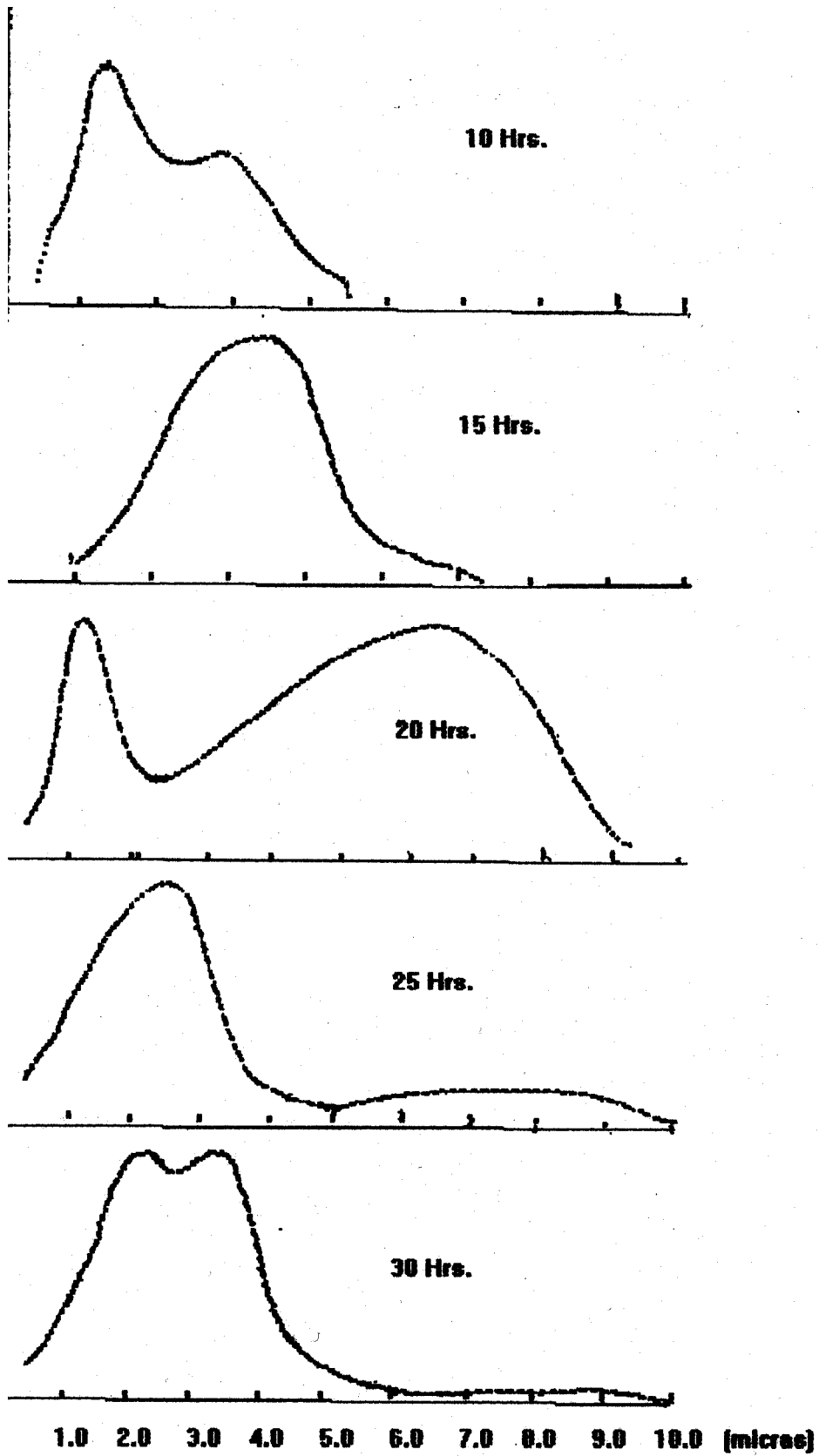


Figura 1. Distribución de partículas en un proceso continuo poliacetato de vinilo con alcohol polivinílico. Tiempo de residencia 5 horas.

La consecuencia de todo lo dicho es que en un proceso continuo la nucleación y el crecimiento son simultáneos y, por lo tanto, hay una distribución de partículas tanto por edades como por tamaños. La distribución de tamaños varía con los tiempos de residencia, de modo que a mayores tiempos de residencia, partículas mayores [7].

Las variaciones del tensioactivo, libre y absorbido, dan lugar a los cambios en el número de partículas (N_p), de modo que pueden relacionarse entre sí según la expresión siguiente:

$$N_p = R_i q \left(\frac{S_L}{S_a + S_L} \right)$$

donde q es el tiempo medio de residencia, S_a y S_L es el tensioactivo absorbido y libre.

Las oscilaciones cíclicas son un factor dominante de la polimerización continua [8-10], hay cambios en la formación de las partículas y en la conversión. Los primeros afectan a todas las características ligadas al coloide (viscosidad, sedimentación, y estabilidad, así como brillo, claridad y absorción acuosa del film), mientras que por la conversión varían el contenido sólido y el monómero libre.

La polimerización continua en reactores convencionales puede iniciarse a partir del reactor lleno de agua, de fase acuosa (agua + tensioactivo y, opcionalmente, un coloide) y de emulsión procedente de un proceso anterior o como continuación de un proceso semicontinuo, sin embargo, esto no afecta a las variaciones cíclicas en la formación de las partículas aunque sí puede retrasar o acelerar su aparición.

Los Pesos Moleculares. En la polimerización en batch al estar presente todo el monómero desde los primeros momentos de la reacción se favorece la formación de altos pesos moleculares con una distribución estrecha. En la semi-continua, la cantidad de monómero absorbida en la partícula es muy pequeña, y constante a lo largo de la reacción, y así los pesos moleculares son más bajos con distribuciones anchas, sin embargo, con esta situación se favorecen las reacciones de transferencia al polímero que dan lugar a ramificaciones [11]. En la continua se observa una reducción de la amplitud en la distribución de los pesos moleculares; desaparecen los valores altos y se va hacia una uniformidad continua. En cuanto a la polidispersidad, los valores se van reduciendo en las primeras generaciones (4-5) para mantenerse luego prácticamente constantes [12]. Los cambios cíclicos parece que afectan en mayor grado a las reacciones de transferencia por lo que se producen largas cadenas ramificadas que en muchos casos pueden llegar a desestabilizar al polímero. Una comparación los tres sistemas de polimerización permite hacernos una idea de las diferencias más importantes que hay entre ellos (véase la Tabla 2).

Tabla 2. Sistemas de polimerización en emulsión.

Polimerización	Batch	Semi-continua	Continua
Volumen ocupado	Constante	Variable	Constante
Monm/Polm a FA (1)	Constante	Variable	Constante
Tens. en reactor	Constante	Variable	Constante
Exotermia	Variable	Constante	Constante
Agitación/Volumen	Constante	Variable	Constante
Copolímeros	No homogéneos	Homogéneos	Homogéneos
Formación Partículas	Intervalo I	Todo el proceso	Todo el proceso
Distribución Partículas	Estrecha	Ancha	Ancha
Distribución Peso Mol..	Estrecha	Ancha	Ancha

(1) Relación monómero/polímero frente a la fase acuosa.

El control de la polimerización continua. Para evitar las oscilaciones periódicas en la generación de las partículas, es necesario eliminar las nucleaciones incontroladas que son debidas al tensioactivo libre. En un proceso semi-continuo, el tensioactivo forma parte de la fase acuosa inicial donde se forman las partículas primarias con un 10-15% del monómero, luego las partículas aumentan de tamaño y se reducen en número sin formarse otras nuevas, ya que no hay tensioactivo libre que permita una nueva nucleación.

La condición que es necesario introducir en la continua para eliminar la generación de nuevas partículas consiste en sustituir la adición continua de tensioactivo por un germen de partículas primarias formadas con una pequeña cantidad (10-20%) de monómero. Este germen de partículas primarias contiene, de forma latente, las características genéricas del producto inalterables a lo largo de la continua.

En la polimerización continua con pre-nucleación, la adición de este germen de partículas primarias evita la formación de otras nuevas a lo largo del proceso. Puesto que ya no hay tensioactivo libre, las partículas solo crecen, dando lugar a distribuciones unimodales sin variaciones a lo largo de las generaciones. Es una situación de crecimiento controlado en cada momento ya que se impide la formación de nuevas partículas y el aumento desmesurado de las mas viejas (véase Figura 2).

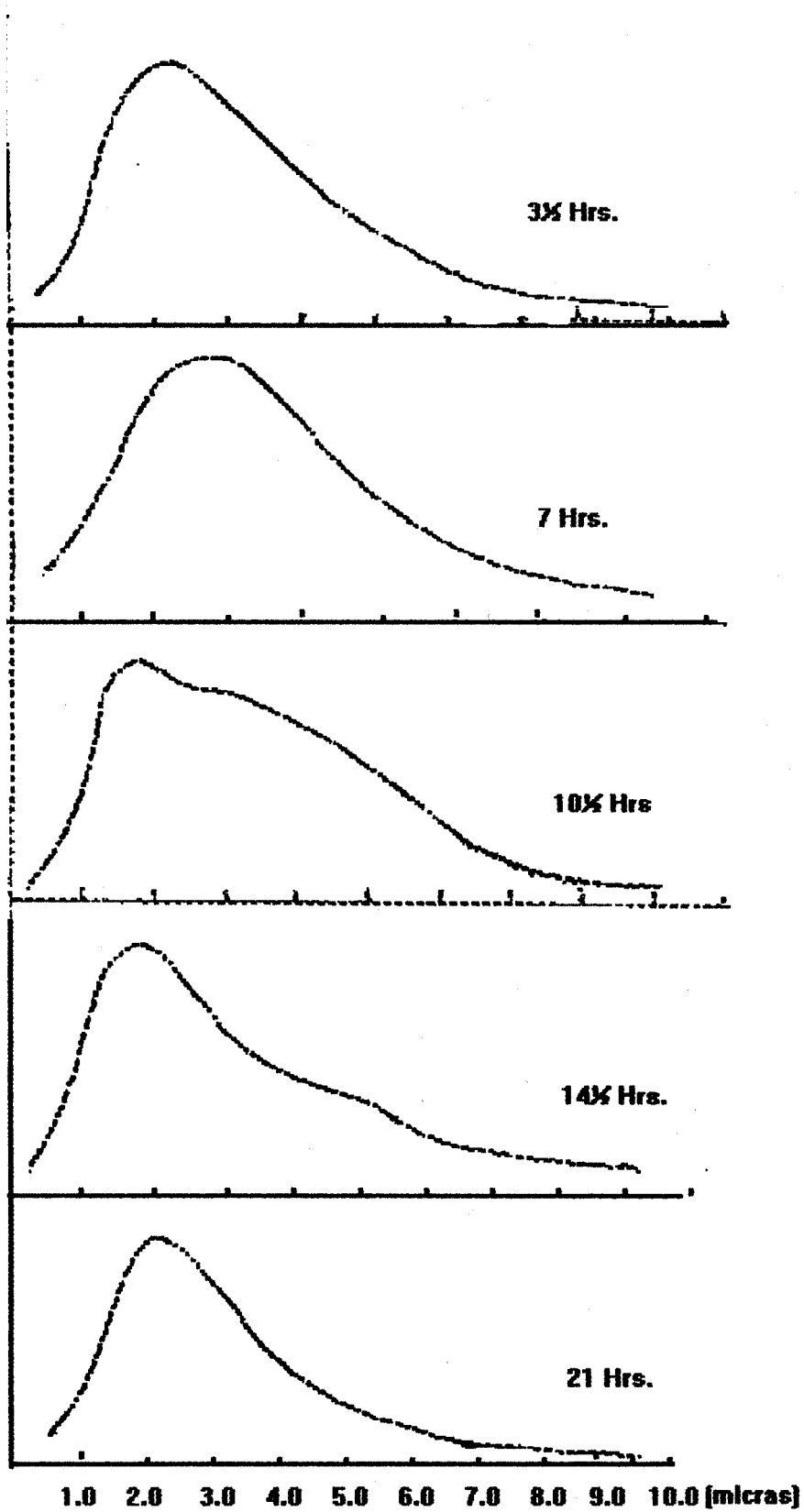


Figura 2. Distribución de partículas en un proceso continuo. Poliacetato de vinilo + alcohol polivinílico con prenucleación. Tiempo de residencia 3,5 horas.

La formación de este germen de partículas se realiza en un reactor aparte. Puede ser un reactor independiente o un sistema de varios, reactores en cadena, pero lo importante es que este germen sea lo mas constante y uniforme posible pues cualquier alteración se transmitirá después al polímero fabricado en continuo.

Por otro lado, el hecho de estar introduciendo constantemente un 10-20% de monómero polimerizado permite reducir el tiempo de residencia, por ejemplo, un proceso semi-continuo con una carga continua de 5 horas, en continuo con pre-nucleación duraría de 3-3½ horas.

El efecto de la pre-nucleación sobre los pesos moleculares es mucho menor que en las partículas, las distribuciones siguen siendo anchas aunque se observa un cierto aumento en los valores de M_w y M_n (Tabla 4). La formación de ramificaciones sigue siendo importante pero se observa una mejoría en la estabilidad.

Tabla 4. Valores de M_w y M_n en los distintos sistemas de polimerización.

Proceso	M_w	M_n
Semi-continuo	$1,9 \times 10^5$	$0,45 \times 10^5$
Continuo	$1,2 \times 10^5$	$0,40 \times 10^5$
Continuo (Pre-nucleación)	$1,6 \times 10^5$	$0,55 \times 10^5$

La polimerización continua con pre-nucleación permite, en ciertos casos, hacer industrial-mente procesos semi-continuos sin que varíen las propiedades. Para esto, solo es necesario estudiar cuidadosamente la composición del polímero germen haciendo que

se corresponda con la fase inicial de la semi-continua, con lo cual el producto obtenido poseerá las características del original.

La continua, desde el punto de vista de la producción, supone una notable ventaja pues se reduce la incidencia de los tiempos muertos en la duración total del proceso. En un proceso semi-continuo la preparación de la fase acuosa, calentamiento, terminación, enfriamiento, descarga y limpieza gravan notablemente su duración (12-14 horas, de las cuales de 4-5 corresponden a las adiciones continuas), sin embargo, en la continua, este gravamen disminuye al aumentar la duración de la carga continua de modo que la producción se puede multiplicar por $2\frac{1}{3}$, con lo que un reactor de tamaño medio (5 Tm.) puede producir como uno mayor pero con un precio menor.

Las limitaciones de la continua. La polimerización semi-continua en emulsión es una técnica que permite obtener una gran variedad de productos con solo cambiar la forma de combinar los distintos componentes, por esto, se ha impuesto sobre las otras en la fabricación industrial (Tabla 5).

La polimerización continua con pre-nucleación solo se puede aplicar a los casos en los que todo el tensioactivo va en la carga inicial por que entonces el polímero germen corresponderá a la fase de polimerización inicial o nucleación y en la adición continua ya no habrá tensioactivo, evitándose así la formación incontrolada de nuevas partículas. En los casos en los que el tensioactivo se carga continuamente no se puede aplicar la técnica de la pre-nucleación, y el polímero hecho en continua será diferente del hecho en semi-continua.

Tabla 5. Adición de componentes en la polimerización semi-continua.

Carga inicial	Carga continúa
Agua + Tensioactivo + Iniciador ⁽¹⁻³⁾	Monómero
Agua + Tens. + Iniciador + 5-50% Monómero	50-95% Monómero ⁽⁴⁾
Agua + Iniciador	Monómero + Tensioactivo + Iniciador
Agua	Pre-emulsión (Mon. + Tens + Agua) + Iniciador

(1) Los iniciadores pueden ser de descomposición térmica a temperaturas de 70-85 °C, o sistemas redox que operan entre 30-60 °C, aproximadamente.

(2) Estos procesos pueden llevar también coloides generalmente en carga inicial.

(3) Los tensioactivos pueden tener carácter aniónico o no-iónico (raramente catiónico), y se utilizan solos o en mezclas. Dentro de cada grupo también hay una gran variedad de composiciones.

(4) El peso molecular es función, entre otros factores, de la cantidad de monómero inicial.

En la técnica de la pre-nucleación pueden utilizarse tanto los iniciadores térmicos como los redox. Tampoco hay limitación en cuanto a las temperaturas, sin embargo, el aumento de frigorías durante la continua de un proceso continuo favorece el control de la exotérmica en los procesos a alta temperatura y, por tanto, la reducción de la duración de la carga continua puede ser más significativa.

Los monómeros también pueden tener una limitada utilización en la continua cuando se trata de productos de baja o diferente reactividad que exigen, para copolimerizar, ir en cargas, en carga inicial o en carga final. Este puede ser el caso de ciertos monómeros funcionales que tienen que añadirse en un momento determinado del proceso para aportar ciertas características específicas de reticulación, estabilización,

etc.

Un caso aparte son los copolímeros EVA (copolímeros acetato de vinilo/etileno con o sin cloruro de vinilo) que se polimerizan bajo presión de etileno (10-100 bares). Estos procesos son más complejos que los convencionales pues inicialmente hay que presurizar la fase acuosa con etileno y al final hay que reducir de la presión del reactor para poder llegar al grado de conversión adecuado,

En algunas las patentes se han descrito procesos de este tipo hechos en continua en reactores convencionales utilizando varios conectados entre sí: el primero para saturar la fase acuosa con el etileno, el segundo para el polímero germen, el tercero para polimerizar, y los demás para ir completando el proceso reduciendo poco a poco el etileno libre. Su complejidad los hace poco interesantes y caros pues los reactores que se utilizan son autoclaves, lo que hace suponer que se trata de proyectos experimentales nunca ejecutados en la práctica.

La polimerización continua en emulsión se puede realizar en reactores convencionales y especiales, en estos hay que destacar el tubular (“loop”) que trabaja en circuito cerrado bajo presión, y que está avalado por varias patentes, incluso para la producción de copolímeros EVA.

La polimerización en reactor tubular. Un reactor tubular consiste en un lazo de tubo encamisado conectado a la entrada y salida de una bomba de circulación de modo que se forma un circuito cerrado. Los diversos componentes de la reacción se meten en el

circuito por una válvula situada antes de la bomba de circulación y la salida para el producto polimerizado debe situarse inmediatamente antes de la de las entradas (véase la Figura 3).

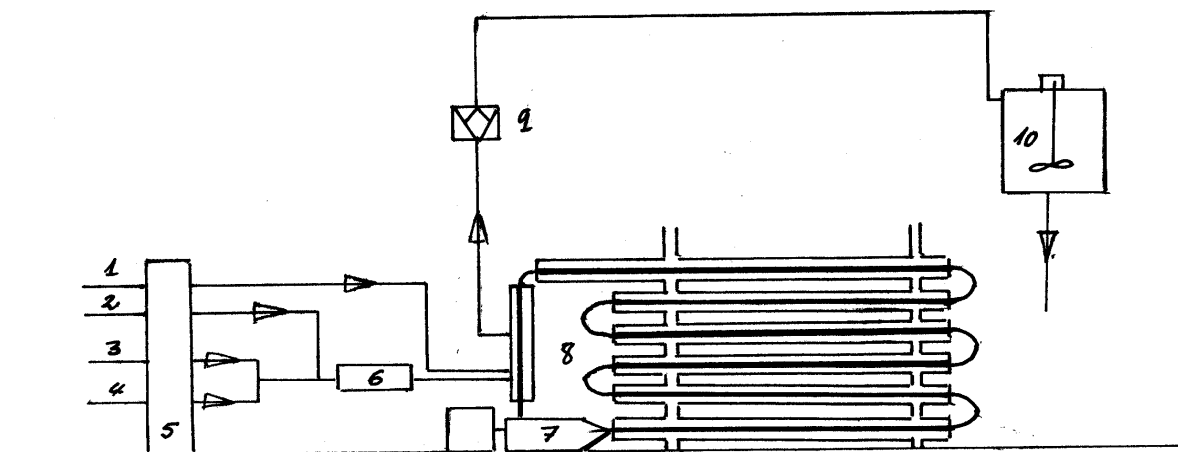


Figura 3. Diagrama de flujo de un reactor tubular: 1) Reactor, 2) Oxidante, 3) fase acuosa, 4) fase monómeros, 5) bomba dosificadora, 6) Mezclador, 7) bomba de circulación, 8) reactor, 9) válvula de presión, 10) terminador.

La bomba de circulación es de desplazamiento positivo y funciona a altos caudales pero siempre manteniendo un flujo laminar ya que se ha comprobado que la conversión crece con el número de Reynolds hasta un máximo, pero cae rápidamente y el producto coagula cuando se opera en un régimen turbulento [13]. Estos aspectos se deben tener en cuenta al diseñar un reactor tubular pues los codos pueden provocar alteraciones en el flujo que darán lugar a una mayor tendencia a la coagulación, formación de sedimentos, etc.

En un reactor convencional de cuba agitada el calor de la polimerización de los distintos monómeros va calentando la masa total y es difícil o imposible controlar la exotérmica solo con la camisa externa del reactor, por lo que se necesitan intercambiadores (externos o internos), sin embargo, un reactor tubular debe ser visto

como un intercambiador continuo en el que el control de la temperatura es mucho más fácil y así la duración del proceso se puede reducir a periodos cortísimos. Por ejemplo, el proceso continuo en un reactor convencional necesita una adición continua de monómeros de 3-4 horas para poder controlar y mantener la temperatura de la reacción, mientras que en un reactor tubular la adición continua puede estar entre 4-8 minutos

Un reactor tubular de 50 litros de capacidad con un tiempo de residencia de 5 minutos produce unos 600 litros/hora de emulsión. Si el caudal de circulación dentro del reactor tubular es de 20-60 veces la carga, para los 600 litros/hora los caudales se sitúan entre 12.000-36.000 litros/hora, y si un 50% de la carga es acetato de vinilo la cantidad de calor generada es del orden de las 60.000 kcal/hora, por lo tanto, considerando de una parte las altas velocidades de circulación de la masa dentro del reactor tubular (caudal de la bomba de circulación) y por otra las grandes cantidades de calor que hay que eliminar, nos encontramos con que un reactor tubular es un aparato bastante pequeño que tiene un tamaño límite [14 - 15].

El tamaño óptimo de los reactores tubulares para la polimerización en emulsión del estireno se ha estudiado utilizando como base las relaciones entre los calores de conducción, convección, y reacción según los números de Reynolds, Prandtl, Schmith y Damkohler, de modo que se puede establecer la longitud y radio del tubo que permita conseguir una velocidad de reacción máxima con una adecuada disipación del calor [16]. Los reactivos de la polimerización se introducen en el reactor tubular por medio de bombas dosificadoras y el polímero formado sale al exterior a través de una válvula de sobrepresión de modo que dentro del reactor se opera, para los monómeros líquidos convencionales, a presiones entre 1-3 bares, y para los gases como el etileno hasta 100 o

más bares, aunque si se polimeriza a bajas temperaturas con menores presiones se pueden obtener copolímeros con alta proporción de etileno.

Para conseguir una buena conversión (97-99%) en este tipo de reactores es necesario utilizar sistemas redox que operan a bajas temperaturas. En los copolímeros vinílicos convencionales como acetato de vinilo con acrilatos, maleatos, versatatos, etc. los sistemas basándose en el hidroperóxido de t-butilo con metabisulfito sódico o similares son suficientes, sin embargo, para los copolímeros con monómeros gaseosos se necesitan sistemas más eficaces, como el formado por Mn^{+3} + metabisulfito [17], para poder alcanzar la conversión adecuada aunque que para llegar a la óptima sea necesario operar con dos o mas reactores tubulares conectados en serie [18].

Los iniciadores térmicos habituales (persulfatos, agua oxigenada, etc.) no están excluidos de este tipo de procesos, sin embargo, su uso tiene varios inconvenientes, por un lado es necesario calentar el reactor para iniciar la reacción con lo que la posibilidad de coagulación y ensuciamiento interno son mayores y por otro la conversión, en tan cortos periodos de tiempo, es menor que con los sistemas redox. En el momento inicial, el reactor puede estar lleno de fase acuosa o de emulsión, se conecta la bomba de circulación y se inicia la adición de los componentes de la reacción, en dos flujos, uno puede ser una pre-emulsión de monómero + oxidante + tensioactivo + agua y la otra agua + reductor (con o sin tensioactivo y coloide), aunque también puede hacerse la pre-emulsión con un mezclador colocado en línea. Pueden estar presentes otros ingredientes, como controladores de pH, cortadores de cadena, etc. así como un flujo de nitrógeno.

La reacción se inicia inmediatamente con lo que la temperatura sube y al mismo

tiempo lo hace la presión hasta alcanzar el nivel marcado en la válvula de descarga, en cuyo momento empieza a salir producto con un grado de conversión bajo. En realidad como la válvula de descarga esta tarada a una baja presión (1-3 bares) y la velocidad de entrada de los afluentes es muy alta, en pocos minutos se llega a ese valor y empieza a salir producto que aun no ha alcanzado el nivel de conversión máxima. El grado adecuado de conversión entre 97-99% se alcanzara progresiva-mente al sustituir el polímero formado a la carga inicial del reactor, lo que equivale a 4-6 veces el tiempo de residencia.

Para llegar al grado de conversión máximo (99,5-99,9%) y enfriar, el producto se introduce en un tanque agitado (tanque de maduración o terminador) donde se puede añadir un sistema redox semejante al utilizado en la polimerización. En los copolímeros vinílicos convencionales se opera de este modo sin mayores problemas, sin embargo, cuando se trabaja con monómeros gaseosos como el etileno, si no se alcanza una conversión suficiente, es necesario utilizar un tanque de maduración que pueda operar a presión, lo que es caro y poco atractivo, por lo que una mejor solución en este caso puede ser recurrir a varios tubulares conectados en serie, y trabajar con temperatura y presión mas bajas. En los reactores tubulares también hay variaciones en la distribución de partículas y en la conversión, sin embargo, estas oscilaciones, no se parecen a las de los reactores convencionales [19]. Las distribuciones de partículas inicialmente pueden presentar cambios en la posición del máximo e incluso pueden llegar a ser bimodales, sin embargo, estos cambios raramente son periódicos y tienden a desaparecer cuando avanza el proceso, lo que indica que se alcanza un estado estacionario (véase la Figura 4).

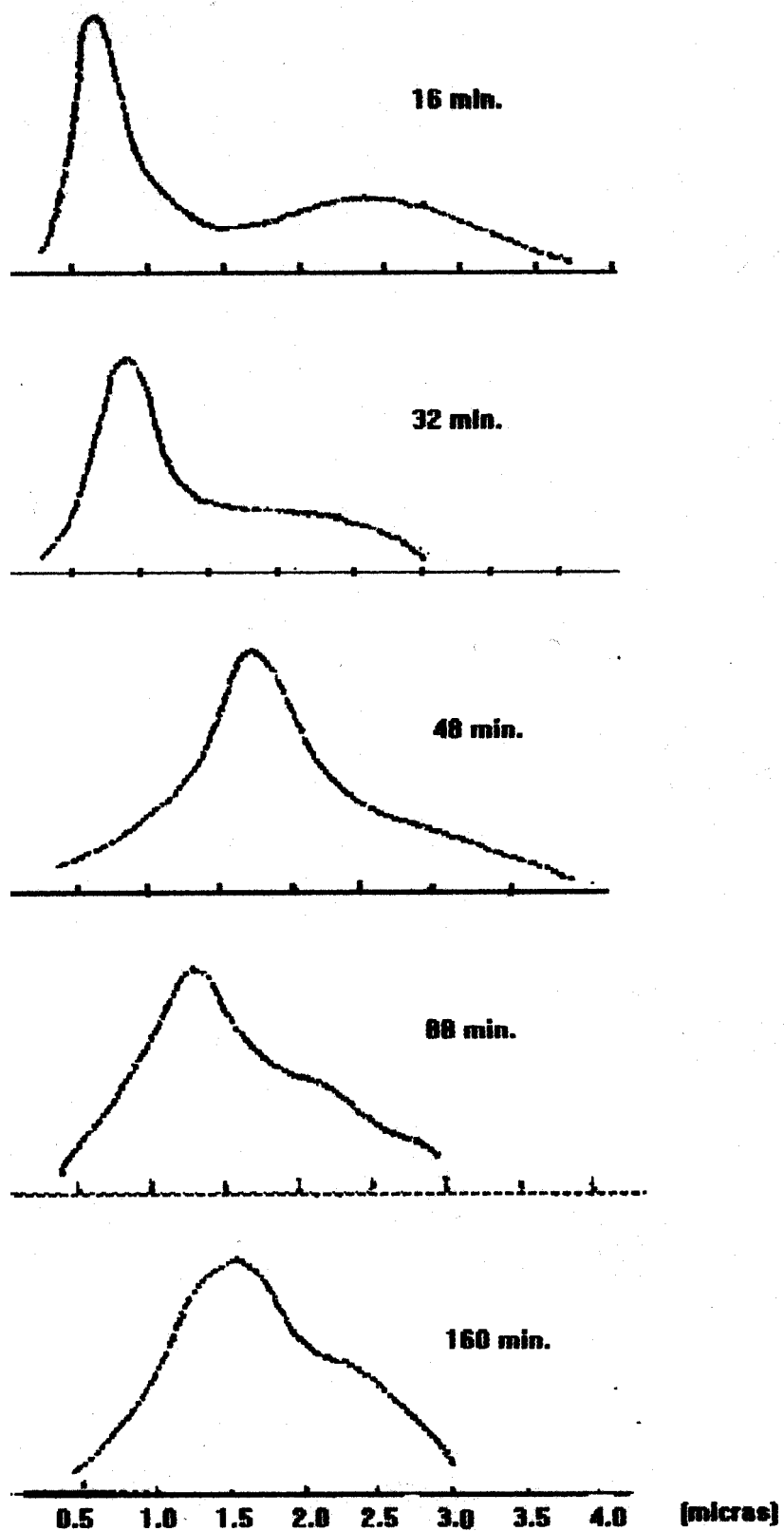


Figura 4. Distribución de partículas en un reactor tubular. Copolímero vinílico + tensioactivos [tBH/metabisulfito]. Tiempo de residencia 8 minutos.

La aparición inicial de estas alteraciones en las distribuciones podría ser debida al tensioactivo que formando parte de la fase acuosa que se introduce en el reactor antes de empezar el proceso y que según avanza va desapareciendo con lo que se llega a ese estado uniforme o estado estacionario en el que la distribución de partículas es mantiene mas o menos constante.

La probabilidad para el crecimiento de las partículas disminuye cuando la velocidad de la adición de los componentes aumenta, lo que indica que las alteraciones son menores con un tiempo de residencia tan corto. Desaparecen las colas de grandes tamaños y se llega a una distribución más amplia cuando se alcanza el estado estacionario. Conectando dos o tres reactores tubulares en serie se puede conseguir que desde el primer momento del proceso la distribución sea más homogénea, puesto que en el primero hay una formación de partículas que se completa en el segundo o tercero. También se alcanza una mayor conversión con este sistema.

Las altas velocidades de adición de los componentes por los cortos tiempos de residencia obligan a una perfecta sincronización en su dosificación ya que cualquier alteración en este sentido se traduce inmediatamente en cambios en la conversión y en la distribución de las partículas que pueden ser interpretados, erróneamente, como cambios en la cinética de la polimerización continua.

La cinética de este tipo de procesos ha sido estudiada fundamentalmente con el estireno, mientras que sobre copolímeros vinílicos apenas hay publicaciones posiblemente por la poca difusión y utilización de este método de polimerización [20].

Bibliografía

- (1) Harkin, W.D., J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1428 (1947)
- (2) Smith, M.W. y Ewart, R.H., J. Chem. Phys., **16**, 6, 592 (1948)
- (3) Vanderhoff, J.W., 7th Sorth Course I, Lehigh University (1976)
- (4) Fitch, R.M. y Tsai, C.H. "Polymer Colloids", Plenum Press, N.Y. (1971)
- (5) Fitch, R.M., Br. Polym. J., **5**, 467 (1973)
- (6) Bataille, P., Van, B.T. y Pham, Q.B., J. App. Polym. Sci., **22**, 3145 (1978)
- (7) Aleman, J., Rev. Plast. Mod., 376 (1976)
- (8) Kipassirides, C.K., MacGregor, J.F., y Hamielec, A.F., The Cannadian J. Chem. Eng., **58**, 48 (1980)
- (9) Kipassirides, C.K., MacGregor, J.F. y Hamielec, A.F., Cannadian J. Chem. Eng., **58**, 65 (1980)
- (10) Green, R.K., y Poehlein, G.W., Polym. Prep., **16**, 1, 296 (1975)
- (11) Friis, N. y Hamielec, A.E., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1247 (1974)
- (12) Acle, J.A., 75 Aniversario Real Soc. Esp. de Fisica y Química, Madrid, 2-7 Octubre, 29, 3-16 (1978)
- (13) Rollin, A.L., Patterson, I., Huneault, R. y Bataille,P., Canadian J. Chem. Ing., **55**, 565 (1977)
- (14) Vatanatham, T. y Forsyth, T.H. 70th Annual Meeting of AIChE, November 13-17, 1977, New York.
- (15) Canadian Patent , n° 907.795 (1972)
- (16) European Patent App., 0 145 325 (1984)
- (17) Canadian Patent n° 985844 (1976)

(18) Khan, B., EuroCoat, **12**, 886 (1991)

(19) Geddes, K.R., Brit. Polym. J., **21**, 433 (1989)

(20) Gosh, M. y Forsyth, T.H., "Emulsión Polymerization", Piirma y Gardon Ed., ACS
Symp24, 367