

Selección de Tecnología

CAPITULO 3



3.1 Introducción

En este capítulo hablaremos del método de fabricación óptimo para la producción del caucho SBR. Existen dos tipos de procesos a grandes rasgos:

- Emulsión SBR
- Solución SBR

3.2 Proceso de Emulsión

La producción de caucho sintético SBR en emulsión (usualmente abreviado e-SBR) consiste en la utilización de un emulsificador como medio de reacción junto con el agua. A fines de la década de 1940, Smith y Ewart desarrollaron un modelo en el cual se representaban la polimerización de monómeros en emulsión.

El modelo contempla 3 etapas en el desarrollo de la polimerización:

- *1^{era} Etapa:*

Se coloca los monómeros en una mezcla de emulsificador (en el caso de SBR, los tensioactivos comúnmente utilizados son los jabones aniónicos) y agua. De esta manera se forma una fase acuosa con gotas de monómeros y micelas formadas por los tensioactivos en las cuales, en su interior, parte de los monómeros se alojan. Las micelas se encuentran en un equilibrio dinámico con las moléculas de emulsificador disueltas. La nucleación se detiene cuando el área de superficie se vuelve lo suficientemente grande como para absorber todas las moléculas emulsionantes. La polimerización comienza cuando se agrega el iniciador. Esta materia prima fundamental es la encargada de crear radicales libres disueltos en el agua. Estos se migran a través del agua hasta las micelas donde se encuentran los monómeros. Durante la primera etapa de la polimerización, los monómeros migran continuamente desde las gotas de monómero grandes a través de la fase de agua hacia las micelas y se agregan a las cadenas de polímeros en crecimiento. Al mismo tiempo, los iniciadores forman nuevas partículas.

La difusión de los radicales libres en las gotas de monómero generalmente no es importante para la velocidad de reacción durante la etapa de crecimiento y la velocidad de difusión del monómero suele ser adecuada para suministrar suficiente monómero para mantener la reacción en las partículas.

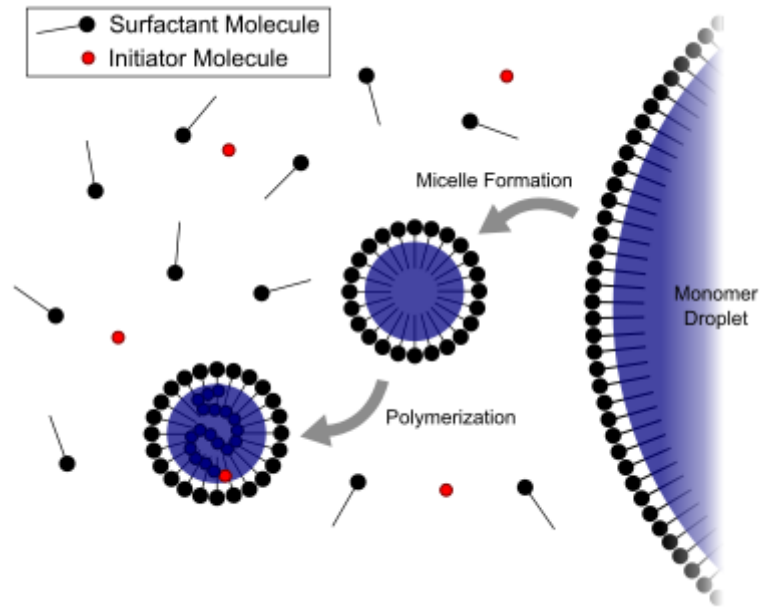


Figura 3.2-1: Proceso de nucleación

- *2^{da} Etapa:*

El área de la superficie de la micela es mayor que el de la gota del monómero, por ende, el iniciador reacciona con la micela y no con la gota. El número de partículas de polímero y la velocidad de polimerización aumentan a medida que se forman nuevos radicales y micelas de polímero. Eventualmente, todo el tensioactivo en el sistema ha sido absorbido o todas las moléculas iniciadoras han sido utilizadas por las partículas de polímero. En este momento, la velocidad de polimerización permanece más o menos constante. La micela “se hincha” transformándose en una partícula del polímero.

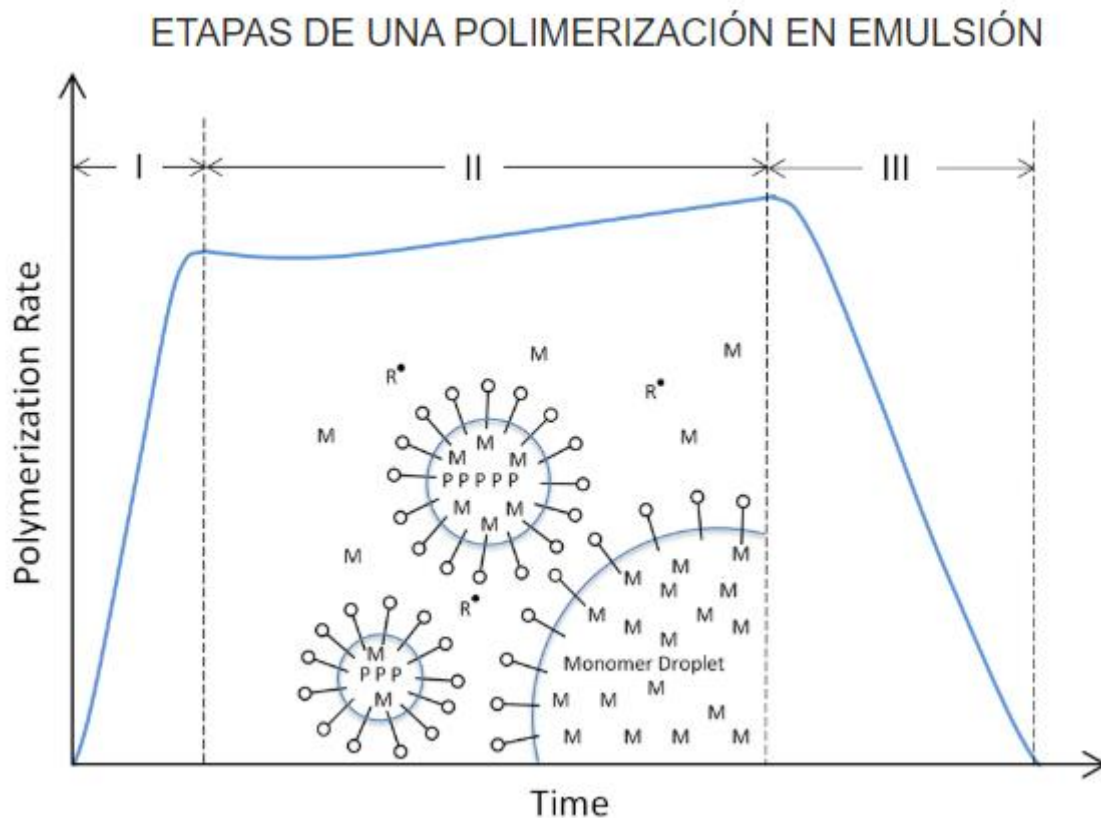


Figura 3.2-2: Etapas de la polimerización en emulsión

- **3^{er} Etapa:**

A medida que aumenta el tamaño de las partículas de látex, el tamaño de las gotas de monómero disminuye y eventualmente desaparecen. En esta etapa, la mezcla de reacción consiste únicamente en partículas de polímero hinchado de monómero, las llamadas partículas de látex y monómeros disueltos. Como las gotas de monómero ya no están presentes, tanto la concentración de monómero como la velocidad de reacción disminuyen constantemente con el tiempo. Con el aumento de la concentración de polímero, también se pueden esperar algunas reacciones de reticulación y ramificación. La reacción finaliza cuando se agotan todos los monómeros o cuando un segundo radical se difunde en las partículas de polímero y provoca la terminación biomolecular inmediata por desproporción o recombinación de dos radicales. Normalmente, se termina la reacción por la adición de un inhibidor o también llamado short-stop antes de que se agoten todos los monómeros.

De esta forma finalizada la Teoría de Smith-Ewart, con el resultado final de un látex en forma de solución coloide polimérica.

Existen dos tipos de polimerización en emulsión: emulsión en frío (5-10°C) y emulsión en caliente (50°C). En ambos casos, la polimerización se lleva a cabo por radicales libres y se necesita un iniciador para que comience. En el caso de la emulsión en caliente se utilizan peroxidisulfatos:



Estos radicales reaccionan con los monómeros, generando más radicales libres $M\cdot$ y así comenzar la polimerización por radicales libres

Mientras que en el caso de la emulsión en frío, el iniciador es una reacción redox. En ella participan un iniciador, un activador, un agente reductor y un formador de complejos:

- 1) $FeSO_4 + EDTA$ (formador de complejos) $\rightarrow Fe(EDTA)_2$ (activador)
- 2) $ROOH$ (Iniciador) + $Fe^{2+} \rightarrow RO\cdot + Fe^{3+} + OH^-$
- 3) $Fe^{3+} + SFS$ (agente reductor) $\rightarrow Fe^{2+}$
- 4) $RO\cdot + Monomero \rightarrow Polimero$

La conversión alcanzada en frío es de 60%, mientras que, si trabajo en caliente, alcanzaría el 70%. La principal diferencia obtenida de la emulsión en caliente y en frío, radica en las propiedades físicas del producto. Con la polimerización en frío se ven beneficiadas.

Además, en ambos casos participan modificadores. Gracias a ellos controlo la estructura de mi polímero, sus ramificaciones, el peso y longitud de cadenas.

Estos procesos de emulsión pueden darse de forma continua o tipo batch. Inicialmente, se empleaba la forma discontinua. Se colocaban todos los reactivos dentro de un reactor y, luego de determinado tiempo, cortaban la reacción. Con el pasar de los años, se desarrolló el sistema de trenes de reactores (todos a la misma temperatura) en donde la masa reaccionante va avanzando a través de los reactores, cumpliendo así el tiempo necesario para la reacción y pudiendo ingresar nuevos reactivos continuamente. Gracias a este tren, se evitan los tiempos muertos que había en el proceso batch y se genera un aumento en la producción realmente significativo.

Las ventajas de este tipo de proceso son:

- La formación de micelas aumenta la superficie de contacto entre los componentes involucrados, por ende, mejores condiciones de reacción.

- Proceso robusto frente a impurezas
- Tolerancia al agua (debe hacerse en ausencia de oxígeno)
- Alta conversión
- Se trabaja con bajas viscosidades (se trabaja en un estado coloidal de la materia)
- Se alcanzan copolímeros de alto peso molecular (alto nivel de ramificaciones)

El proceso en si consta de cuatro áreas:

- 1) Materias primas
- 2) Reacción
- 3) Recuperaciones de materias primas
- 4) Coagulación, secado y acabado

1^{er} Área → Este sector no solo consiste en la descarga y almacenamiento de las materias primas sino también en su preparación para alimentar a los reactores. En dicha área, se almacena el estireno, el butadieno, el modificador, el iniciador, el activador, el emulsificador, el agua DEMI, el short-stop y demás aditivos. En el caso de los monómeros, existen dos tanques para cada uno de ellos, es decir, un total de 4 tanques solo para hidrocarburos. Esto se debe a que en dos de ellos se encuentran los monómeros nuevos y en los dos restantes, los recuperados del proceso. Se adapta cada materia prima según corresponda y se hacen dos mezclas (una con los monómeros, el agua y el emulsificador y la otra con el iniciador de la reacción y el modificador), previo a entrar al reactor.

2^{da} Área → Se coloca las mezclas en los reactores en serie para que comience la polimerización. Estos se ven provistos de un encamisado para mantener la temperatura. Una vez atravesados todos los reactores, con sus respectivos tiempos de residencia, se le coloca el short-stop para terminar con la polimerización.

3^{er} Etapa → En la etapa de recuperación de reactivos, primeramente, se recupera el butadieno no reaccionado. Esto se logra con evaporadores flash a diferentes presiones. El vapor de butadieno se condensa y se almacena para su posterior uso.

El látex con contenido de estireno se bombea a una columna stripper en la que el monómero de estireno residual se separa poniendo en contacto el látex con vapor. El vapor de estireno se condensa y se almacena para su posterior uso.

4^{ta} Etapa → En la etapa de coagulación, el látex coagula y se convierte en migajas pequeñas suspendidas en agua. Las migas coaguladas se envían entonces a una etapa de lavado y secado, donde se deshidratan. La corriente de miga resultante, que contiene menos del 10% en peso de humedad, se extruda, se seca y se empaca en cajas o bolsones.

- Ciclopentano, ciclohexano, n-hexano o mezclas altamente compatibles con las diferentes composiciones poliméricas, pueden utilizarse como disolventes dependiendo condiciones climáticas.
- Producción de polímeros con microestructuras lineales radiales o ramificadas.
- Características avanzadas de diseño de procesos en secciones de polimerización y purificación.
- Pequeña cantidad de compuestos orgánicos volátiles (disolvente) que entran en la sección de acabado (baja liberación durante la extrusión).
- Configuración optimizada de la sección de extracción con disposición de tres etapas para minimizar el consumo de corriente sin emisiones de impacto.

El caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución se obtiene por medio de un agente aniónicocopolimerizado de estireno y butadieno iniciado por alquilos de litio en parafinas o disolvente ciclo alifático; debido a la gran diferencia en la relación de reactividad entre los dos monómeros, se requiere la adición de un modificador de extremo de cadena vivo para que cambie las reactividades y así obtener un copolímero bien aleatorizado.

La macroestructura del caucho puede ser manejada / conducida eficientemente por la selección apropiada del tipo de polimerización (discontinuo, continuo), condiciones de reacción y acoplamiento o ramificación, mejorando en gran medida las propiedades finales de los agentes vulcanizados del caucho. Vale la pena señalar que la ramificación de cadena larga, debido a las reacciones radicales forman brazos de alto peso molecular y esto es una ventaja competitiva de tecnología. Las propiedades elásticas del caucho no curado se modifican entonces en gran medida, permitiendo una incorporación y dispersión más fácil de las cargas.

El proceso se basa primero en la purificación de disolventes y monómeros a través de operaciones de destilación y adsorción, así como la cobertura con nitrógeno seco de todas las mezclas químicas y tanques de alimentación, con el fin de garantizar el nivel más bajo de venenos perjudicial para la reacción de polimerización.

Disolvente seco (n-hexano o ciclopentano), estireno, iniciador, butadieno y otros reactivos se cargan continuamente en el tren del reactor de polimerización o por lotes en una secuencia especificada a los reactores de polimerización por lotes, dependiendo en los grados a ser producidos. El control de la temperatura de reacción se activa mediante el uso de un reactor de ebullición mientras que el uso de un agente de asignación al azar apropiado asegura una aleatoriedad de estireno con el nivel deseado de unidad de vinilo.

Las condiciones de polimerización conducen a un agotamiento prácticamente completo de monómeros; al final de la polimerización los extremos de la cadena viva se terminan por la adición de sustancias que modifican la estructura polimérica; tanto radial, ramificado o el caucho lineal se pueden obtener para que coincida con las propiedades requeridas.

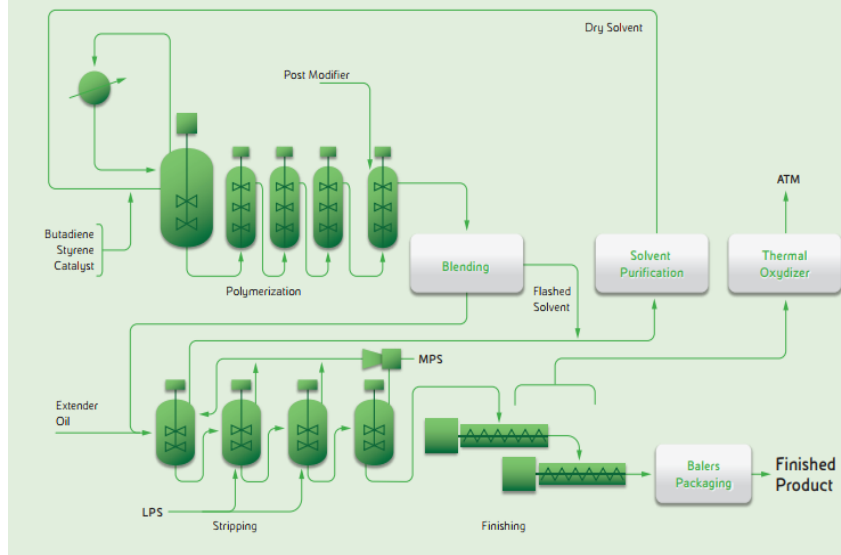
Después de la polimerización, la solución es bombeada a un tanque de una ligera presión. Las trazas residuales de monómeros no convertidos, junto con una porción del disolvente, son vaporizadas instantáneamente, condensadas y luego recicladas al tanque de disolvente húmedo, mientras que se mezcla una solución de polímero concentrado en los depósitos de mezclas.

La solución mezclada con los agentes antioxidantes se alimenta a la sección de separación (desorción) donde el disolvente se elimina por destilación con vapor en presencia de un agente destinado a controlar el tamaño de “miga” en la suspensión.

Los vapores obtenidos de la sección de separación (desorción) se condensan y el disolvente, separado del agua por un decantador, se envía al tanque de disolvente húmedo.

La suspensión de miga se bombea entonces a la unidad de acabado, donde la miga se deshidrata en una pantalla agitadora, siendo el agua parcialmente reciclada, una parte hacia las columnas de separación (‘strippers’ desorción) y la otra parte al tratamiento de aguas residuales. Las migas deshidratadas se secan en dos extrusoras en serie, enfriadas con aire, pesadas y embaladas.

Continuous s-SBR • process scheme



Batch s-SBR • process scheme

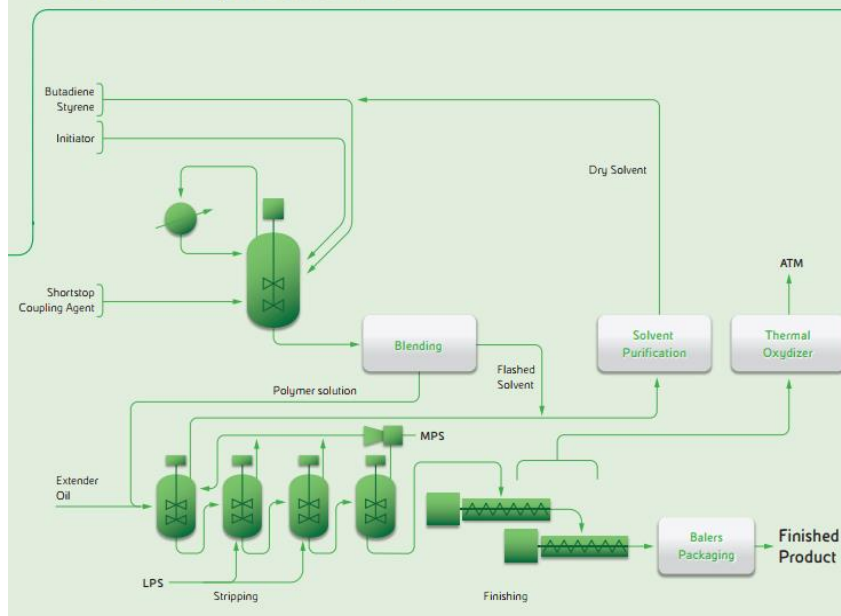


Figura 3.3-1: Proceso productivo en solución de SBR

3.3 Conclusión

Para seleccionar la tecnología adecuada, se realiza una comparación entre los productos finales de ambos métodos a porcentajes de estireno similares, teniendo en cuenta la información brindada por Astlett Rubber Inc.:

	e-SBR	s-SBR
Método de polimerización	Polimerización en emulsión en un medio acuoso	Polimerización en solución en disolventes orgánicos
Tipo de polimerización	Radicales libres	aniónica
Catalizador	Sistema redox	Iniciadores aniónicos
Conversión de los monómeros	60-75%	95-99%
Viscosidad mooney (MU)	49	45-55
Material volátil (%)	0,2	0,5
Cenizas (%)	0,2	0,3
Cantidad de estireno (%)	23,5	23-27
Cantidad de aceite (%)	49	25-29
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	245	173
Elongación (%)	600	360
Resistencia a la tracción a 300% de elongación (kg/cm ²)	105	82

Tabla 3.4-1: Comparación entre el proceso en emulsión y solución

Como se puede observar en la tabla, el s-SBR tiene menor resistencia a la tracción y su porcentaje de elongación es menor, en comparación con el otro método. A pesar de la diferencia entre las propiedades del caucho en emulsión y en solución, la diferencia más significativa es la dificultad en el proceso del s-SBR y su mayor costo de producción.

Comparando las dos metodologías del proceso en emulsión, el polímero producido en emulsión en caliente es más ramificado que el SBR de emulsión fría, lo que lo hace mejor para la extrusión, más estable y menos encogible. Sin embargo, la emulsión fría SBR es más resistente a la abrasión y tiene más resistencia a la tracción.

Debido a que el principal producto que utiliza caucho sintético SBR como materia prima es el neumático, optamos por la tecnología de emulsión en frío, por poseer mejores propiedades físicas y por ser una tecnología de bajo costo de producción.