



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PRINCIPI ED IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA I. SORGATO**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI**

**STUDIO DELLA CINETICA DI AUTOACCELERAZIONE DELLA
REAZIONE DI POLIMERIZZAZIONE DEL
METILMETACRILATO IN PRESENZA DI ACCELERANTI**

Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Giuseppe Maschio

Correlatore: Dott.ssa Valeria Casson

Laureando: ALBERTO RUBINATO

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

[...]Quel contadino umbro non sapeva nemmeno leggere. Ma c'era nell'animo suo, custoditovi da una vita onesta e laboriosa, un breve angolo in cui scendeva la luce di Dio, con una potenza non troppo inferiore a quella dei profeti e forse superiore a quella dei filosofi.

Enrico Fermi

Ringrazio innanzitutto il prof. Giuseppe Maschio che dall'alto della sua esperienza mi ha guidato in questo cammino.

Ringrazio la mia correlatrice dott.ssa Valeria Casson per la pazienza e l'attenzione con cui si è dedicata a me.

Un grazie ai colleghi, ma soprattutto amici, Andrea, Filippo e Francesco perché anche per merito loro ho raggiunto questo traguardo.

Grazie ad Elisa per essermi stata sempre vicina.

Ma il ringraziamento più grande va alla mia famiglia per aver sempre creduto in me e per avermi sempre supportato in questi anni.

Riassunto

In questo studio viene affrontato il problema dello sviluppo di reazioni fuggitive nella reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato legate ad un incidente industriale realmente avvenuto. Scopo del lavoro è determinare in quali condizioni il metilmetacrilato monomero addizionato di particolari sostanze dette acceleranti può dar luogo a polimerizzazione in maniera spontanea. Verranno utilizzati dati ricavati dalla calorimetria differenziale a scansione e la calorimetria adiabatica per determinare i parametri cinetici relativi alla reazione. Si svilupperà un modello matematico in grado di descrivere tale polimerizzazione in varie condizioni e che verrà integrato con il modello del reattore agitato “batch” coinvolto nell’incidente. Lo studio confermerà le condizioni potenzialmente pericolose con cui era condotta la miscelazione prima del verificarsi dell’incidente. I limiti dello studio riguardano per lo più le approssimazioni utilizzate nel modello e gli intervalli di temperatura limitati alle condizioni di processo in cui è stato costruito.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1: REAZIONI FUGGITIVE	3
1.1 GENERALITÀ	4
1.2 TEORIA DELL'ESPLOSIONE TERMICA	5
1.2.1 Sistemi con temperatura uniforme (Semenov)	6
1.2.2 Sistemi con temperatura non uniforme (Frank-Kamenetskii)	9
1.3 STATISTICHE SUGLI INCIDENTI DA REAZIONI FUGGITIVE	10
1.4 SISTEMI DI MITIGAZIONE	11
1.4.1 Sistemi di venting	12
1.4.2 Sistemi di contenimento	13
1.4.3 Sistemi di inibizione chimica	14
NOMENCLATURA	16
BIBLIOGRAFIA	17
CAPITOLO 2: CHIMICA E MECCANISMO DELLE POLIMERIZZAZIONI RADICALICHE	19
2.1 INTRODUZIONE	19
2.2 REAZIONE DI INIZIO	20
2.2.1 Inizio chimico	20
2.2.2 Inizio termico	21
2.3 REAZIONE DI PROPAGAZIONE	22
2.4 REAZIONE DI TERMINAZIONE	24
2.5 REAZIONE DI TRASFERIMENTO	25
2.6 CINETICA GLOBALE DI POLIMERIZZAZIONE	27
2.7 INFLUENZA DEI FENOMENI DIFFUSIVI SULLA CINETICA DI POLIMERIZZAZIONE	28
2.8 PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE	32
2.8.1 Polimerizzazione in massa	34
2.8.2 Polimerizzazione in soluzione	35
2.8.3 Polimerizzazione in sospensione	35
2.8.4 Polimerizzazione in emulsione	35
2.9 PROCESSI INNOVATIVI: GLI ACCELERANTI	37
NOMENCLATURA	38
BIBLIOGRAFIA	39
CAPITOLO 3: TECNICHE CALORIMETRICHE	41
3.1 INTRODUZIONE	41
3.2 PARAMETRI RILEVABILI DA UN' ANALISI CALORIMETRICA	42
3.3 MODALITÀ OPERATIVE	43
3.4 CRITERI DI MISURA	45

3.5 CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)	46
3.6 LA CALORIMETRIA DI REAZIONE	47
3.7 CALORIMETRIA ADIABATICA	51
3.7.1 Calorimetria ARC (Accelerated rate calorimetric)	51
NOMENCLATURA	53
BIBLIOGRAFIA	54
CAPITOLO 4: ANALISI DELL'INCIDENTE ED ELABORAZIONI CALORIMETRICHE	57
4.1 DESCRIZIONE DELL' INCIDENTE E CONSEGUENZE	57
4.1.1 Il processo	58
4.1.2 Prevenzione dalle reazioni fuggitive: gli inibitori utilizzati	59
4.1.3 Gli acceleranti utilizzati	60
4.1.4 Cause dell'incidente	61
4.2 ANALISI PRELIMINARE TRAMITE DSC	64
4.2.1 DSC in rampa di temperatura	64
4.3 ELABORAZIONE DEI DATI DA DSC ISOTERMA	66
4.4 RISULTATI OTTENUTI DA DSC ISOTERMA	69
4.4.1 Termogrammi di MMA e MMA addizionato con acceleranti	69
4.4.2 Andamento della conversione	73
4.4.3 Andamento del parametro α	76
4.4.4 Andamento del parametro gt	79
4.5 ELABORAZIONE DEI DATI DA CALORIMETRIA ADIABATICA ARC	81
4.5.1 Risultati della calorimetria adiabatica	84
4.6 OSSERVAZIONI E CONCLUSIONI SULLE ANALISI CONDOTTE	85
NOMENCLATURA	85
BIBLIOGRAFIA	86
CAPITOLO 5: MODELLI PER LA DESCRIZIONE DELL'EFFETTO GEL	89
5.1 INTRODUZIONE	89
5.2 MODELLI EMPIRICI - CORRELATIVI	90
5.3 MODELLO DI CHIU, CARRAT E SOONG (CCS)	92
5.4 MODELLO DI ACHILIAS E KIPARISSIDES	95
5.5 MODELLO DI FLEURY	96
5.6 MODELLO DI TEFERA, WEICKERT E WESTERTERP	98
5.7 MODELLO AI VOLUMI LIBERI	101
5.7.1 Modello dei volumi liberi: Schmidt e Ray	102
5.7.2 Modello dei volumi liberi: Soh e Sundberg	104
5.8 MODELLO AI VOLUMI LIBERI: REGRESSIONE DEI PARAMETRI PER MMA PURO	105
NOMENCLATURA	110
BIBLIOGRAFIA	111

CAPITOLO 6: MODELLAZIONE DEL REATTORE	113
6.1 MODELLAZIONE DELLA K_{AP}^0	113
6.2 MODELLAZIONE DEI TEMPI DI INDUZIONE	115
6.3 CONFRONTO DEI DATI SPERIMENTALI DSC CON IL MODELLO	116
6.4 CONFRONTO DEI DATI SPERIMENTALI ARC CON IL MODELLO.....	122
6.5 MODELLAZIONE DEL REATTORE T18	124
6.5.1 Risultati della simulazione	125
NOMENCLATURA	128
BIBLIOGRAFIA	129
CONCLUSIONI	133
APPENDICE A: MODELLO AI VOLUMI LIBERI	131
APPENDICE B: TRASFORMATA IN SIGMAPLOT 8.0	137
APPENDICE C: LISTATO DEL CODICE IN “BASIC” PER RISOLUZIONE DEL BILANCIO TERMICO	139

Introduzione

La reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato è una delle più emblematiche dal punto di vista della reattività e della sicurezza. Tale reazione facilmente dà luogo a fenomeni di autoaccelerazione a seguito del verificarsi dell'effetto gel o effetto Trommsdorff, molto pericoloso perché porta ad una reazione fuggitiva non controllabile (*"runaway reactions"*). Un incidente in uno stabilimento in Inghilterra dove si producevano resine acriliche a base di metilmetacrilato è il punto di partenza per questo studio. Le resine che venivano stoccate non contenevano iniziatori chimici, questo per evitare la polimerizzazione, ma tuttavia contenevano delle sostanze chiamate acceleranti, utilizzate per permettere la polimerizzazione anche a temperatura ambiente una volta aggiunto l'iniziatore. Questo studio cercherà innanzitutto di determinare un modello per la descrizione della cinetica di polimerizzazione, quindi di capire se queste sostanze acceleranti possono avere un ruolo nell'iniziazione della reazione e se possono aumentare la pericolosità della reazione. Cercherà inoltre di comprendere se questa reazione può aver luogo anche a temperature sensibilmente più basse rispetto a quelle che vengono normalmente riportate in letteratura. Questa tesi si compone di sei capitoli e di tre appendici.

Il primo capitolo introdurrà la definizione di reazione fuggitiva spiegando i motivi e i modi con cui questa si verifica e presentando i principali modi per poter descriverla. Si presenteranno quindi alcune statistiche riguardanti gli incidenti avvenuti per causa delle reazioni fuggitive e, brevemente, i metodi di sicurezza e protezione utilizzabili negli impianti industriali.

Il secondo capitolo descrive il meccanismo con cui avviene la polimerizzazione radicalica, la descrizione della cinetica globale e la spiegazione fisica dell'effetto gel. Si mostreranno quindi sinteticamente i vari processi utilizzabili in industria per produrre i polimeri.

Il terzo capitolo presenta le tecniche calorimetriche, il loro funzionamento generale e i vari tipi utilizzabili. Si vedrà, come, da queste analisi, è possibile determinare importanti parametri cinetici della reazione di polimerizzazione.

Nel quarto capitolo si descriverà brevemente l'incidente avvenuto nello stabilimento, successivamente si vedrà come elaborare i dati ricavati dalla calorimetria differenziale a scansione e da quella adiabatica per ottenere informazioni sulla cinetica di reazione. Si presenteranno quindi i risultati più importanti ottenuti e alcune osservazioni in merito all'incidente.

Il quinto capitolo mostra i principali modelli utilizzabili nella descrizione dell'effetto gel, si mostrerà in maniera non approfondita le teorie possibili e le approssimazioni utilizzabili e si vedrà in maniera approfondita il modello scelto per descrivere la reazione.

Nel sesto capitolo infine si utilizzerà il modello ai volumi liberi per simulare il miscelatore coinvolto dell'incidente verificatosi. La simulazione sarà utilizzata per determinare in quali condizioni la reazione è possibile, e se può portare a pericolosi innalzamenti della temperatura.

Le tre appendici alla fine riportano tutte le espressioni del modello ai volumi liberi, e il listato di due codici utilizzati per l'interpolazione dei dati calorimetrici e per la modellazione del reattore.

Capitolo 1

Reazioni Fuggitive

In questo capitolo si definiscono le reazioni fuggitive, le cause, le conseguenze e i modelli utilizzati per il loro studio. Si valuteranno alcune statistiche riguardanti gli incidenti derivanti da tali reazioni nell'industria chimica e quali processi ne sono maggiormente esposti. Brevemente si vedranno alcuni sistemi di prevenzione e mitigazione che è possibile adottare.

1.1 Generalità

Elemento imprescindibile dell'industria chimica è quello di dover utilizzare sostanze potenzialmente pericolose, tossiche, infiammabili o esplosive con il rischio di esporre popolazione e ambiente a impatti di vario tipo. Tra le più temibili conseguenze vi è l'esplosione, e cioè il rilascio in un tempo piuttosto breve di energia sotto forma di un'onda di sovrappressione e di calore.

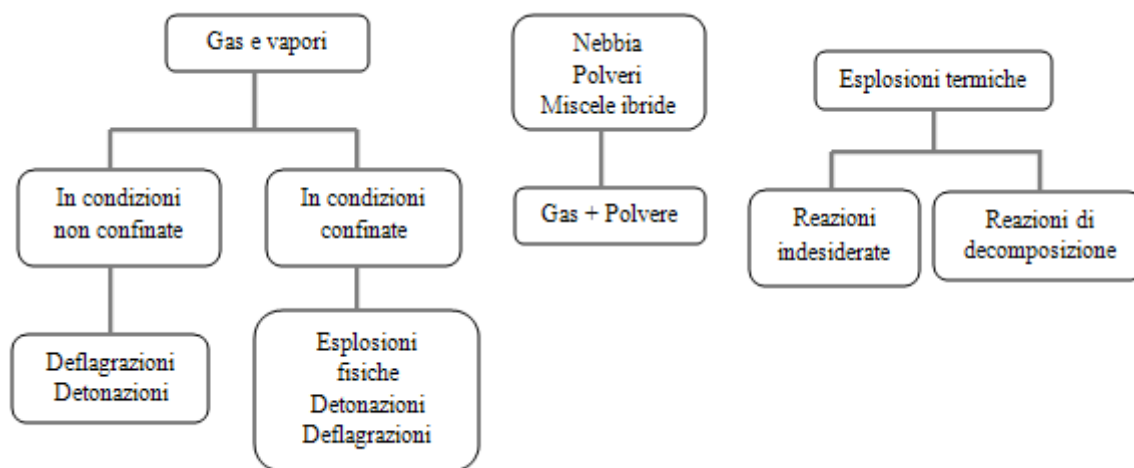


Fig. 1.1 Esplosioni accidentali nell'industria chimica

Una causa frequente degli incidenti nell'industria chimica è dato dalle cosiddette “reazioni fuggitive” (*runaway reaction*). Tali reazioni sono la conseguenza della perdita di controllo della temperatura all'interno di un sistema reattivo esotermico. Il verificarsi di questo fenomeno comporta un consistente aumento della velocità di reazione, della temperatura ed un conseguente innalzamento della pressione (¹). Nella migliore delle ipotesi una reazione fuggitiva può portare alla degradazione termica del prodotto per via delle alte temperature, tuttavia si possono innescare reazioni secondarie indesiderate con rilascio, spesso, di sostanze tossiche e infine esplosione con

rottura catastrofica del reattore. A differenza delle esplosioni non confinate, che possono riguardare gas, vapori o polveri, in cui l'energia viene rilasciata all'istante e molto rapidamente, per le esplosioni termiche vi è un periodo di induzione in cui il rilascio è preceduto da un processo detto di autoriscaldamento. Questa è una caratteristica molto importante per la distinzione dei due fenomeni, ma comportano entrambi notevoli problemi di sicurezza. Nella seguente figura [1.2] sono schematizzate le principali cause del verificarsi di una reazione fuggitiva.

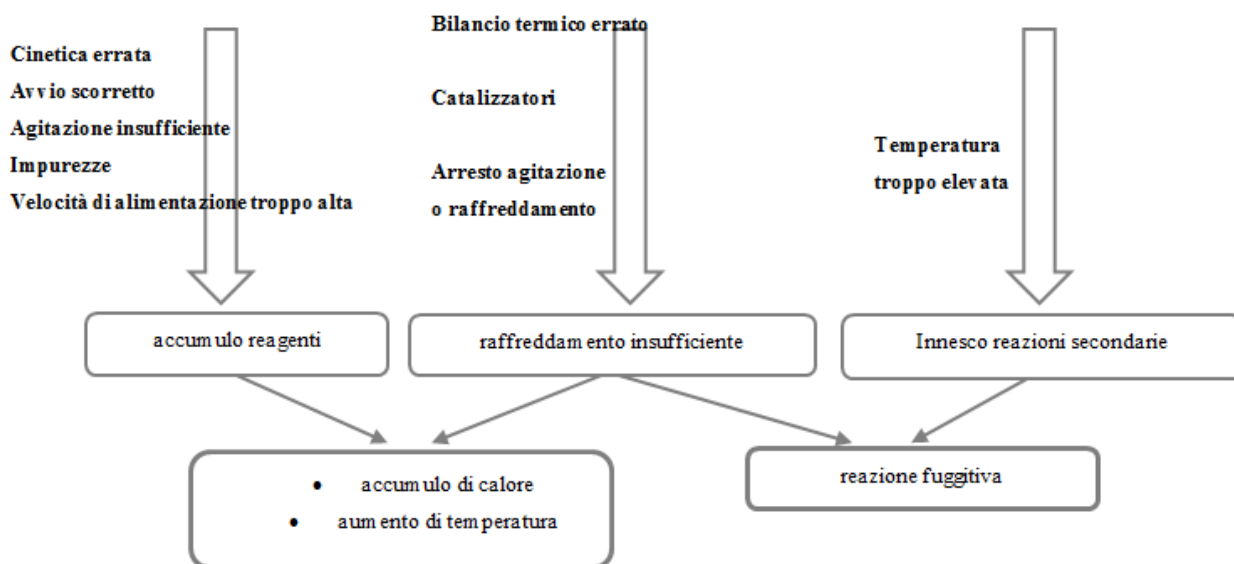


Fig. 1.2 Principali cause individuate di reazioni fuggitive

Una ricerca effettuata da Bartor e Nolan ha in più fatto chiarezza sulla casistica di tali incidenti, individuando le cause concrete che in un impianto chimico portano ad una reazione fuggitiva.

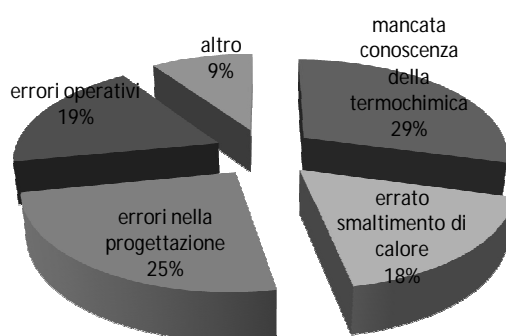


Fig. 1.3 cause più frequenti di reazioni fuggitive

Come si vede dalla figura [1.3] le cause principali di “runaway reactions” riguardano errori nella progettazione dell'impianto e scarsa conoscenza dei fenomeni reattivi da un punto di vista chimico-fisico. Nel 2001 la U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board ha redatto un rapporto su 127 incidenti accaduti negli Stati Uniti tra il 1980 e il 2001; ne è risultato che ben il 35% di questi è

stato provocato da reazioni fuggitive: per questo è così importante comprenderne le dinamiche per riuscire a prevenirle ⁽²⁾.

1.2 Teoria dell'esplosione termica

Il primo passo per poter evitare questo fenomeno è riuscire a descriverlo da un punto di vista fisico. Essendo le reazioni fuggitive causate da un'insufficienza del sistema nella rimozione del calore generato, lo studio del bilancio energetico sul reattore diventa di primaria importanza per capire le dinamiche di generazione e smaltimento del calore. Diventa fondamentale classificare il fenomeno in 2 famiglie, nel primo caso si assume una distribuzione di temperatura uniforme nell'intera massa di reagente, in cui lo scambio termico è controllato unicamente dalla conducibilità della parete del sistema. Questa assunzione prende il nome di teoria di *Semenov* e può effettivamente verificarsi in casi particolari come:

- In un sistema fluido (gas o liquido) molto turbolento.
- In un sistema auto-riscaldante di particelle solide disperse in un fluido anch'esse in un moto fortemente turbolento.

L'altro caso riguarda profili di temperatura non uniformi, in cui lo scambio termico dipende, oltre che dalla conducibilità della parete, anche dalla conducibilità della massa reagente. Questi profili possono essere trattati dalla teoria di *Frank-Kamenetskii* ⁽³⁾⁽⁴⁾, alcuni esempi di questi sistemi possono essere:

- Sistemi non turbolenti fluidi.
- Sistemi solidi non miscelati o in regime di moto laminare.

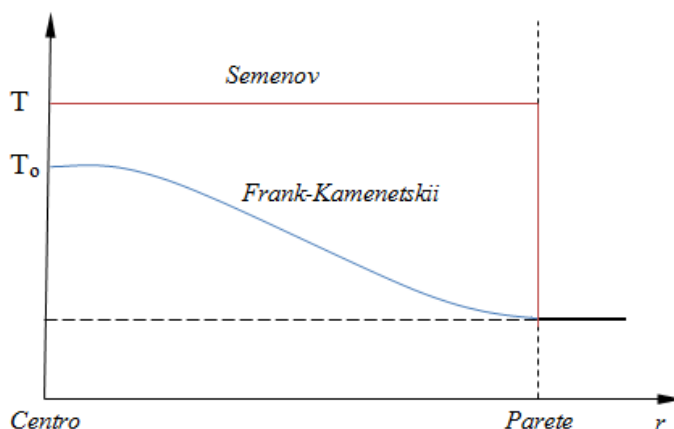


Fig. 1.4 comparazione schematica dei profili di temperatura per la teoria di Semenov e di Frank-Kamenetskii

Nel caso della teoria di Semenov, le equazioni di bilancio termico sono molto semplici e quindi facilmente risolvibili. Al contrario nella teoria di Frank-Famenetskii diventano piuttosto complicate, dato che non abbiamo più un'unica temperatura per la descrizione del nostro fenomeno, ma diverse temperature che dipendono dalle coordinate spaziali. Nei prossimi paragrafi si vedranno brevemente le due teorie con le loro implicazioni, nel corso dello studio si farà comunque riferimento alla teoria di Semenov.

1.2.1 Sistemi con temperatura uniforme (Semenov)

Nella teoria di Semenov si assume che la reazione sia di pseudo-ordine zero e di tipo esotermico. Per modellare la reazione fuggitiva si assume avvenga in un reattore batch, incamiciato, perfettamente miscelato, la quantità di calore prodotto sarà perciò:

$$\frac{dQ_R}{dt} = V\Delta H_R(-r_A). \quad (1.1)$$

Dove Q_R è il calore prodotto, V è il volume reagente, ΔH_R è il calore di reazione, r_A è il termine di velocità di reazione che, per una reazione irreversibile a volume costante, sarà:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = C_A^n A e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (1.2)$$

Dove C_A è la concentrazione generica di reagente, n è l'ordine di reazione, A è il fattore pre-esponenziale di Arrhenius, E_a è l'energia di attivazione della reazione, T è la temperatura del sistema. Il calore prodotto sarà perciò dato dall'espressione:

$$\frac{dQ_R}{dt} = V\Delta H_R C_A^n A e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (1.3)$$

Si nota come il calore prodotto dalla reazione dipenda dalla temperatura tramite il termine esponenziale derivante dall'espressione di Arrhenius, il profilo è schematizzato in figura [4].

Il calore, invece, sottratto al sistema tramite la camicia è dato dall'espressione, dipendente dalla temperatura del reattore in maniera lineare.

$$\frac{dQ_W}{dt} = UA(T - T_a). \quad (1.4)$$

Dove Q_W è il calore smaltito, U è il coefficiente globale di scambio termico, A è la superficie di scambio termico, T_a è la temperatura del fluido refrigerante. Una reazione fuggitiva si verifica quando il calore prodotto è superiore a quello smaltito dal sistema di raffreddamento, come indicato

dall'espressione [1.5]. Questo provoca un aumento di temperatura che a sua volta comporta un aumento della velocità di reazione secondo l'espressione [1.2].

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{prodotto}} > \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{rimosso}} \quad (1.5)$$

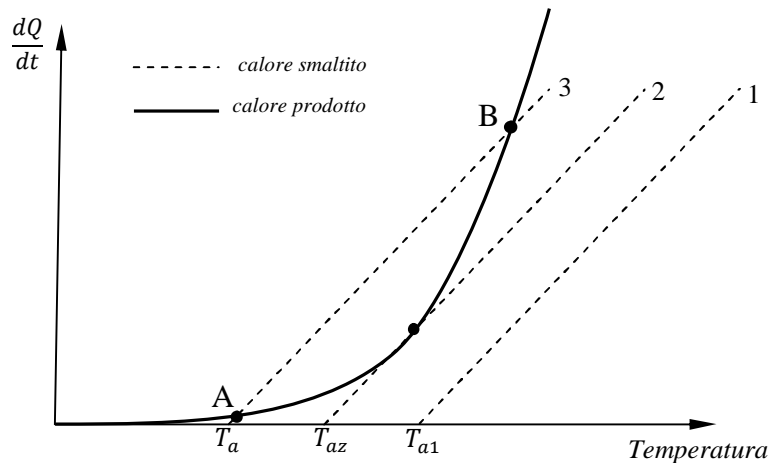


Fig. 1.5 Bilancio termico per un reattore perfettamente miscelato "batch", influenza della temperatura del refrigerante.

Dalla figura [4] è possibile notare il verificarsi di 3 differenti situazioni:

- Caso 1 : La temperatura del fluido refrigerante è T_{a1} , il calore sviluppato dalla reazione è sempre superiore a quello scambiato alla camicia, indipendentemente dalla temperatura del sistema reagente, ciò significa che non si è in grado di controllare lo scambio termico della reazione. La temperatura continuerà ad aumentare e si innescherà una reazione fuggitiva.
- Caso 2 : La temperatura del fluido refrigerante è T_{az} , siamo in un punto critico, il calore sviluppato eguaglia quello scambiato, tuttavia si tratta di un equilibrio instabile dato che un minimo aumento di temperatura della massa reagente comporta un aumento della produzione di calore secondo l'equazione [1.3], e perciò il ritorno automatico nella condizione di reazione fuggitiva. La temperatura T_{az} è molto importante in quanto rappresenta la più alta temperatura di raffreddamento utilizzabile per non incorrere in una reazione fuggitiva.
- Caso 3 : La temperatura del fluido refrigerante è T_a , in queste condizioni esistono 2 punti di equilibrio in cui il calore sviluppato eguaglia quello rimosso (A, B), tuttavia solo uno dei due risulta una condizione stabile. Il punto B infatti, come per il punto critico del caso 2, non è stabile e minimi aumenti di temperatura comporterebbero l'innesco di una reazione fuggitiva. Al contrario il punto A risulta stabile in quanto un aumento della temperatura verrebbe bilanciato immediatamente dal maggior calore smaltito e viceversa una

diminuzione verrebbe bilanciata dal maggior calore prodotto, riportando in ogni caso il sistema alla temperatura iniziale.

Oltre alla temperatura del refrigerante è importante considerare anche il coefficiente globale di scambio termico, che permette di variare la pendenza della retta del calore smaltito come si nota nella figura seguente [1.6]. Le considerazioni sono le stesse del caso precedente.

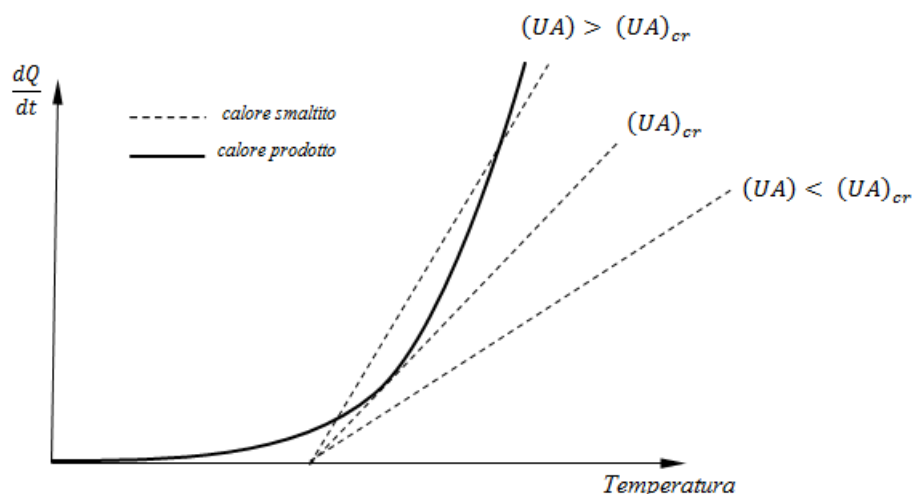


Fig. 1.6 Bilancio termico per un reattore perfettamente miscelato “batch”, influenza del coefficiente di scambio termico.

Ricapitolando:

- Incrementare la temperatura del refrigerante significa traslare la retta della rimozione del calore verso destra, esiste una temperatura critica di alimentazione del refrigerante da non superare per evitare l’innescarsi di una reazione fuggitiva.
- Diminuire il coefficiente di scambio termico (UA) significa diminuire la pendenza della retta (a parità di temperatura del refrigerante). Un coefficiente di scambio troppo basso può portare al valore critico.

1.2.2 Sistemi con temperatura non uniforme (Frank-Kamenetskii)

In questo caso non esiste una singola temperatura con la quale sia possibile descrivere il sistema in questione, la temperatura della massa reagente diventa infatti funzione delle tre coordinate spaziali. La descrizione del fenomeno diventa perciò notevolmente più complessa, e richiede delle semplificazioni per poter essere trattata in maniera matematica. Una prima approssimazione può considerare la variazione di temperatura in un'unica coordinata spaziale:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \neq 0 \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0. \quad (1.6)$$

Questa approssimazione può risultare valida per particolari geometrie del sistema (lastre piane infinite, sfere, cilindri), in questo caso il bilancio termico locale diviene un'equazione differenziale ordinaria del secondo ordine. Non è tuttavia scopo di questo lavoro dare una descrizione approfondita di tale modello. L'approccio classico è basato sulla definizione del parametro di Frank-Kamenetskii “ δ ” definito come il rapporto tra la velocità di produzione del calore in un dato volume di reagente a temperatura T_a e la velocità di smaltimento del calore per una determinata differenza di temperatura ($T_0 - T_a$).

$$\delta = \frac{r_{prod,Q}(T_a)}{r_{sm,Q}(T_0 - T_a)}. \quad (1.7)$$

Il parametro cambia in base alla forma, alle dimensioni e alle condizioni del contorno del materiale e consente di estrapolare per una data sostanza la temperatura di decomposizione. In caso di distribuzione stazionaria della temperatura entro una massa reagente e assumendo una cinetica di pseudo ordine zero, l'equazione per la condizione critica diventa:

$$\delta_{cr} = \left\{ r^2 \frac{(-\Delta H_r) A C_A^n e^{\left(\frac{-E_a}{RT_d}\right)}}{L \left(\frac{RT_d^2}{E_a}\right)} \right\}_{cr}, \quad (1.8)$$

$$\ln \left(\frac{\delta_{cr} T_d^2}{r^2} \right) = \ln \left(\frac{-\Delta H_r \rho E_a A}{LR} \right) - \frac{E_a}{RT_d}. \quad (1.9)$$

dove T_d è la temperatura minima di decomposizione, r il raggio, ρ la densità ed L la conducibilità termica. Se si riportano in un grafico i valori del primo termine dell'equazione (1.7) in funzione di $1/T_d$ per una certa sostanza in diversi contenitori di forma simile ma diverso volume, si ottengono linee rette con pendenza $-E/R$ da cui si può estrapolare la temperatura di decomposizione per masse diverse di materiale. Sperimentalmente si considerano condizioni di sicurezza quelle in cui

una reazione esotermica genera un aumento della temperatura della massa reagente di al più 10°C al di sopra di quello del fluido refrigerante.

1.3 Statistiche sugli incidenti da reazioni fuggitive

Di fondamentale importanza, per la comprensione delle cause e degli incidenti derivanti da reazioni fuggitive, è lo studio dei casi e delle statistiche riguardanti tali eventi. Vilchez, Sevilla, Montiel e Casal hanno studiato⁽⁵⁾ un totale di 5325 incidenti tratti dalla banca dati MHIDAS, coprendo un arco temporale piuttosto ampio del secolo scorso fino a luglio del 1992. I risultati mostrano le percentuali di incidenti che coinvolgono i trasporti (39%), impianti di processo (24,5%) e di stoccaggio (17,4%)

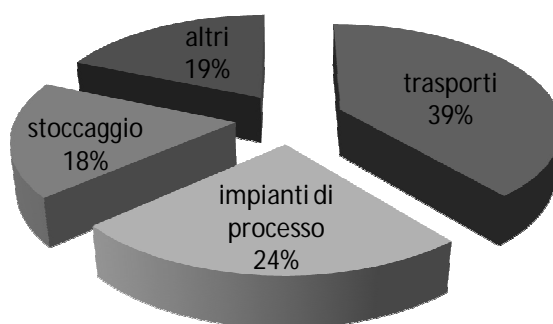


Fig. 1.7 maggiori fonti di incidente inerenti sostanze chimiche.

così come la frequenza di occorrenza di incidenti nelle aree densamente popolate (66%), a bassa densità demografica (12%) e le zone rurali (22%). Per quanto riguarda le reazioni fuggitive Bartor e Nolan hanno studiato 134 incidenti avvenuti nel Regno Unito connessi con le reazioni fuggitive tra il 1962 e il 1987. I risultati ottenuti sono riassunti nel grafico seguente di figura [1.8].

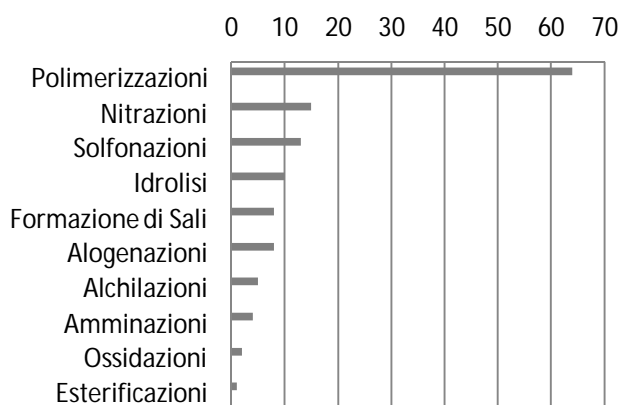


Fig. 1.8 numero di processi coinvolti in incidenti da reazioni fuggitive

Come già accennato all'inizio di questo capitolo vi sono alcune particolari cause che portano all'innescio di una reazione fuggitiva, più in particolare sempre Bartor e Nolan nella loro analisi hanno trovato queste cause con la loro rispettiva incidenza:

1. Il 22% degli incidenti sono stati provocati da un errato controllo della temperatura, ad esempio per un errato utilizzo o posizionamento della sonda, un guasto nel sistema di controllo della pressione di vapore o della temperatura.
2. Il 21% degli incidenti sono stati determinati dall'insufficiente conoscenza della chimica e termochimica del processo, inadeguata valutazione del calore di reazione, presenza di sottoprodotti instabili, autocatalisi non considerate, cambiamento di fase del prodotto.
3. Il 17% degli incidenti nascono da un errato caricamento dei reagenti nel reattore (solitamente un sovraccarico) , velocità di alimentazione troppo veloce o troppo lenta, sequenza di aggiunta errata, aggiunta di reagenti secondari estranei, altro.
4. Il 15% degli incidenti si sono stati verificati in seguito a operazioni di manutenzione.
5. Il 10% degli incidenti sono connessi a problemi nel sistema di agitazione che in alcuni casi è risultato insufficiente, o guasto, o fermo per via della mancanza di corrente o per un errore dell'operatore.
6. L'8% degli incidenti sono attribuibili alla qualità dei reagenti utilizzati, ovvero presenza di impurezze, variazione nelle specifiche.
7. Il restante 7% è stato provocato da cause varie come l'inosservanza delle procedure operative o la deviazione dalle stesse.

Un'ulteriore ricerca nel database francese "ARIA" ha portato i seguenti risultati: dal 2005 al 2010 in Francia si sono verificati 352 incidenti con incendi o esplosioni in processi di polimerizzazione, lavorazione di plastiche e resine sia di produzione che di stoccaggio e trasporto. La maggior parte di questi incidenti non hanno causato danni significativi a essere umani o all'ambiente. Tuttavia in almeno 24 casi è stata riportata la presenza di più persone ferite e in 2 casi si è verificata la morte di una o più persone. In 8 incidenti i danni economici sono stati rilevanti, sia in termini di distruzione che di personale e macchinari per il confinamento dell'incendio. In 6 casi è stata disposta l'evacuazione della popolazione nei dintorni dello stabilimento a causa della fuoriuscita o la formazione di sostanze potenzialmente dannose.

1.4 Sistemi di mitigazione

Come spiegato nei precedenti paragrafi le reazioni fuggitive sono caratterizzate dalla tendenza di autoaccelerarsi e quindi produrre una quantità di calore superiore a quella smaltita con il sistema di raffreddamento (autoriscaldamento). Di fondamentale importanza quindi, oltre alla misura della

temperatura, risulta la misura della pressione, in quanto l'eventuale formazione in eccesso di vapori e gas può portare al cedimento più o meno catastrofico delle apparecchiature. Le misure adottabili in caso di emergenza sono molteplici e riguardano per lo più:

- Introduzione di diluenti freddi per rallentare o arrestare la reazione
- Sistemi di “venting”
- Dischi di rottura
- Utilizzo di inibitori o ritardanti chimici
- Raffreddamento con ghiaccio

Queste appena elencate sono delle misure di sicurezza aggiuntive rispetto ai tradizionali sistemi di misurazione e di controllo automatici. Nei prossimi paragrafi si descriveranno brevemente alcuni dei sistemi citati ⁽⁶⁾.

1.4.1 Sistemi di venting

Il venting è una misura di sicurezza che consiste nello sfiatare dal reattore il gas sviluppato in eccesso dalla reazione attraverso dei condotti opportunamente dimensionati con lo scopo di proteggere le strutture da pressioni troppo elevate. I gas o i vapori sfiatati possono quindi essere direttamente emessi in atmosfera, bruciati in torcia o condotti in serbatoi appositi di raccolta. Lo sfiato dei gas è assicurata dalla presenza di valvole di sicurezza (reversibili) o dischi di rottura (irreversibili) che devono essere tarati in modo da attivarsi prima di raggiungere pressioni pericolose per le strutture dell'impianto.

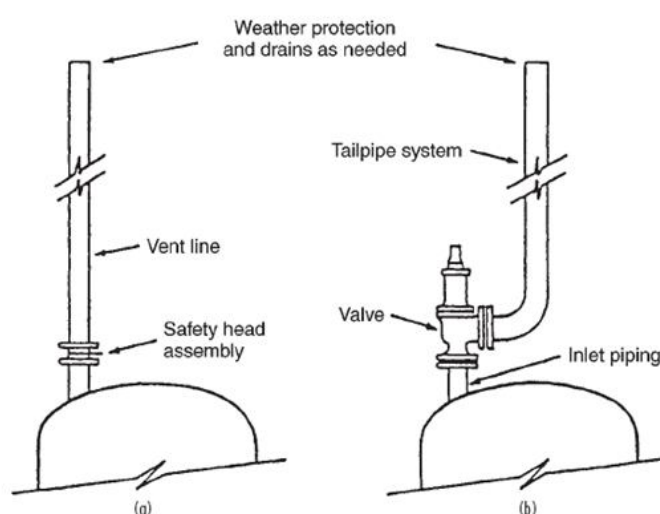


Fig. 1.9 esempi di sistemi di venting, (a) con disco di rottura e (b) con valvola di sicurezza

Risulta chiaro che i sistemi di venting devono essere perfettamente dimensionati per resistere alle sovrappressioni che si sviluppano in seguito al passaggio del gas. Un sistema mal-dimensionato

rischia di cedere e quindi di non poter assolvere alla sua funzione di protezione. Inoltre è di fondamentale importanza capire se è possibile effettuare direttamente il rilascio della sostanza in atmosfera o meno, dato che molte sostanze potrebbero avere caratteristiche infiammabili, tossiche o corrosive e se quindi è necessario contenere queste correnti gassose. Le soluzioni possibili sono trattare i gas scaricati con separatori di fase, scrubbers, camini di sfiato o direttamente con torce per bruciare i composti potenzialmente dannosi. Molto frequente è l'utilizzo di camini piuttosto alti in modo da non avere alte concentrazioni della sostanza scaricata in vicinanza del suolo, soluzione questa che ovviamente non può essere utilizzata nel caso di sostanze pericolose ma deve essere l'ultimo passaggio di una serie di trattamenti. I separatori di fase si dividono generalmente in due tipi a seconda che il loro funzionamento sia basato sulla forza di gravità o sulla forza centrifuga. Nel primo caso si parla di “*flash*” cioè un serbatoio a pressione minore rispetto a quello della condotta in cui la corrente gassosa proseguirà verso l'alto e la corrente liquida precipita e viene eliminata dalla parte inferiore del serbatoio. Alla seconda tipologia appartengono i cicloni che sfruttano il maggior attrito delle particelle liquide a contatto con la parete dell'apparecchiatura (contatto che avviene a causa della forza centrifuga). Entrambi i separatori sono validi per la separazione di gocce di grosse dimensioni, per gocce più piccole è opportuno l'utilizzo di uno scrubbers.

1.4.2 Sistemi di contenimento

Il contenimento è un sistema di mitigazione passivo, cioè utilizzato unicamente per contenere gli aumenti di pressione utilizzando le pareti del reattore stesso. Le pareti sono infatti progettate per poter resistere alle massime temperature e pressioni sviluppate dalla reazione in questione, dati che possono essere ricavati tramite calorimetria adiabatica. La conoscenza della termodinamica del processo diventa quindi fondamentale per poter effettuare un dimensionamento adeguato del reattore, solitamente le pressioni che si sviluppano sono 7-10 volte superiori a quelle normali di esercizio. In alcuni casi però questo sistema di mitigazione può non essere economicamente vantaggioso (pareti troppo spesse, utilizzo di materiali particolari), si possono perciò adottare altre soluzioni come accoppiare un sistema di contenimento con uno di venting, o rinforzare le pareti del reattore con involucri di cemento o acciaio. Da considerare molto attentamente è la sovrappressione che si crea all'interno di apparecchiature chiuse, sovrappressione spesso superiore a quella che si determina per un'esplosione in atmosfera (*pressure-piling*).

1.4.3 Sistemi di inibizione chimica

Questo sistema di inibizione sfrutta le proprietà di alcune particolari sostanze in grado di rallentare o bloccare il proseguimento di una reazione chimica. In particolare nel caso queste sostanze siano in grado di rallentare una reazione si parla di ritardanti, mentre se sono in grado di bloccare completamente una reazione si definiscono inibitori. Vengono introdotte in quantità piuttosto piccole (pochi ppm) prima del sopraggiungere del fenomeno “runaway”. L’inibizione chimica è un sistema tuttavia ancora in fase di studio per via della pericolosità e complessità in ambito sperimentale ⁽⁷⁾. Nella polimerizzazione considerata in questo studio effettivamente il metilmetacrilato è miscelato con inibitori proprio per evitare la polimerizzazione in fase di stoccaggio. Gli inibitori sono sostanze che mostrano un’alta reattività nei confronti dei radicali: per questo si legano ad essi a dare sostanze stabili, e perciò bloccano il decorso della reazione. I prodotti rimangono inattivi fino a quando tutto l’inibitore non viene consumato: nella curva conversione contro tempo sarà visibile un tempo d’induzione, proporzionale alla quantità di inibitore introdotto [figura 1.10].

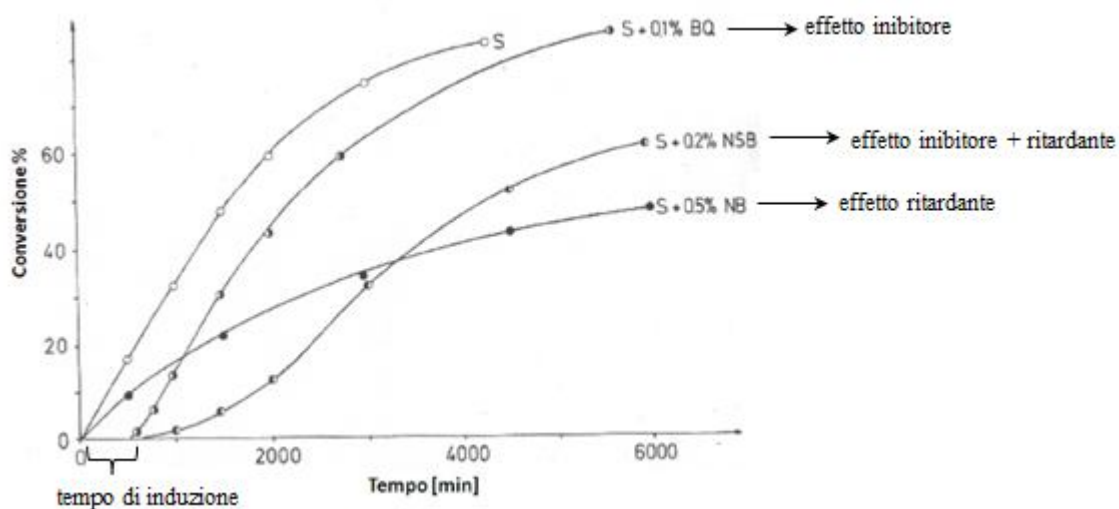


Fig. 1.10 Comportamento di ritardanti ed inibitori applicati ad un processo di polimerizzazione

In figura [9] è possibile notare gli effetti dei ritardanti e degli inibitori in un processo di polimerizzazione espressi come variazione nella velocità di reazione. Le varie curve rappresentano:

- Curva A: polimerizzazione senza l’ausilio di ritardanti o inibitori
- Curva B: aggiunta di inibitore alla miscela di reazione, si nota come l’inibitore non faccia variare il profilo della velocità di reazione, il suo unico effetto è quello di bloccare la

reazione negli istanti iniziali portando alla comparsa di un tempo di induzione. Gli inibitori reagiscono infatti con i radicali primari interferendo con il proseguimento della reazione.

- Curva C: aggiunta di un ritardante, la reazione è notevolmente rallentata rispetto alla curva A, ma non vi è nessun tempo di induzione e la reazione inizia istantaneamente. Il ritardante in effetti reagisce unicamente con le catene di polimero in crescita, determinando la formazione di prodotti con peso molecolare inferiore.
- Curva D: aggiunta di entrambi gli agenti, il profilo è intermedio tra la curva B e C.

Tipici inibitori sono i fenoli sostituiti, i chinoni, composti dell'azoto, del zolfo e dell'ossigeno.

Nomenclatura

Q_R = calore sviluppato dalla reazione (J)

Q_W = calore smaltito dal sistema di raffreddamento (J)

ΔH_R = calore di reazione (J/mol)

r_A = velocità (mol s⁻¹m⁻³)

V = volume reagente (m³)

C_A = concentrazione del generico reagente “A” (mol m⁻³)

A = fattore pre-esponenziale di Arrhenius (s⁻¹)

E_a = Energia di attivazione della reazione chimica (J mol⁻¹)

U = coefficiente globale di scambio termico (W m⁻² K⁻¹)

T_a = temperatura ambiente esterno (°C, K)

T = temperatura interna al reattore (°C, K)

δ = parametro di Frank-Kamenetskii (-)

$r_{sm,Q}$ = velocità di smaltimento del calore (J s⁻¹)

$r_{prod,Q}$ = velocità di produzione del calore (J s⁻¹)

L = conducibilità termica (W m⁻¹ K⁻¹)

T_d = temperatura minima di decomposizione (°C , K)

r = velocità di reazione (mol s⁻¹m⁻³)

Bibliografia

1. P. Cardillo, *Incidenti in ambiente chimico, guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*, Stazione Sperimentale per i combustibili, San Donato Milanese, 1998.
2. P. F. Nolan, J. A. Barton, *Some lessons from thermal-runaway incidents*, Journal of Hazardous Materials, **14**, 233-239, 1987.
3. P. C. Bowes, *Self-heating: evaluating and controlling the hazards*, Elsevier, Amsterdam, 1984, pag. 18.
4. *Control and prevention of runaway chemical reaction hazards*, two days conference Amsterdam 1986, pag. 1-8
5. Vilchez, J.A., Sevilla, S., Montiel, H. and Casal, J. (1995) '*Historical analysis of accidents in chemical plants and in the transportation of hazardous materials*', Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **8**, pp. 87-96.
6. S. Zanelli, Rischio Industriale. *Appunti su: runaway reactions. Sistemi di protezione delle apparecchiature*, Dipartimento Ing. Chimica, Università di Pisa, Ispra, 1984.
7. Dakshinamoorthy D., Khopkar A.R., Louvar J.F., & Ranade V. V, *Journal of loss Prevention in the process Industries*, 2004, **17**, pag. 355-364.

Siti web:

<http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr> (ultimo accesso 05/10/2011)

<http://emars.jrc.ec.europa.eu/> (ultimo accesso 05/10/2011)

Capitolo 2

Chimica e meccanismo delle polimerizzazioni radicaliche

In questo capitolo si introducono i meccanismi con cui avvengono le polimerizzazioni radicaliche, soffermandosi su ogni singolo stadio. Si studieranno le cinetiche generali definendo i parametri fondamentali per lo studio successivo. Si valuteranno quindi i diversi processi industriali di polimerizzazione soffermandosi sul processo in massa.

2.1 Introduzione

La polimerizzazione radicalica è un tipo di reazione a catena che avviene tra monomeri e si sviluppa a forte velocità, producendo catene ad alto peso molecolare sin dalle conversioni più basse. Riguarda per lo più monomeri olefinici (con presenza di doppi legami). La polimerizzazione radicalica si sviluppa in tre fasi principali: inizio, propagazione, terminazione. Nella fase di inizio si ha l'attivazione delle molecole di monomero tramite formazione di un radicale (per via chimica o termica) con alta reattività. Nella propagazione le molecole attive si uniscono per formare via via macromolecole ad alto peso molecolare, come in figura [2.1], vengono definite reazioni di addizione in cui il sito attivo si sposta man mano su atomi diversi. Nella terminazione si ha il ricongiungimento di due macromolecole con conseguente blocco della reazione di propagazione.

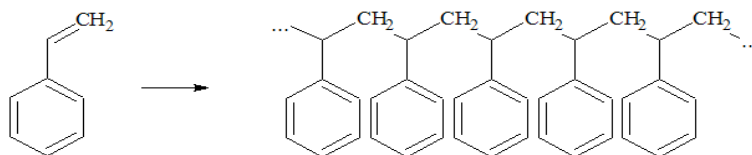


Fig. 2.1 esempio di polimerizzazione a catena, polistirene.

Accanto a queste reazioni si ha anche il fenomeno del trasferimento di catena, questa reazione non modifica la cinetica globale del sistema ma modifica la distribuzione dei pesi molecolari dei prodotti. L'entalpia di queste reazioni è negativa con valori tra i -30 e -150 kJ/mol e quindi risulta

fortemente esotermica. Data inoltre l'alta velocità intrinseca la polimerizzazione risulta spesso una reazione pericolosa.

2.2 Reazione di inizio

La reazione di inizio è la prima fase della polimerizzazione radicalica e può svolgersi in due modi differenti:

- a. via chimica: tramite l'utilizzo di un composto chimico (Azobisisobutirronitrile, Benzoinperossido) che permette la formazione di un radicale nella molecola di monomero.
- b. via termica: a determinate temperature può svilupparsi spontaneamente un radicale tramite rottura del doppio legame nel monomero.

La scelta del meccanismo di inizio è fondamentale in quanto influenza il numero di molecole iniziate e il conseguente peso molecolare del polimero a fine reazione, con ripercussioni nelle proprietà meccaniche e chimiche del prodotto finale.

2.2.1 Inizio chimico

Inizio chimico: è la più utilizzata e la più studiata può essere suddivisa in due reazioni separate:



Il radicale libero formatosi è conseguenza della rottura omolitica di un doppio legame del monomero, in cui un elettrone si ritrova spaiato e non partecipante a nessun doppio legame. L'equazione di scomparsa dell'iniziatore, o formazione del radicale, può essere espressa nel modo seguente:

$$\frac{-2d[I]}{dt} = \frac{d[\dot{R}]}{dt} = 2K_d[I]. \quad (2.2)$$

Dove k_d è la costante cinetica di dissociazione dell'iniziatore, $[I]$ e $[\dot{R}]$ sono le concentrazioni rispettivamente di iniziatore e di radicale formato. La seconda fase di inizio riguarda la reazione tra il radicale e una molecola di monomero non attiva (con conseguente inizio della propagazione).



Dove k_i è la costante cinetica per la velocità di inizio.

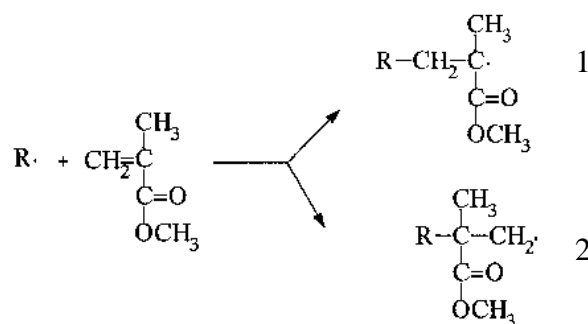


Fig. 2.2 i due possibili radicali per il monomero del metilmetacrilato⁽¹⁾

In figura [2.2] è possibile notare i due possibili radicali formatisi dalla reazione di inizio del metilmetacrilato, e cioè un radicale terziario (molecola 1) e un radicale primario (molecola 2). Frequentemente accade che parte dei radicali formatisi in effetti non diano luogo alla reazione con il monomero e quindi alla formazione del radicale, ma vengano dissipati da reazioni secondarie indesiderate. I meccanismi con la quale avvengono queste dissipazioni possono essere molti, ma il risultato è sempre una diminuzione dei radicali effettivamente disponibili per la reazione principale. Per correggere l'effetto di tale fenomeno si introduce nelle espressioni della cinetica un fattore di efficienza f . Viene generalmente espresso come il rapporto tra la velocità di iniziazione di una catena polimerica e la velocità con la quale vengono prodotti i radicali primari. Dagli studi compiuti ⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ si sa che l'efficienza rimane circa costante fino ad elevate conversioni dato che i radicali primari non sono soggetti a fenomeni diffusionali.

2.2.2 Inizio termico

Con il termine “inizio termico” di una polimerizzazione si intende l'attivazione spontanea del monomero che avviene ad alte temperature senza l'interazione con altre sostanze chimiche. Per il metilmetacrilato è accettato un meccanismo di questo tipo:



Da sottolineare il fatto che, anche senza l'aggiunta di iniziatore chimico, non è escluso l'inizio chimica causata ad esempio dalla presenza di impurezze o dall'innescarsi di reazioni secondarie. E' difficile quindi valutare se un inizio è unicamente di tipo termico.

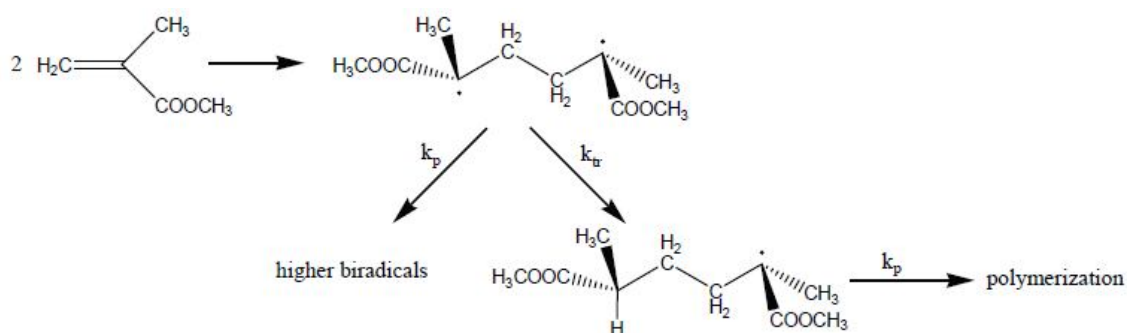


Fig.2.3 reazione di iniziazione termica

Il meccanismo in figura [2.3] è quello che riscontra più consensi in letteratura, l'inizio avviene tramite la formazione di un dimero biradicale. Uno dei radicali successivamente viene trasferito ad un'altra molecola di monomero mentre l'altro radicale comincerà l'accrescimento della macromolecola.

2.3 Reazione di propagazione

Questo stadio della reazione di polimerizzazione prevede l'addizione di molecole di monomero nella macromolecola di polimero in crescita come nelle equazioni seguenti:



Ogni reazione, da un punto di vista rigoroso, possiede la propria costante cinetica k_{pn} e quindi sarebbe necessario conoscere tutte le singole reazioni di crescita che avvengono. Nella realtà si assume che la reattività della molecola, e quindi la costante cinetica, sia indipendente dalla lunghezza della molecola e quindi si considera un unico valore di k_p . Questa assunzione risulta sensata e non compromette lo studio della cinetica di polimerizzazione. Almeno concettualmente si possono formare due tipi di radicale iniziato, come visto in figura [2.2] e la propagazione si può sviluppare in due modi diversi a seconda che il contatto avvenga testa-testa o testa-coda.

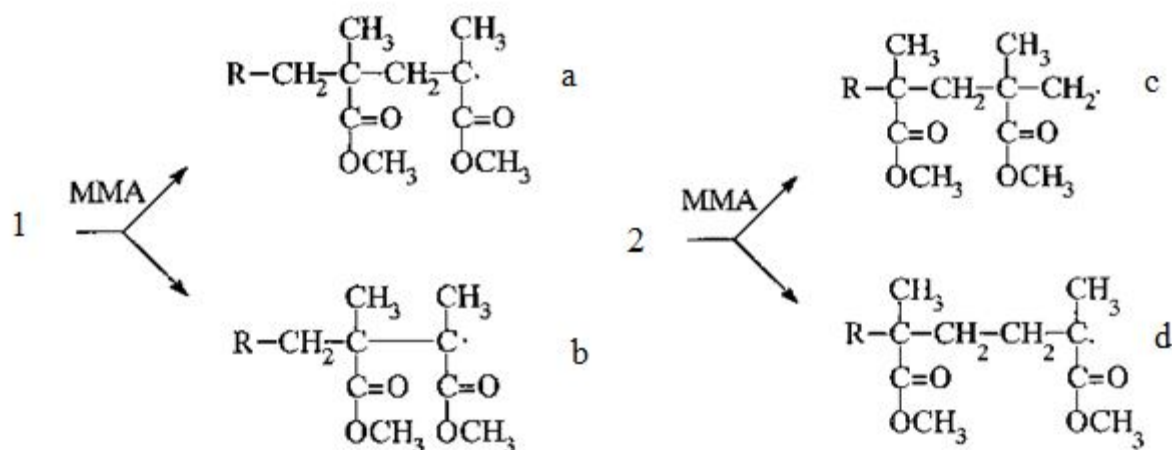


Fig. 2.4 le quattro possibili propagazioni del polimetilmetacrilato: testa-coda (a), testa-testa (b), coda-testa (c), coda-coda (d)

Come si vede dalla figura [2.3] abbiamo quattro possibili sviluppi del polimero a partire dai radicali 1 e 2 visti in figura [2.2]. Nel caso “1” per motivi di stabilità il radicale tende a continuare il suo accrescimento secondo il meccanismo “a” con configurazione testa-coda, mentre nel caso “2”, già più sfavorevole del caso “1” per motivi di stabilizzazione del radicale, tende a propagare secondo lo schema “d”. Lo schema finale sarà quindi per lo più di tipo testa-coda con qualche sequenza di tipo testa-testa e coda-coda. La velocità di propagazione, con l’ipotesi di k_p costante è:

$$r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][\dot{M}] \quad (2.8)$$

Dove k_p è la costante cinetica di propagazione, $[\dot{M}]$ indica la concentrazione di monomero attivato, e $[M]$ la concentrazione di monomero non attivato.

Monomero	Temperatura [°C]	$k_p \cdot 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	$-\Delta H_{pol}$ [kJ mol ⁻¹]
Acetato di vinile	60	9-20	87.9
Cloruro di Vinile	50	11	95.9
Metilacrilato	60	2	78.7
Metimetacrilato	60	0.6	56.5
Stirene	30	0.06	69.9

Tabella 2.1 costanti cinetiche di propagazione e calori di polimerizzazione per alcuni monomeri.

si vedrà in seguito, nel paragrafo 2.6, come descrivere il termine $[\dot{M}]$. In tabella [2.1] è possibile vedere alcuni esempi di costanti di propagazione per vari monomeri.

2.4 Reazione di terminazione

La reazione di terminazione è l'ultima fase della reazione di polimerizzazione, ha la caratteristica di essere bimolecolare nei riguardi delle catene in accrescimento. L'inattivazione dei radicali può avvenire tramite due meccanismi differenti:

- Terminazione per combinazione



Con $k_{t,c}$ costante cinetica di terminazione per combinazione, questo tipo di terminazione porta ovviamente a pesi molecolari più elevati (rispetto alla terminazione per disproporzione) e quindi caratteristiche del prodotto finale differenti. Nella figura [2.4] è possibile vedere la terminazione per combinazione nel polimetilmetacrilato.

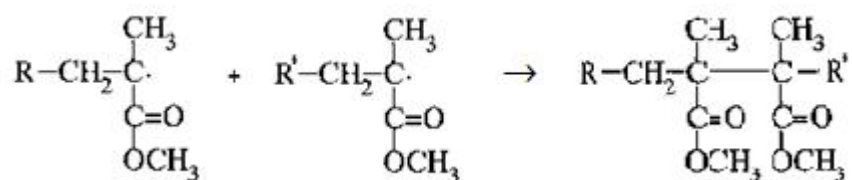


Fig.2.5 esempio di terminazione per combinazione, polimetilmetacrilato

- Terminazione per disproporzione



Con $k_{t,d}$ costante cinetica di terminazione per disproporzione. Con questa terminazione si ha formazione di una catena insatura e di una satura mediante l'estrazione di un atomo H da una molecola e addizione in un'altra catena. Non si hanno in questo caso variazioni nella lunghezza di catena o nel numero di catene formate. Nella figura [2.5] è possibile vedere la terminazione per disproporzione nel polimetilmetacrilato.

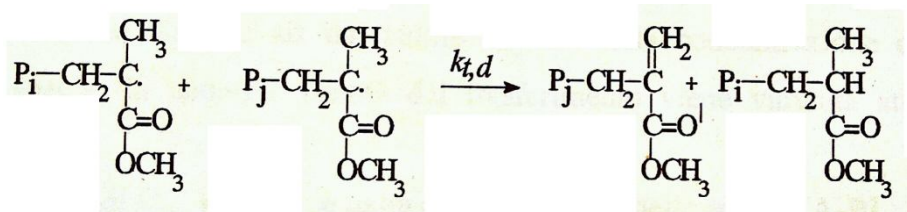


Fig.2.6 esempio di terminazione per disproporzione, polimetilmetacrilato

La velocità di terminazione , sempre in ipotesi di uguale reattività dei radicali in crescita diventa:

$$r_t = -\frac{d[M]}{dt} = 2k_t[\dot{M}][\dot{M}] . \quad (2.11)$$

Dove k_t è la costante cinetica di terminazione definita come: $k_t = k_{tc} + k_{td}$, in tabella [2.2] vi sono alcuni valori caratteristici di k_t per vari monomeri. Il valore 2 tiene conto del fatto che in ogni reazione vengono consumati 2 radicali, si considerano inoltre che le due possibili reazioni di terminazione siano del secondo ordine.

Monomero	Temperatura [°C]	$k_t \cdot 10^{-3}$ [l mol ⁻¹ s ⁻¹]
Acetato di vinile	25-60	10-80
Cloruro di Vinile	25-50	100-200
Metimetacrilato	25-60	1-4
Stirene	25-60	1-8

Tabella 2.2 costanti cinetiche globali di terminazione per alcuni monomeri

Per il metilmetacrilato entrambi i processi sono possibili ma con una preferenza per il disproporzionamento (⁵).

2.5 Reazione di trasferimento

Un altro tipo di reazione che può avvenire durante il processo di polimerizzazione è il cosiddetto trasferimento di catena in cui il radicale presente in una delle catene in accrescimento si sposta in un'altra molecola, bloccando la crescita della macromolecola e trasferendo quindi la "crescita" in un altro centro. Questa reazione dà spesso luogo a ramificazioni del polimero con pesanti ripercussioni sulle proprietà fisiche e meccaniche del prodotto finale. Agenti di trasferimento possono essere i solventi utilizzati, lo stesso monomero oppure inibitori e ritardanti. La reazione generale può essere schematizzata come:



Dove k_{tr} è la costante cinetica di trasferimento con il componente j , A-B la specie chimica presente all'interno dell'ambiente di reazione con cui avviene il passaggio del radicale. La cinetica di trasferimento di catena può essere scritta come:

$$r_{tr} = -\frac{d[\dot{M}]}{dt} = k_{tr}[A - B][\dot{M}] . \quad (2.13)$$

Dove k_{tr} è la costante cinetica di trasferimento.

Normalmente l'effetto del trasferimento viene quantificata tramite il rapporto tra la velocità di trasferimento con il solvente e la velocità di propagazione:

$$C_s = \frac{k_{tr}}{k_p} . \quad (2.14)$$

Alcuni valori caratteristici C_s sono mostrati in tabella [2.3]. Ovviamente il valore di C_s dipende sia dal tipo di monomero che dal tipo di solvente utilizzato nella polimerizzazione.

Solvente	$C_s \cdot 10^{-4}$
Benzene	0.040
Cicloesano	0.10
Toluene	0.20
Cloroformio	1.77
Trietilammina	8.3
Tetracloroetano	0.155
CBr_4	2700

Tabella 2.3 costanti di trasferimento di catena tra MMA e diversi solventi a 60°C

Si può verificare tuttavia un'altra reazione definita di riinizio e classificata tra le reazioni di trasferimento. Questa reazione consiste nel trasferimento del radicale da una generica molecola \dot{B} al monomero M con formazione quindi di una catena attivata \dot{P}_1 secondo la reazione seguente:



Con k_{ri} costante cinetica di riinizio, la velocità di tale reazione può essere scritta come:

$$r_{ri} = k_{ri}[M][\dot{B}] . \quad (2.16)$$

A seguito dell'instaurarsi delle reazioni di trasferimento si possono verificare tre casi a seconda della reattività del radicale \dot{B} con il monomero:

1. Nel caso la reattività del radicale \dot{B} sia circa uguale a quella dei radicali primari la presenza di un agente di trasferimento non altera, in generale, la velocità di polimerizzazione ma provoca una sostanziale diminuzione del peso molecolare dei prodotti finali.
2. Se il radicale è invece molto stabile non avviene in pratica alcuna reazione di riinizio e la specie $A - B$ si comporta come un inibitore (inattivando la crescita delle macromolecole) o come un ritardante (entrando in competizione con il monomero reattivo).
3. Nell'ultimo caso se la velocità di riinizio è minore rispetto a quella di trasferimento si avrà un'alta concentrazione di radicali \dot{B} favorendo le reazioni di terminazione tra loro stessi o di altri radicali. Questo fenomeno è chiamato "trasferimento degradativo".

2.6 Cinetica globale di polimerizzazione

Nei precedenti paragrafi si è visto come descrivere in maniera generale la cinetica delle varie fasi di polimerizzazione, il problema principale di queste espressioni è la descrizione del termine $[\dot{M}]$, il cui valore è difficilmente determinabile, si può assumere come approssimazione lo stato stazionario per il processo di creazione e consumo dei radicali. Questo significa che la velocità di formazione dei radicali è uguale alla velocità di consumo degli stessi e quindi la concentrazione di radicali $[\dot{M}]$ sarà sempre costante. Da questa approssimazione deriva che $r_i = r_t$ e quindi le espressioni [2.2] e [2.12] si eguagliano portando all'equazione [2.17]:

$$2fk_d[I] = 2k_t[\dot{M}]^2, \quad (2.17)$$

Da cui si ricava l'espressione:

$$[\dot{M}] = \sqrt{\left[\frac{fk_d[I]}{k_t}\right]}. \quad (2.18)$$

Che è in grado di descrivere il termine $[\dot{M}]$ e che quindi può essere sostituito nell'espressione [2.7] della velocità di polimerizzazione da cui si ottiene :

$$r_p = \left(\frac{2fk_d k_p^2}{k_t}\right)^{0.5} [I]^{0.5} [M]. \quad (2.19)$$

Si può notare che il termine raccolto tra le parentesi è costituito essenzialmente da parametri cinetici e termodinamici e può essere definito come una costante cinetica apparente:

$$r_p = k_{ap} [I]^{0.5} [M] \quad (2.20)$$

Dove per l'appunto:

$$k_{ap} = \left(\frac{2fk_d k_p^2}{k_t}\right)^{0.5} \quad (2.21)$$

Come si vedrà nei prossimi paragrafi questo termine è di fondamentale importanza per lo studio dell'*effetto gel* (o *effetto Trommsdorff*). Il nome “apparente” deriva dal fatto che questa non è una vera e propria costante cinetica dato che non è influenzata unicamente dalla temperatura ma anche da fenomeni di trasporto.

2.7 Influenza dei fenomeni diffusivi sulla cinetica di polimerizzazione

Lo schema cinetico di una polimerizzazione, già di per se abbastanza complesso, è ulteriormente complicato dalla influenza dei fenomeni diffusivi sulla cinetica di reazione. Tali effetti sono definiti come *effetto gel* (o *Trommsdorff*) ⁽⁶⁾ che si verifica a più basse conversioni ed *effetto glass* che si verifica invece ad alte conversioni, questi fenomeni modificano considerevolmente la cinetica del processo agendo sulle costanti di terminazione k_t e di propagazione k_p rispettivamente. A conversioni basse (< 20%) le reazioni di propagazione e terminazione si sviluppano in regime cinetico e solitamente i valori di k_p e k_t rimangono invariati e dipendono unicamente dalla temperatura, la costante cinetica apparente in queste condizioni viene definita come k_{ap}^0 , la reazione di polimerizzazione può quindi essere approssimata ad una reazione del primo ordine:

$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_{ap}^0 [M][I]^{0.5} \quad (2.22)$$

Si noti che non compare il termine $[I]^{0.5}$ in quanto, in questo studio, verrà considerata l'iniziazione di tipo termico. Dall'espressione [2.22] si ricava un andamento della conversione del tipo:

$$X = 1 - \exp(-k_{ap}^0 t) \quad (2.23)$$

Con andamento visibile in figura [2.7]:

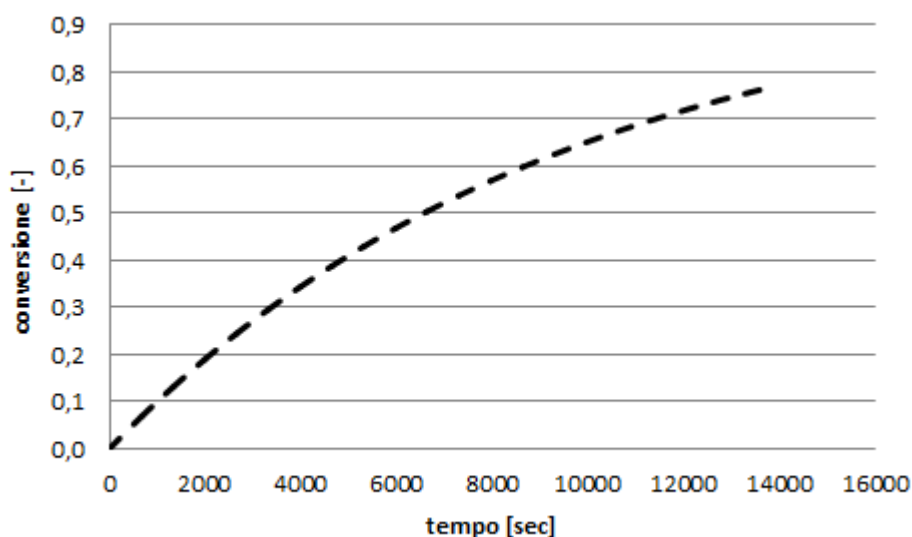


Fig.2.7 andamento della conversione per una reazione del primo ordine

Il primo fenomeno che si verifica, l'effetto gel, risulta il più importante nello studio delle cinetiche di autoaccelerazione. Al procedere della reazione (conversioni tra il 20% e l'80%) aumentano, sia come numero che come lunghezza, le catene polimeriche. Ciò provoca un incremento della viscosità del sistema per cui la mobilità di queste catene , nel mezzo di reazione, diminuisce. Come

conseguenza la reazioni di terminazioni, che come si è visto possono avvenire solamente se due catene in crescita si incontrano, diventano via via sempre meno frequenti.

Questo equivale ad una diminuzione del parametro cinetico k_t e di conseguenza ad un aumento globale della velocità di reazione:

$$r_p = \left(\frac{2fk_d k_p^2}{k_t} \right)^{0,5} [M][I]^{0,5} \quad (2.24)$$

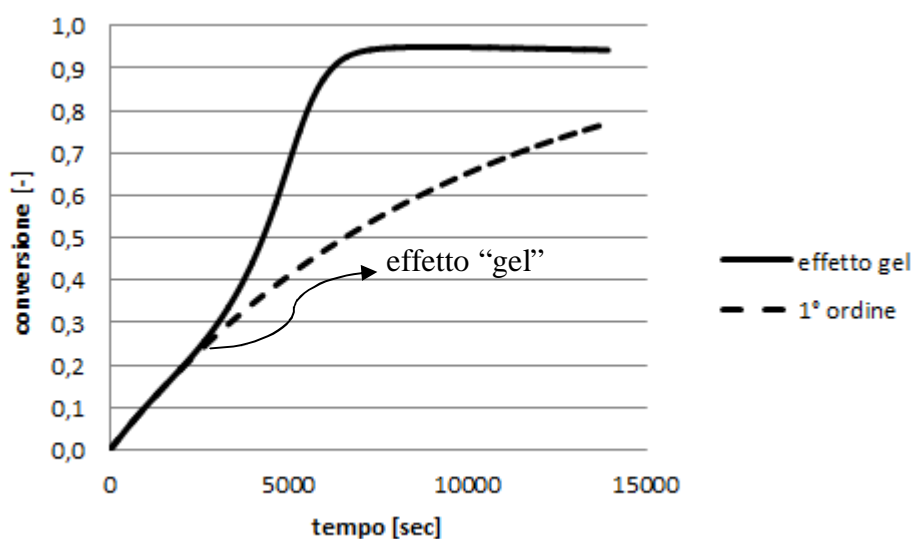


Fig.2.8 andamento della conversione per una reazione del primo ordine e una con effetto-gel

Come si nota dalla figura [2.3] la conversione, una volta innescato l'effetto-gel, aumenta molto più velocemente rispetto ad una reazione del primo ordine. Dalla figura [2.8] è poi possibile confrontare la velocità di reazione in presenza di effetto gel, con una del primo ordine. Da questa figura è anche possibile notare come, a conversioni inferiori al 20%, la velocità di reazione è in effetti paragonabile con quella di una reazione del primo ordine. Per quanto riguarda la qualità del prodotto si verifica un forte incremento del peso molecolare finale e allo stesso modo un aumento considerevole della polidispersità, intesa come rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e il peso molecolare medio numerico fino a valori che superano 5 provocando un allargamento della distribuzione dei pesi molecolari fino a diventare bimodale.

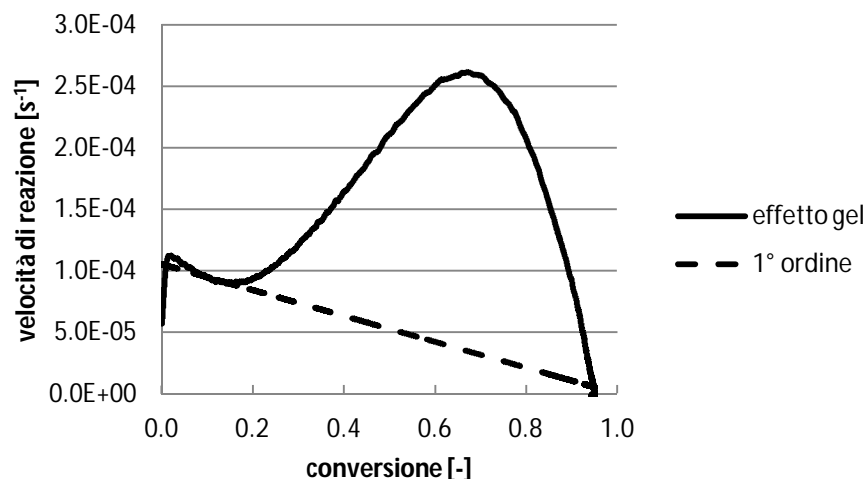


Fig.2.9 andamento della velocità di reazione espressa come variazione di conversione nel tempo

Aumentando ancora la viscosità, per conversioni $> 80\%$, si verifica tuttavia un altro fenomeno definito effetto glass, a questo punto infatti la viscosità è talmente alta che nemmeno le molecole di monomero (molto più piccole rispetto alle catene in crescita) sono in grado di muoversi liberamente nel mezzo di reazione, impedendo così lo svolgersi della reazione di propagazione con conseguente abbassamento del termine k_p e quindi diminuzione della velocità di reazione.

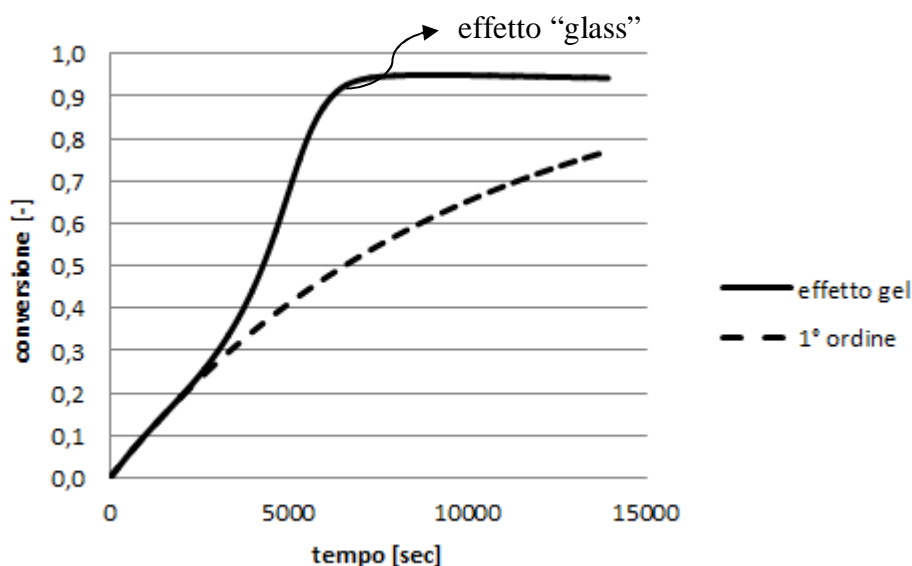


Fig.2.10 andamento della velocità di reazione espressa come variazione di conversione nel tempo

La cinetica risulta quindi autoaccelerante, ciò dipende fortemente dal variare della costante apparente k_{ap} la descrizione di questa variazione può avvenire in vari modi ma si preferisce normalmente la seguente trattazione ⁽⁷⁾⁽⁸⁾. Si definisce un parametro g_t definito come il rapporto tra la costante di terminazione in regime diffusivo k_t e la costante di terminazione in regime cinetico k_{t0} , da notare che il valore di g_t rimane costante e pari a 1 fino all'inizio dell'effetto gel ($\approx 20\%$ conversione):

$$g_t = \frac{k_t}{k_{t0}} \quad (2.25)$$

Si definisce poi un parametro g_p definito come il rapporto tra la costante di propagazione in regime diffusivo k_p e la costante di propagazione in regime cinetico k_{p0} , parametro che rimane costante e pari a 1 fino all'inizio dell'effetto glass ($\approx 80-90\%$ conversione):

$$g_p = \frac{k_p}{k_{p0}} \quad (2.26)$$

La definizione di questi 2 parametri porta alla definizione di un altro parametro la cui importanza è fondamentale:

$$\alpha = \frac{g_p}{g_t^{0.5}} \quad (2.27)$$

Il significato fisico di tale parametro diventa intuitivo notando che, per definizione, la k_{ap} è:

$$k_{ap} = \left(\frac{2fk_d k_p^2}{k_t} \right)^{0.5} = k_i \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \quad (2.28)$$

Con $k_i = (2fk_d)^{0.5}$ definita come costante di inizio, e infatti comprende il fattore di efficienza dell'iniziatore e la costante cinetica di dissociazione dell'iniziatore stesso. Questo parametro risulta perciò indipendente dal tipo di regime in cui si trova il sistema e quindi costante durante tutta la reazione di polimerizzazione ($k_i = k_i^0$):

$$\alpha = \frac{g_p}{g_t^{0.5}} = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \frac{k_{t0}^{0.5}}{k_{p0}} = \frac{k_i}{k_i^0} \frac{k_{ap}}{k_{ap}^0} = \frac{k_{ap}}{k_{ap}^0} \quad (2.29)$$

Il parametro α descrive perciò di quanto la costante apparente in regime diffusivo risulta più grande rispetto alla costante apparente in regime cinetico e di conseguenza il rapporto tra le due velocità di reazione.

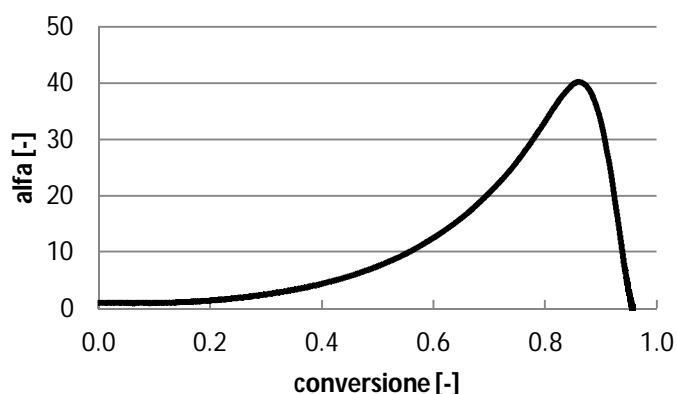


Fig.2.11 esempio di andamento del parametro alfa per polimerizzazione isoterma a 110°C di MMA

Un esempio dell'andamento di α in funzione della conversione è riportato in figura [2.11] Come si vedrà in seguito sarà possibile ricavare questo parametro da analisi calorimetriche.

2.8 Processi di polimerizzazione

In linea generale i processi di polimerizzazione si possono classificare in base al numero di fasi presenti nel sistema, in omogenea (un'unica fase) ed eterogenei (più fasi). Nella polimerizzazione omogenea tutti i componenti, monomero, polimero, iniziatore, sono solubili tra loro determinando un'unica fase nel processo di reazione, al contrario nella polimerizzazione eterogenea dove monomero e polimero non sono solubili tra loro determinando quindi una precipitazione del polimero durante la polimerizzazione e la contemporanea presenza di due fasi. I processi utilizzati attualmente sono quattro: in massa, in soluzione, in sospensione ed in emulsione. Caratteristica principale delle reazioni di polimerizzazione è il cambiamento della viscosità, in sistemi omogenei come ad esempio la polimerizzazione in massa la viscosità può aumentare di diversi ordini di grandezza nel corso della reazione, mentre nei sistemi eterogenei, ad esempio nei processi in sospensione o in emulsione, la viscosità apparente aumenta poco o addirittura può essere ritenuta costante fig. [2.12].

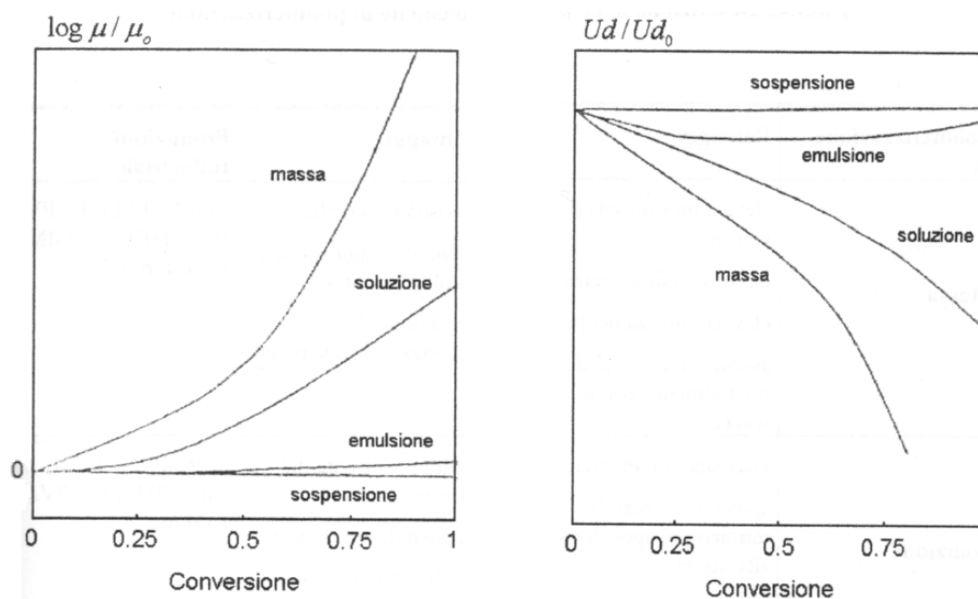


Fig.2.12 andamento della viscosità (a) e del coefficiente di scambio termico (b) (⁹)

Dalla figura precedente è possibile osservare l'andamento della viscosità con la conversione per i vari processi di polimerizzazione, e la variazione del coefficiente di scambio termico. Si noti il peggioramento dello scambio termico nel caso della polimerizzazione in massa (considerata in questo studio) e di quella in soluzione.

Meccanismo	Vantaggi	Svantaggi	Polimeri prodotti
Massa	<ul style="list-style-type: none"> Elevata produttività del reattore Bassi costi di separazione Elevata purezza Assenza di reazioni di trasferimento 	<ul style="list-style-type: none"> Viscosità molto alta Problemi di agitazione Problemi di scambio termico Formazione di incrostazione sulle pareti 	LDPE, LLDPE, PVC, PS, PMMA, PA
Soluzione	<ul style="list-style-type: none"> Viscosità non elevata Minor viscosità e miglior scambio termico Minor sporcamento delle pareti 	<ul style="list-style-type: none"> Bassa produttività del reattore Alto costo di separazione Spesso i solventi sono tossici e/o infiammabili Presenza di reazioni di trasferimento 	SBR, PVA, PAN, PS, PMMA, BR, EPDM
Sospensione	<ul style="list-style-type: none"> Bassa viscosità del sistema Buon scambio termico Costi di separazione contenuti Buona purezza dei prodotti 	<ul style="list-style-type: none"> Produttività del reattore ridotta Operazioni solo discontinue Problemi di smaltimento delle acque Formazioni di incrostazioni sulle pareti 	PS, PMMA, SAN, PVC, PTFE, PAN, HDPE, PP
Emulsione	<ul style="list-style-type: none"> Bassa viscosità del sistema Buon scambio termico Applicazione diretta del lattice 	<ul style="list-style-type: none"> Costi di separazione elevati Scarsa purezza dei prodotti Problemi di smaltimento delle acque Formazione di incrostazioni sulle pareti 	PVC, ABS, PVA, PMMA, SAN, PTFE, SBR, NBR, CR

Tabella 2.4 riassunto dei vantaggi, svantaggi e utilizzi dei principali processi di polimerizzazione

Nella tabella [2.4] si riassumono vantaggi e svantaggi dei vari processi e nei paragrafi successivi verranno descritti brevemente.

2.8.1 Polimerizzazione in massa

Questo è il processo concettualmente più semplice da realizzare. Si tratta di effettuare la polimerizzazione utilizzando solo monomero, eventualmente con l'utilizzo di iniziatori e/o acceleranti, che siano solubili nel polimero formato. Man mano che la reazione avanza il monomero si consuma e alla fine della reazione si avrà un'unica massa di polimero. Problema principale di questa tecnica è il forte aumento di viscosità della soluzione già a basse conversioni che crea difficoltà nella miscelazione, nello scambio di calore e quindi nel controllo della temperatura interna della massa. Reazioni fortemente esotermiche possono quindi sviluppare calore eccessivo con conseguente degradazione del polimero e rischio per la sicurezza dell'impianto. Vantaggi di questa tecnica è tuttavia la possibilità di ottenere prodotti finali con un alto livello di purezza data l'assenza dell'utilizzo di solventi o altri intermedi di reazione, solventi che spesso sono infiammabili o tossici. Uno dei polimeri più importanti prodotti con questa tecnica è il polimetilmetacrilato che, essendo un vetro artificiale, beneficia dell'elevata purezza raggiungibile con questa tecnica. La produzione di lastre, ad esempio, avviene con un meccanismo che permette di "aggirare" in parte il problema della autoaccelerazione, figura [2.13].

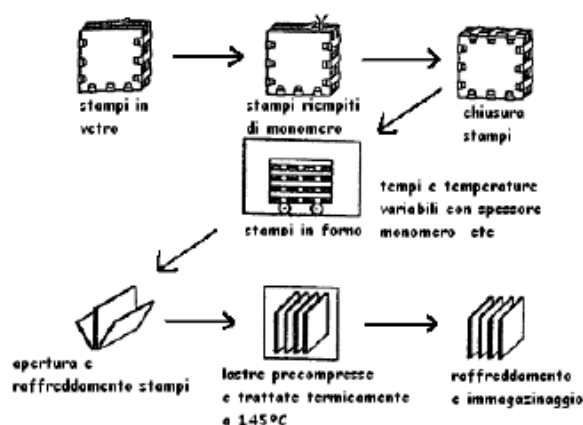


Figura 2.13 schematizzazione del processo industriale per produzione di lastre in polimetilmetacrilato.

Nella prima fase il monomero puro viene pre-polimerizzato con basse quantità di iniziatori fino al 30% di conversione ottenendo uno “sciropo” di adeguata viscosità a 80°C che viene successivamente raffreddato. Lo “sciropo” viene colato entro stampi di vetro verticali e riscaldati secondo cicli programmati (a seconda dello spessore) tra i 40-60°C al fine di controllare l’autoaccelerazione e non superare la temperatura di ebollizione del monomero (110°C). Superato il punto critico dell’autoaccelerazione è possibile aumentare la temperatura e convertire completamente tutto il monomero.

2.8.2 Polimerizzazione in soluzione

Alcuni dei problemi presentati dalle polimerizzazioni in massa possono essere risolti alimentando il monomero e il sistema catalitico con un opportuno solvente. Il problema dell'aumento della viscosità con la conversione è così limitato per cui il processo da minori problemi di controllo e di conduzione. In più la presenza di solvente può essere vantaggiosa nel caso si utilizzi alla fine il polimero in soluzione ad esempio in caso di adesivi o di vernici. Con l'uso del solvente si ha tuttavia un abbassamento della velocità di reazione e un peggioramento delle proprietà meccaniche del polimero finale causato dal raggiungimento di pesi molecolari più bassi rispetto ad una polimerizzazione in massa. A ciò va aggiunto il problema connesso alla separazione del solvente dal polimero (nel caso non sia voluta la sua presenza nel prodotto finale) che rappresenta un costo importante da dover sostenere.

2.8.3 Polimerizzazione in sospensione

La polimerizzazione in sospensione (a perle) è un processo nel quale il monomero, addizionato dell'iniziatore (perossido organico o azocomposto), viene intimamente disperso in una fase continua generalmente acquosa contenenti agenti sospendenti. La solubilità del monomero e del polimero nella fase continua è generalmente molto bassa da permettere l'ipotesi che la polimerizzazione avvenga completamente nella fase dispersa. Il contenuto di polimero nella fase dispersa aumenta col procedere della reazione e alla fine si ottiene un prodotto in forma di particelle sferiche. Il diametro di queste dipende generalmente dalle condizioni di processo ma generalmente può variare tra 0.005 – 1 mm.

2.8.4 Polimerizzazione in emulsione

In questo processo il monomero viene alimentato con un liquido non solvente, con un insieme di emulsionanti e con un iniziatore solubile in acqua che dia radicali per decomposizione. L'emulsionante viene sempre alimentato in concentrazioni al di sopra della concentrazione minima micellare*. All'interno delle micelle si solubilizza il monomero, mentre l'iniziatore viene solubilizzato in fase acquosa dove si formano i radicali i quali possono reagire con le (poche) molecole di monomero presenti in soluzione fuori dalle micelle. La polimerizzazione avviene solo nelle micelle, qui il monomero consumato viene rifornito per diffusione attraverso la fase acquosa dalle "gocce serbatoio". Le micelle si gonfiano in seguito alla formazione di polimero e si trasformano gradualmente in particelle sferiche di polimero, nelle quali però è ancora disciolto anche del monomero. Le particelle di lattice in fase di crescita richiedono sempre più emulsionante

per la propria solubilizzazione, ciò disturba l'equilibrio e le micelle si disintegrano ad alla fine non sono più disponibili micelle "vuote". Da questo momento in poi (generalmente conversioni del 5%-20%) non possono più formarsi altre particelle di lattice. Il loro numero per unità di volume rimane costante per tutta la restante reazione. La polimerizzazione decorre ora con velocità globale costante (ordine zero rispetto al monomero) finché tutte le goccioline di monomero sono consumate. A questo punto sono presenti solamente le particelle di lattice nelle quali il monomero immagazzinato polimerizza con velocità continuamente decrescente (circa del primo ordine rispetto al monomero). Il prodotto finale è costituito da un lattice dove il polimero è presente sotto forma di minuscole particelle sferiche (con diametro da 0.05 a 5 μ m) l'emulsione formata è molto stabile e quindi si crea qualche problema in fase di separazione, problema che si ripercuote anche nella purezza dei prodotti finali (non molto elevata). Il controllo della temperatura è tuttavia molto più facile, la velocità di reazione è più elevata e si ottengono polimeri con pesi molecolari più elevati. L'instaurarsi di tutti questi processi rende inutilizzabili le precedenti espressioni cinetiche viste. In figura [2.14] è schematizzato l'intero processo e successivamente ne viene data una breve descrizione.

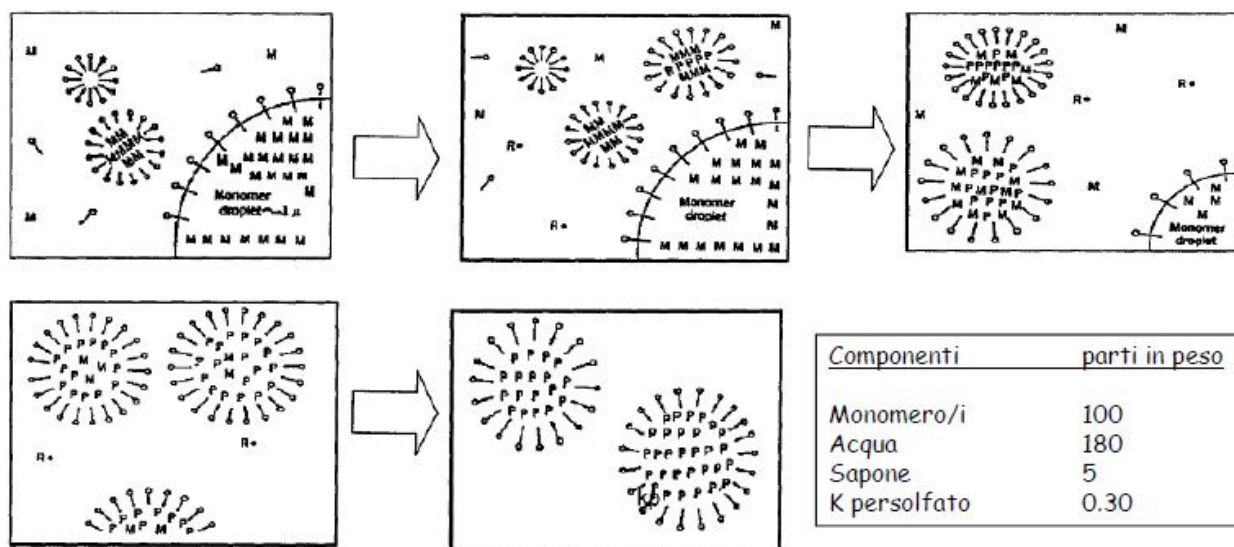


Figura 2.14 schematizzazione delle cinque fasi di una polimerizzazione in emulsione.
(M)monomero, (P)polimero, (R)radicali

1. Il monomero è emulsionato in piccole goccioline
2. Dopo l'aggiunta dell'iniziatore comincia la reazione di polimerizzazione all'interno delle micelle.
3. Il monomero e i radicali migrano tutti all'interno delle micelle vuote
4. A questo punto le micelle contengono quasi esclusivamente polimero

5. Si conclude la polimerizzazione, a questo punto si trovano solo micelle con all'interno il polimero formato.

2.9 Processi innovativi: gli acceleranti

Notevole importanza nel campo della polimerizzazione riguarda l'uso di sostanze definite "acceleranti". Scopo di queste sostanze è di promuovere e accelerare la decomposizione dell'iniziatore (ad es. un perossido), abbassando l'energia di attivazione della reazione, a temperature molto più basse rispetto a quelle che sarebbe necessario raggiungere in assenza dell'accelerante⁽¹⁰⁾. Le sostanze più utilizzate sono delle ammine aromatiche trisostituite, si veda fig. [2.12] (DMA, DEA, DMPT, DIPPT). Soprattutto in questo studio le analisi condotte e i modelli creati riguarderanno in gran parte l'utilizzo di tali sostanze.

Sostanza	DMA	DEA	DMPT	DIPPT
Nome	N,N - dimetilnilina	N,N - dietilnilina	N,N-dimetil-paratoluide	N,N-diisopropil-p-toluide
Formula bruta	C ₈ H ₁₁ N	C ₁₀ H ₁₅ N	C ₉ H ₁₃ N	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂
Peso molecolare	121	149	135	223
T eb. (°C)	192.8	85	211	80
solubilità	Solubile in composti aromatici, alcol, acetone. Insolubile in acqua	Solubile in composti aromatici, alcol, acetone. Insolubile in acqua	Solubile in composti aromatici, alcol, acetone. Insolubile in acqua	Solubile in acqua
n° CAS	121-69-7	31-66-7	99-97-8	38668-48-3

Tabella 2.5 caratteristiche degli acceleranti utilizzati in questo studio

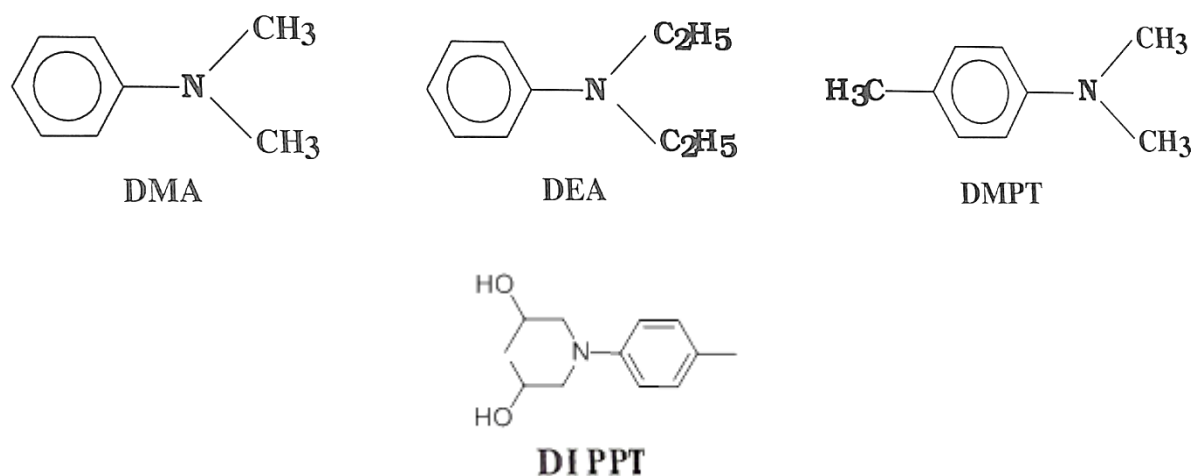


Fig.2.15 struttura chimica di alcuni acceleranti

Si possono quindi identificare i seguenti vantaggi nell'utilizzo degli acceleranti nella polimerizzazione:

1. Permettono il controllo della formazione dei radicali.
2. Riducono la quantità di energia necessaria alla reazione, permettendo l'iniziazione anche a temperatura ambiente.
3. Migliorano i tempi di gel della resina e ne aumenta la vita utile (di lavoro).
4. Sono solubili in solventi organici e sono facili da miscelare.
5. Hanno un basso costo.
6. Nella maggior parte dei casi sono liquidi e quindi facilmente trasportabili e stoccabili.

E i seguenti svantaggi:

1. Possono avere vita breve in presenza di alcuni polimeri.
2. Hanno bassa stabilità in presenza di radiazioni UV.
3. Il meccanismo con cui influenzano la cinetica di iniziazione non è chiara.

Nomenclatura

$[n]$ = concentrazione del componente “ n ”

k_i = costante cinetica di iniziazione

k_d = costante cinetica di dissociazione dell’iniziatore

r_p = velocità di propagazione

k_p = costante cinetica di propagazione

$k_{t,c}$ = costante cinetica di terminazione per combinazione

$k_{t,d}$ = costante cinetica di terminazione per disproporzione

r_t = velocità di terminazione

f = efficienza dell’iniziatore

k_{ap} = costante cinetica “apparente” di polimerizzazione

Bibliografia

1. P. Manaresi, *Macromolecole - Scienza e Tecnologia*, Ed. Pacini (1983)
2. J. A. Biesenberg, D.H. Sebastian: ” *Principles of Polymerization Engineering* ”, Wiley-Interscience, New York, (1983).
3. J. N. Cardenas, K. F. O’Driscoll, *J. Pol. Sci. Chem. Ed.*, **14**, 883, (1976)
4. S. K. Soh, S. C. Sundberg , *J. Pol. Sci. Chem*, Ed., **20**, 1331, (1982)
5. S.T. Balke, A. E. Hamielec, *J. Appl. Pol. Csi.*, **17**, 905, (1973)
6. E. Trommsdorff; H. Kohle, P. Lagally, *Makromol Chem.*, **1**, 169, (1948)
7. Alan D. Schimidt, W. Harmon Ray, *The dynamic Behavior of continuos polymerization reactors*, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. **36**, pp. 1401-1410, (1981)
8. G. Maschio, C. Moutier, *Polymerization Reactor: the influence of “gel effect” in batch and continuos solution polymerization of methyl Methacrylate*, *J. of Applied Polymer Sci*, Vol. **37**, 825-840, (1989)
9. K. H. Reichert, H. U. Moritz “*Polymer Reaction Engineering in comprensive polymer science*” Eds. Allen G. and Bevinton J. C. , Pergamon Press, Oxford, **3**, cap. 36 (1988)
10. CYTEC , *Alkyl anilines as accelerators/promoters for unsatured polyester resins*, Technical information Bulletin.

Capitolo 3

Tecniche calorimetriche

In questo capitolo si descriveranno le tecniche calorimetriche, fondamentali per la determinazione e la comprensione della cinetica di una reazione. Si vedranno i parametri che è possibile determinare da un'analisi calorimetrica e le tecniche utilizzate in questo studio :la calorimetria differenziale a scansione e la calorimetria adiabatica.

3.1 Introduzione

La calorimetria è l'insieme delle tecniche di misurazione della quantità di calore scambiato tra un sistema e l'ambiente circostante durante una trasformazione chimica o fisica. Queste analisi permettono generalmente di ottenere informazioni molto precise sui dati cinetici e termodinamici della reazione studiata, come dimostrato in vari studi ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾.

I calorimetri si possono classificare in base a numerose caratteristiche:

- Volume di reazione
- Modalità operative utilizzate (isoterma, isoperibolica, adiabatica)
- Sistemi di controllo implementati
- Caratteristiche di costruzione
- Caratteristiche di funzionamento

Tuttavia la più importante riguarda la classificazione in base al volume di campione che viene utilizzato durante l'analisi, in particolare si distinguono in:

- microcalorimetri (volume < 1ml, generalmente 20μl), appartengono a questa categoria il DSC (*differential scanning calorimeter*) e il DTA (*differential thermal analysis*) ⁽⁴⁾
- minicalorimetri (volume generalmente intorno ai 20ml)
- calorimetri di reazione (volume compreso tra i 0,3 e 10 litri)

Nella classe dei microcalorimetri , come già detto, i più importanti sono la DSC e la DTA. La DSC è in grado di misurare il calore sviluppato o assorbito da un campione confrontato con un riferimento quando entrambi sono sottoposti ad un determinato regime termico, la DTA misura

invece variazioni di temperatura tra campione e riferimento. I minicalorimetri comprendono anche altre tipologie, il calorimetro di Calvet, il calorimetro di Tian e la TSU (*thermal screening unit*), questi ultimi hanno un funzionamento del tutto simile a quello di DSC e DTA ma, lavorando su scale maggiori, possono riprodurre qualche semplice condizione di processo. Vantaggio di queste tecniche è l'utilizzo di piccole quantità di campione, la rapidità nello svolgimento delle analisi e il costo contenuto. Sono limitati, tuttavia, i parametri misurabili e le condizioni adottabili per effettuare l'analisi, condizioni ad esempio che riproducano un processo industriale. La calorimetria di reazione, sebbene più complessa, permette di ottenere dati in condizioni simili a quelli che si hanno su scala industriale e quindi di poter integrare a studi cinetici e termodinamici anche gli effetti dovuti al miscelamento, allo scambio termico, a differenti condizioni di processo. Si tratta a tutti gli effetti di piccoli reattori dotati di miscelamento e camicie per lo scambio termico.

3.2 Parametri rilevabili da un'analisi calorimetrica

Attraverso un'analisi calorimetrica è possibile, in linea generale, determinare gran parte dei parametri più rilevanti in analisi del rischio. I parametri fondamentali da considerare e da monitorare sono quattro (⁵):

- Temperatura: considerata come indicatrice dell'instaurarsi di una reazione fugitiva.
- Pressione: è il parametro che effettivamente da una quantificazione del rischio, essendo collegato alla possibilità di sovrappressioni e di esplosioni.
- Calore/Potenza sviluppata: questi due parametri sono direttamente collegati all'innalzamento di temperatura e di pressione.
- Tempo: tempi molto lunghi o troppo brevi possono impedire l'adozione di misure di sicurezza efficaci.

Alcuni parametri legati alla temperatura che è possibile rilevare sono:

1. Temperatura di processo (T).
2. Massima temperatura dovuta alla reazione (MSTR): indica la massima temperatura raggiungibile in condizioni adiabatiche considerando la sola reazione a cui si è interessati. Se si utilizza un processo "batch" può essere determinata a partire dalla conoscenza della temperatura del processo come:

$$MSTR = T - \frac{\Delta H_R}{C_P} \quad (3.1)$$

Dove ΔH_R è il calore di reazione e C_P il calore specifico.

3. Aumento adiabatico di temperatura: indica il massimo aumento di temperatura nel sistema in condizioni adiabatiche, si indica con ΔT_{ad} .
4. Temperatura di inizio esotermia: indica la temperatura alla quale, sottoposto il reagente, si osserva l'inizio di un fenomeno esotermico. La rilevazione di questo parametro è legato alla sensibilità dello strumento utilizzato. Si indica con T_{onset} .
5. Temperatura di inizio autoaccelerazione (SADT): è la temperatura alla quale il calore sviluppato dalla reazione eguaglia il calore smaltito dal sistema (eq. [1.5]).
6. Massima velocità di auto riscaldamento: indica il rateo di crescita della temperatura in condizioni adiabatiche.

Per quanto riguarda calore e potenza i parametri rilevabili sono:

1. Potenza rilasciata (\dot{Q}_R) : calore emesso dal sistema nell'unità di tempo (spesso relativo ad un certo volume o massa). Da questo parametro si ricava anche la massima potenza rilasciata (\dot{Q}_{Rmax}).
2. Calore sviluppato (Q_R): corrisponde alla quantità di calore sviluppato dal campione dall'inizio dell'analisi fino ad un certo tempo "t", matematicamente corrisponde all'integrale dal tempo "0" al tempo "t". Se la reazione arriva a conversione completa corrisponde al calore di reazione.

Infine per la categoria tempo i parametri rilevanti sono:

1. Tempo per raggiungere la massima velocità (TMR_{ad}) : indica il tempo necessario per raggiungere il picco di massima velocità della reazione in condizioni adiabatiche. Questo parametro può variare a seconda della temperatura iniziale o della presenza di reazioni secondarie.
2. Tempo di induzione (spesso indicato con τ_i): è il tempo necessario all'innescarsi di una reazione, viene determinato in condizioni isotermiche. Può essere condizionato, ad esempio, dalla quantità di inibitore utilizzato.

3.3 Modalità operative

Sono diverse le modalità con le quali può essere effettuata un'analisi calorimetrica, principale parametro di scelta è la temperatura alla quale il campione viene analizzato. Si tratta di scegliere diversi profili di temperatura, compatibilmente con lo strumento a disposizione e con lo studio che si intende effettuare:

1. **Analisi isoterma:** E' una delle modalità più utilizzate nell'analisi calorimetrica. Il campione viene sottoposto ad una temperatura costante nel tempo, selezionata dall'operatore. E' possibile perciò ricavare informazioni riguardo il calore sviluppato nel tempo, il tempo di consumo dell'inibitore (tempo di induzione).
2. **Analisi in rampa di temperatura:** Il campione viene sottoposto ad un certo profilo di temperatura che varia nel tempo. Il range e il tipo di profilo utilizzabile dipende dallo strumento e in particolare dalla capacità di riscaldamento e raffreddamento dello stesso. E' possibile in questo acquisire informazioni su: calore specifico a pressione costante, calore rilasciato in funzione del tempo o della temperatura, temperatura di inizio esotermia, velocità della reazione in funzione della velocità di riscaldamento, il calore di reazione. In genere si utilizza questa tecnica in via preliminare per poi approfondire l'analisi con test isoterma o adiabatici.
3. **Analisi adiabatica:** Lo strumento è progettato per impedire la dispersione di calore verso l'esterno dal campione e quindi lavorare in condizioni le più vicine possibili a quelle adiabatiche. Effettivamente le condizioni adiabatiche sono quelle che più si avvicinano a reazioni fuggitive in reattori con un guasto al sistema di raffreddamento. E' possibile, con queste analisi, valutare la temperatura adiabatica raggiungibile, la temperatura di *onset*, profili di temperatura e pressione nel tempo. Da tenere in considerazione che nella realtà sarà impossibile ottenere un processo completamente adiabatico, parte del calore sviluppato dalla reazione verrà infatti assorbito dal porta campione causando un aumento di temperatura minore rispetto a quello ideale teorico, per questo motivo è necessario introdurre un coefficiente correttivo ϕ :

$$\phi = \frac{m_s C_{p,s} + m_c C_{p,c}}{m_s C_{p,s}} = 1 + \frac{m_c C_{p,c}}{m_s C_{p,s}} \quad (3.2)$$

Dove m_s e m_c sono rispettivamente la massa del campione e la massa del porta campione, $C_{p,s}$ e $C_{p,c}$ indicano il calore specifico del campione e del materiale di cui è composto il porta campione. Questo coefficiente verrà utilizzato nelle espressioni [3.13] e [3.14].

4. **Analisi in condizioni di temperatura oscillante:** Viene utilizzato un profilo di temperatura oscillante (sinusoidale) con variazioni contenute (massimo 2°C). Vantaggio di questa tecnica è la possibilità di misurare *online* la capacità termica e il coefficiente globale di scambio termico del sistema.

3.4 Criteri di misura

Vi sono numerosi criteri con i quali lo strumento è in grado di misurare e registrare le variazioni di calore sviluppato dal campione. Si elencano alcuni dei principali criteri, che possono essere utilizzati anche in combinazione per avere delle misure più efficienti:

1. Flusso di calore: Viene misurata la potenza sviluppata dal campione secondo l'equazione:

$$\dot{Q} = UA\Delta T \quad (3.3)$$

Dove ΔT , differenza di temperatura, è la variabile misurata dallo strumento, mentre UA è il prodotto tra il coefficiente globale di scambio termico e la superficie di scambio termico viene determinata tramite un opportuno processo di calibrazione.

2. Bilancio di calore: Questo criterio viene generalmente utilizzato nella calorimetria di reazione, si determina il calore sviluppato determinando il calore sottratto dalla camicia esterna di raffreddamento utilizzando il bilancio:

$$\dot{Q} = \dot{m}_j c_{p,j} (T_{j,IN} - T_{j,OUT}) \quad (3.4)$$

Dove \dot{m}_j è la portata ponderale di liquido "j" entrante in camicia, $c_{p,j}$ è il calore specifico del liquido "j", $T_{j,IN} - T_{j,OUT}$ è la differenza di temperatura che subisce il fluido tra entrata e uscita dalla camicia, e che rappresenta la variabile misurata dallo strumento.

3. Calvet: Si tratta di un criterio generalmente utilizzato dalla microcalorimetria, in particolare alla DSC, ma può essere esteso anche alla calorimetria di reazione. Con questo criterio il porta campione è chiuso all'interno di una parete di geometria, spessore e capacità termiche note, si misura quindi la differenza di temperatura tra superficie della parete interna e esterna determinando quindi il flusso di calore uscente per conduzione.
4. Compensazione di calore: Questo criterio si utilizza generalmente sia per la DSC che per la calorimetria di reazione. Nel caso della DSC il campione e il riferimento sono posti in due forni identici e si cerca di mantenerli alla stessa temperatura variando la potenza dei due forni, dalla potenza utilizzata sarà quindi possibile ricavare il calore sviluppato dal campione.
5. Bilancio adiabatico: Si basa sulla misura del ΔT_{ad} , cioè la massima temperatura raggiunta, ed eventualmente si effettua una correzione con il fattore ϕ .

3.5 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Il calorimetro differenziale a scansione è dotato di due camere perfettamente uguali e riscaldate separatamente da due resistenze, in una delle camere è posto il campione da analizzare, nell'altra un riferimento, generalmente un portacampione vuoto come si vede in figura [3.1].

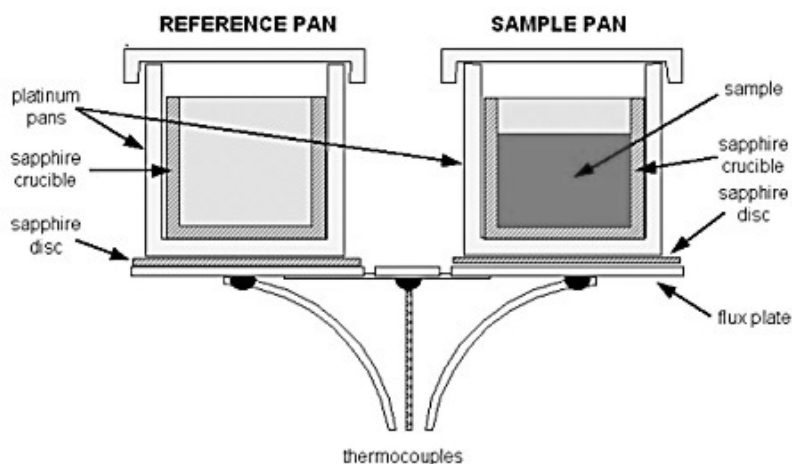


Fig. 3.1 schematizzazione delle due celle di una DSC

Le modalità operative con cui possono funzionare i calorimetri DSC sono principalmente due:

- Compensazione di calore (*power compensated*)
- Flusso di calore (*heat flux*)

Nella prima configurazione la temperatura tra le due camere è misurata da due termocoppie poste sotto i porta campioni e lo strumento cerca di mantenerle uguali controllando la potenza fornita alle resistenze elettriche. La potenza fornita sarà, a tutti gli effetti, la potenza sviluppata dalla reazione analizzata.

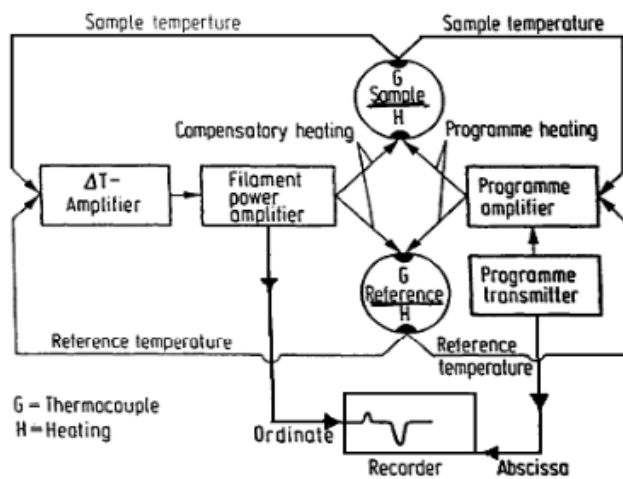


Fig.3.2 Schema di funzionamento di una DSC a compensazione di calore

Nella seconda configurazione invece sia il campione che il riferimento sono riscaldati dalla stessa resistenza, la differenza di temperatura tra i due viene tramutata in flusso di calore tramite l'espressione:

$$\dot{Q}_p(t) = -K\Delta T(t) \quad (3.5)$$

Dove K è una costante calorimetrica e $\Delta T(t)$ è la differenza di temperatura tra campione e riferimento che varia nel tempo. La tecnica DSC permette quindi di rilevare variazioni di entalpia legati sia a fenomeni fisici che a fenomeni chimici e, tramite opportune trasformazioni, ricavare parametri cinetici e termodinamici della reazioni studiate.

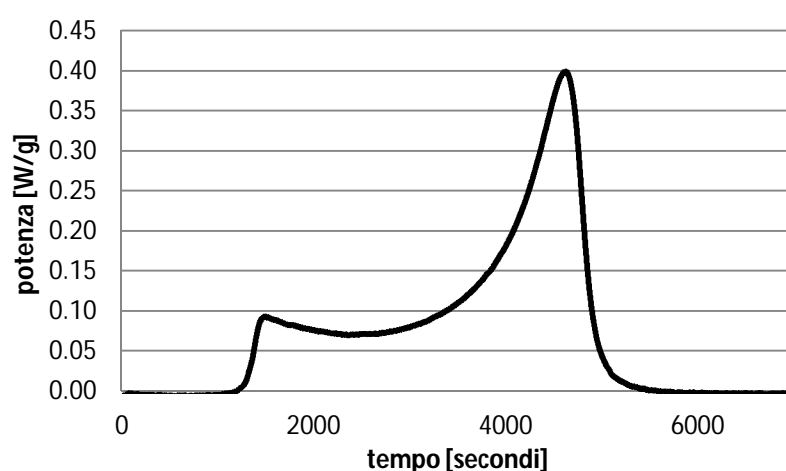


Fig.3.3 esempio di un termogramma da DSC di una reazione fuggitiva

I diagrammi ricavati da una DSC rappresentano (esempio in figura [3.3]) spesso la portata di calore (potenza sviluppata) in funzione del tempo (in condizioni isoterme) o in funzione della temperatura (in condizioni di rampa di temperatura). L'area sottesa alla curva rappresenta il calore sviluppato fino a quel momento dalla reazione, l'altezza della curva è proporzionale alla velocità di reazione

3.6 La calorimetria di reazione

La calorimetria di reazione si è sviluppata negli ultimi anni come tecnica standard per lo studio delle reazioni fuggitive data la possibilità di acquisire un gran numero di informazioni da una singola analisi. Nella calorimetria di reazione si utilizza un vero e proprio reattore agitato dotato di una camicia esterna, al quale è possibile collegare varie sonde per il controllo di altrettanti parametri: temperatura, pressione, composizione. Questi reattori sono geometricamente simili ai reattori industriali e quindi possono riprodurre le condizioni di lavoro effettive in maniera migliore

rispetto agli altri tipi di calorimetri. Una schematizzazione di tali calorimetri, con evidenziate le entrate e uscite di energia, si può osservare in figura [3.3].

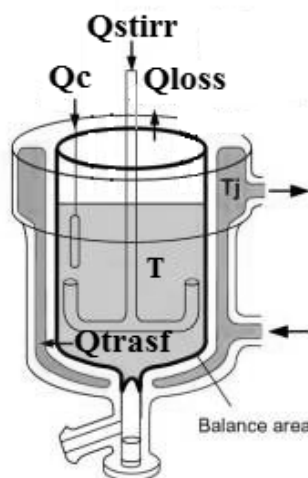


Fig. 3.4 Schematizzazione di un calorimetro di reazione

È possibile scrivere il bilancio termico di questo reattore come:

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{scam} + \dot{Q}_{loss} + \dot{P}_{stirr} + \dot{Q}_c \quad (3.6)$$

In ordine i termini presenti nel bilancio rappresentano:

1. Accumulo di calore dQ/dt :
può essere riscritto come:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT_r}{dt} \quad (3.7)$$

Dove C_p è la capacità termica del sistema e T_r è la temperatura del sistema di reazione (in questo caso il reattore).

2. Calore prodotto dalla reazione \dot{Q}_{chem} :

$$\dot{Q}_{chem} = rV(-\Delta H_r) \quad (3.8)$$

Dove r è la velocità di reazione, V è il volume di reazione, ΔH_r è il calore di reazione a conversione completa.

3. Calore scambiato tra il reattore e la camicia esterna:

$$\dot{Q}_{scam} = UA(T_j - T_R) \quad (3.9)$$

Dove U è il coefficiente globale di scambio termico, A è la superficie di scambio, $T_j - T_R$ è la differenza di temperatura tra il fluido in camicia e il sistema di reazione. Questo stesso termine è uguale al calore acquistato dal fluido in camicia:

$$\dot{Q}_{scam} = \dot{m}_j C_{pj}(T_{jIN} - T_{jOUT}) \quad (3.10)$$

Dove \dot{m}_j è la portata ponderale di fluido, C_{pj} è il calore specifico del fluido, $T_{jIN} - T_{jOUT}$ è la differenza di temperatura tra fluido entrante e uscente dalla camicia.

4. Il calore disperso verso l'ambiente esterno \dot{Q}_{loss} :

$$\dot{Q}_{loss} = (UA)_{est}(T_{amb} - T_j) \quad (3.11)$$

5. \dot{P}_{stirr} è la potenza sviluppata dall'agitazione del reattore:

$$\dot{P}_{stirr} = 2\pi M_d N \quad (3.12)$$

Dove M_d è il momento torcente dell'agitatore, N il numero di giri dell'agitatore.

6. \dot{Q}_c è il calore di compensazione.

A seconda della modalità operativa prescelta alcuni tra i termini elencati in precedenza possono essere annullati e quindi esclusi dal bilancio. In particolare le tre principali modalità operative della calorimetria di reazione sono: isoterma, isoperibolica ed adiabatica, descritte nel paragrafo [3.3].

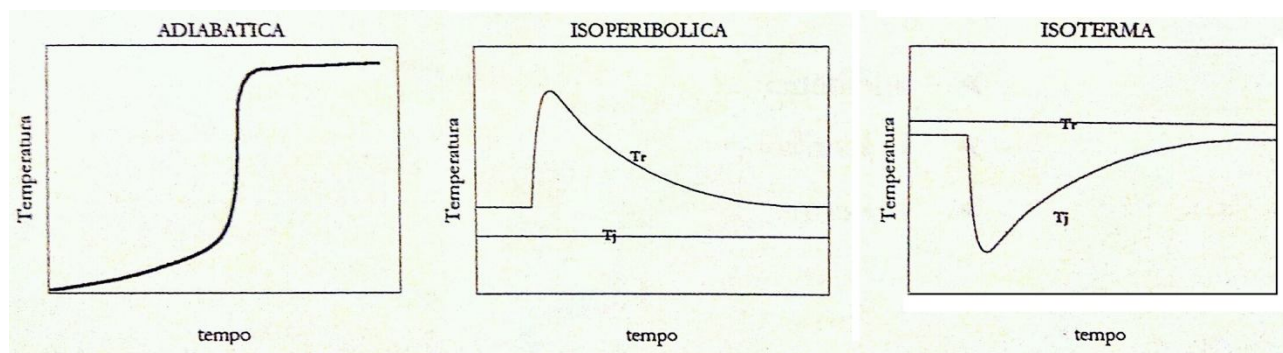


Fig. 3.5 Profili di temperatura per le modalità: adiabatica, isoperibolica ed isoterma.
(T_r = temperatura reattore, T_j = temperatura camicia)

Alcuni vantaggi e svantaggi relativi a queste tecniche sono riassunti nella tabella [3.1].

Tipo di calorimetro	Vantaggi	Svantaggi
Adiabatico	<ul style="list-style-type: none"> Le variazioni di temperatura sono proporzionali alla temperatura Apparecchiatura semplice Monitoraggio veloce 	<ul style="list-style-type: none"> Le variazioni di temperatura influenzano la cinetica delle reazioni Rischio di una forte esotermia Non applicabile a reazioni endotermiche Non applicabile a reattori industriali
Isoterma	<ul style="list-style-type: none"> La velocità di reazione è proporzionale al flusso di calore Simula bene il comportamento di reattori in scala industriale E' possibile determinare il coefficiente globale di scambio termico 	<ul style="list-style-type: none"> E' necessaria una calibrazione per determinare il coefficiente globale di scambio termico Apparecchiatura piuttosto complessa
Isoperibolico	<ul style="list-style-type: none"> Apparecchiatura molto semplice, formata da un termostato e da termometro 	<ul style="list-style-type: none"> Come per il caso adiabatico la temperatura influenza la cinetica

Tab. 3.1 vantaggi e svantaggi per le tre principali modalità operative della calorimetria di reazione

L'utilizzo di una delle tre modalità dipende dal tipo di analisi che si vuole condurre e dal tipo di strumentazione a disposizione. In più in alcuni casi sono necessarie delle elaborazioni dei dati più dispendiose

3.7 Calorimetria adiabatica

Molto utilizzata per lo studio delle reazioni fuggitive è la calorimetria adiabatica, che permette uno studio in condizioni più vicine alla realtà di quelle utilizzate in una calorimetria isoterma. Il calorimetro adiabatico è costruito come una sorta di *dewar* che minimizza, per quanto possibile, le perdite di calore verso l'esterno. I profili di temperatura che si generano sono, solitamente, molto ripidi figura [3.5] e si possono raggiungere temperature finali notevoli.

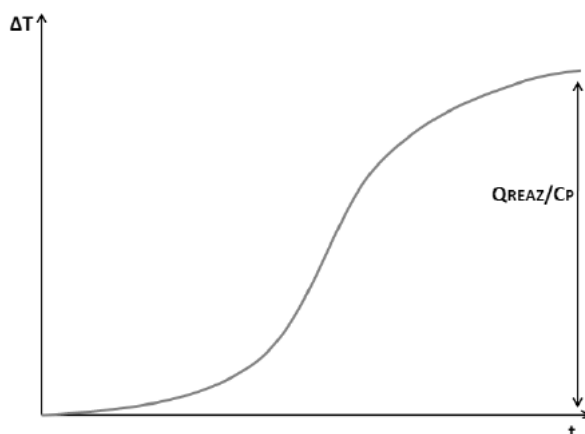


Fig.3.6 profilo di temperatura in una calorimetria adiabatica

L'utilizzo di questa tecnica permette inoltre di determinare dei parametri di processo piuttosto importanti nell'analisi del rischio come l'innalzamento adiabatico di temperatura e il picco massimo di pressione raggiungibile. La temperatura viene misurata tramite una termocoppia ma non è possibile controllarla, il raggiungimento di alte temperature pone dei problemi nell'utilizzo di questa tecnica:

- Difficoltà nella determinazione dei dati cinetici, è necessario infatti conoscere a posteriori l'influenza della temperatura su questi parametri utilizzando particolari modelli matematici.
- Il raggiungimento di alte temperature può comportare l'instaurarsi di reazioni secondarie non desiderate che alterano il comportamento della reazione primaria.
- Necessità di adottare misure di protezione adeguate per le alte pressioni che si possono creare, e quindi il rischio di esplosioni.

3.7.1 Calorimetria ARC (Accelerated rate calorimetric)

Il principio di questa tecnica si basa sul mantenere la temperatura esterna al sistema di reazione uguale alla temperatura del sistema stesso. Questo viene attuato tramite un controllo di temperatura in azione feedback che permette di mantenere le due temperature uguali. Essendo nulla la differenza di temperatura tra sistema di reazione ed il contenitore esterno sarà nullo anche il calore

scambiato e quindi si avrà un sistema adiabatico. Ovviamente nella realtà lo strumento non sarà in grado di mantenere perfettamente nulla la differenza di temperatura, uno strumento di qualità minimizzerà questa differenza nel tempo. La struttura dell'ARC è costruita appositamente per permettere la migliore qualità possibile, l'involucro del sistema è costituito da una parete molto spessa di rame riscaldata da una serie di resistenze elettriche. La temperatura del contenitore è controllata da alcune termocoppie, un sistema di controllo cerca di mantenere le due temperature ad una differenza non superiore ai 0.01°C . Sono possibili tre modalità di test con cui far partire le analisi:

- “Heat wait and search”
- Isoterma
- Rampa di calore

Queste tre modalità si riferiscono alla fase iniziale di partenza della reazione, le modalità isoterma e in rampa di temperatura sono già state spiegate nei precedenti paragrafi. La modalità heat wait and search è quella utilizzata in questo studio nel paragrafo [4.5], si tratta di una procedura nella quale il campione viene riscaldato ad una certa temperatura (heat) e mantenuto tale per un certo periodo di tempo (wait), lo strumento misura eventuali aumenti di temperatura (search) dovuti alla reazione esotermica, in caso negativo lo strumento riparte con la procedura di riscaldamento, altrimenti inizia la procedura di adiabaticità con il riscaldamento del contenitore esterno e la registrazione della temperatura in funzione del tempo. Un esempio dell'andamento che si ottiene è mostrato in figura [3.7].

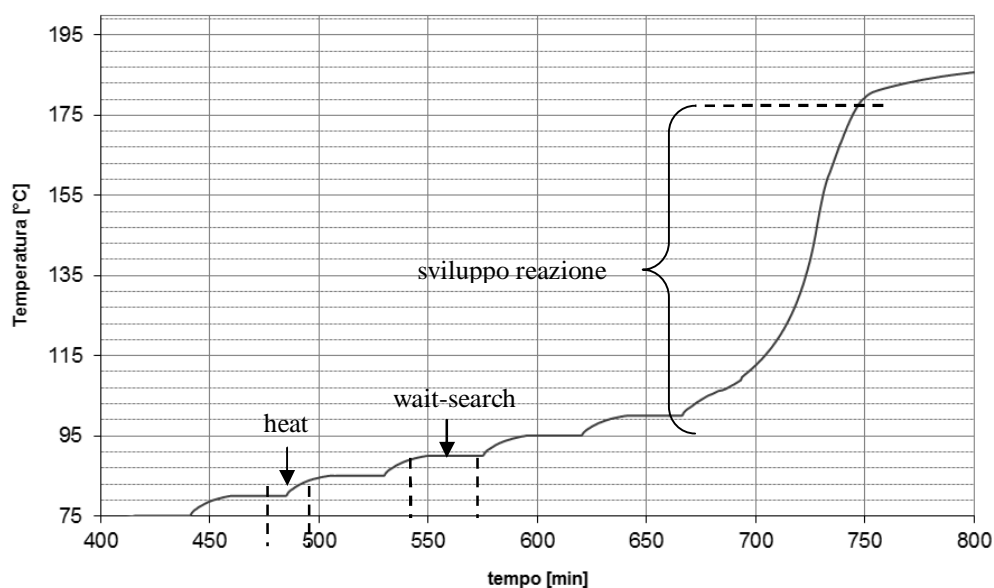


Fig.3.7 esempio di calorimetria ARC “heat wait and search”

La pressione in questo tipo di strumento può essere misurata *on-line* ma è necessario che non ci siano dispersioni di gas verso l'esterno altrimenti il test non si può considerare adiabatico. In questo tipo di analisi le dimensioni dei campioni sono ridotte e non è possibile attuare nessun sistema di miscelazione. In questa tecnica generalmente il fattore di correzione adiabatico ϕ assume valori piuttosto alti (1.5-3) ed è quindi indispensabile utilizzarlo per correggere le seguenti espressioni ⁽⁶⁾:

$$\Delta T_{ad,ideale} = \phi(T_{max,exp} - T_{onset}) \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{ideale} = \phi \left(\frac{dT}{dt}\right)_{misurata} \quad (3.14)$$

Dove $T_{max,exp} - T_{onset}$, anche indicato con $\Delta T_{ad,exp}$, è la massima differenza di temperatura misurata sperimentalmente, moltiplicare questo termine per ϕ significa considerare anche il calore assorbito dal porta campione.

Nomenclatura

T = temperatura del sistema ($^{\circ}\text{C}, \text{K}$)

ΔH_R = entalpia di reazione (J/Kg)

C_p = calore specifico (J/Kg K)

U = coefficiente globale di scambio termico ($\text{W/m}^2 \text{ K}$)

A = superficie di scambio termico (m^2)

\dot{m}_j = portata ponderale di fluido in camicia (Kg/h)

C_{pj} = calore specifico del fluido in camicia (J/Kg K)

T_j = temperatura del fluido in camicia ($^{\circ}\text{C}, \text{K}$)

V = volume di reazione (m^3)

r = velocità di reazione ($\text{mol/m}^3 \text{ s}$)

M_d = momento torcente dell'agitatore (Nm)

N = numero di giri dell'agitatore ($1/\text{s}$)

Φ = fattore di correzione adiabaticità (-)

ΔT_{ad} = differenza adiabatica di temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

\dot{Q}_i = potenza sviluppata (W)

Bibliografia

1. K. Horie, I. Mita, H. Kambe, J. Polym. Sci., Part A-1, **6**, 2663, (1968).
2. G. Baudin, Y. Pietrasanta, A. Rousseau, D. Granier-Azema, Europ. Polym J., **28**, 923, (1992).
3. M. W. Duch, K. Marcali, M. D. Gordon, *Plant Operations Progress*, **1**, 7/94, (1982).
4. F. Becker, Chem Ing. Tech, **40**, 933-947, (1980)
5. Casson V. , Tesi di laurea specialistica in ingegneria chimica per lo sviluppo sostenibile , *Analisi della decomposizione di perossidi con tecniche di screening calorimetrico*, Dipartimento di principi ed impianti di ingegneria chimica, Padova, (2007-2008)
6. Dechema e.V., HarsBook, *A technical guide for the assessment of highly reactive chemical systems*.

Capitolo 4

Analisi dell'incidente ed elaborazioni calorimetriche

In questo capitolo si darà una breve descrizione di un incidente avvenuto in Inghilterra nell'ottobre del 2009 presso uno stabilimento che produceva resine acriliche a base di metilmetacrilato. Tutto lo studio di questa tesi, svolto in collaborazione con HSL (Health and Safety Laboratory), è rivolto alla comprensione delle possibili cause che hanno dato luogo a questo evento. Successivamente si mostreranno le elaborazioni e i risultati ottenuti dalle analisi calorimetriche alla luce di quanto accaduto nell'incidente.

4.1 Descrizione dell'incidente e conseguenze

Il primo evento testimoniato è avvenuto alle 18.40 con il verificarsi di una forte esplosione nello stabilimento. Successivamente è divampato un violento incendio, visibile nella foto di figura [4.1], nella parte nord-est della struttura. Pochi minuti dopo sono intervenuti 12 vigili del fuoco per valutare la situazione e iniziare le prime manovre di messa in sicurezza della popolazione e spegnimento del fuoco. Circa 80 residenti sono stati evacuati dalla zona per evitare possibili effetti tossici dei fumi e dei gas che si sono sviluppati dall'incendio. Dalle indagini condotte è emerso che l'esplosione ha determinato rottura di vetri e finestre anche a 100 metri di distanza.



Fig.4.1 Momento culmine dell'incendio presso lo stabilimento

L'incendio ha continuato a divampare fino a quasi le due del mattino, solo allora è stato possibile avvicinare una parte dello stabilimento per controllare la situazione, altre fiamme continuavano a divampare dal reattore di nuova installazione (T17). Quasi tutto l'intero edificio era stato consumato dalle fiamme. Gli ultimi focolari sono stati spenti intorno alle 14 del giorno successivo. I residenti evacuati sono tornati nelle loro case solo alle ore 16 del giorno successivo. Non vi sono stati fortunatamente morti o feriti in quanto nel sito produttivo non vi era personale presente. Alla fine dei controlli preliminari l'edificio è risultato fortemente instabile e a rischio crollo e ad oggi è stato completamente demolito.

4.1.1 Il processo

La compagnia produceva nell'impianto una resina acrilica a base di metilmetacrilato utilizzata in processi di “*coating*” come copertura superficiale resistente all'acqua. I processi all'interno dello stabilimento si limitavano essenzialmente alla miscelazione di più intermedi senza far avvenire reazioni chimiche vere e proprie. La materia prima era composta da una sorta di prepolimero stoccata in contenitori riscaldati per mantenere la fluidità del composto. Tale composto, risulta dalle schede di sicurezza, è combustibile ma non infiammabile (flash point > 100°C). Il prepolimero viene inviato ad uno dei miscelatori presenti nell'impianto dove viene addizionato a del idrossipropilmetacrilato (HPMA) per eliminare eventuali tracce di isocianato, questa reazione è moderatamente esotermica e viene condotta a 80°C in un rettore raffreddato con una camicia esterna. Questo intermedio viene miscelato per circa due ore con varie combinazioni di monomeri (MMA, n-BMA, EHA) a temperature di 40 – 50°C, questo avviene in particolare nel miscelatore T18. A seconda delle composizioni utilizzate si creano alcuni tipi differenti di resine chiamate col nome generico di “*Esselac*”. I monomeri utilizzati sono stoccati in contenitori sigillati e protetti. L'intermedio Esselac contiene circa il 50% di monomero volatile e generalmente il flash point è inferiore alla temperatura ambiente, anche questi sono stoccati in appositi serbatoi in una zona protetta. La resina esselac viene poi addizionata di vari additivi e pigmenti colorati per formare il prodotto finale chiamato “*Eliminator*”. Queste resine sono utilizzate in molti processi, ma il loro principale utilizzo è, come già detto, quello di “*coating*”.

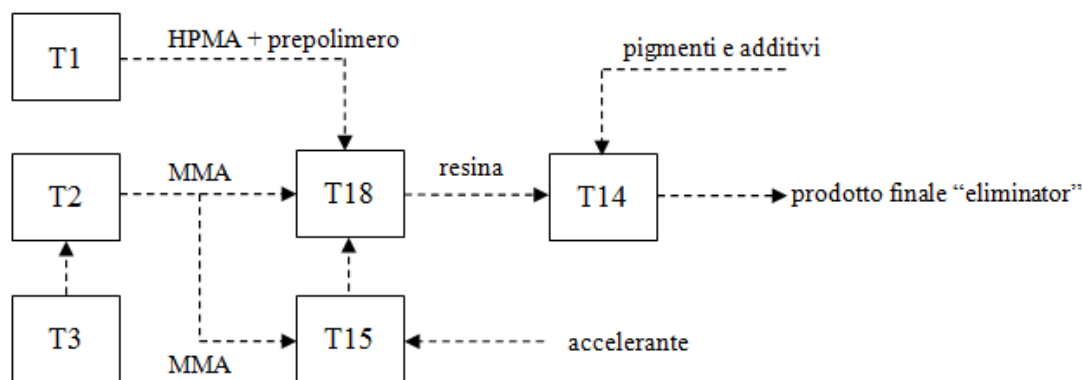


Fig.4.2 Schema a blocchi del processo

In figura [4.2] è possibile osservare uno schema a blocchi di parte del processo utilizzato nello stabilimento. Nei serbatoi T2 e T3 è stoccato il monomero metilmetacrilato che viene inviato in parte nel miscelatore T15 dove viene addizionato all'accelerante, e il rimanente nel miscelatore T18. In quest'ultimo viene addizionato il prepolimero con l'HPMA e la miscela MMA/accelerante che arriva dal T15. Terminata la miscelazione il prodotto viene rifinito nel miscelatore T14. Come vedremo nel prossimo paragrafo il reattore T18 è stato ritenuto la fonte dell'incidente. Nella tabella [4.1] è possibile notare le composizioni dei vari serbatoi al momento dell'incidente.

Serbatoio	Volume (l)	Materiale	Flash point (°C)	Quantità (Kg)
T1	25000	n-butil metacrilato	46	8000
T2	35000	metilmetacrilato	13	12000
T3	35000	metilmetacrilato	13	12000
T14	7000	vuoto	-	-
T15	2000	DIPPT in MMA	13	1500
T18	2700	Resina (\approx 60% MMA)	13	2500

Tab.4.1 informazioni sul carico dei serbatoi al momento dell'incidente

Come si vede a quantità di metilmetacrilato stoccato era notevole, secondo la perizia preliminare inoltre la fonte dell'evento è stata identificata nei serbatoi T15-T18.

4.1.2 Prevenzione dalle reazioni fuggitive: gli inibitori utilizzati

Essendo il MMA il maggior componente della resina, gli sforzi principali di sicurezza a cui lo stabilimento si era rivolto, riguardavano questo componente. Caratteristica peculiare di questo monomero è la sua tendenza a reagire in maniera autoaccelerante. Gli altri componenti presenti

nella miscela presi singolarmente non presentavano alcun problema particolare sotto questo punto di vista. Per impedire la polimerizzazione non voluta nel metilmetacrilato durante lo stoccaggio a questo si aggiunge una sostanza inibitrice. Il metilmetacrilato acquistato presenta già 30 ppm di inibitore, l'azienda aggiungeva altri 30 ppm per garantire una maggiore stabilità. L'inibitore utilizzato è il metilidrochinone, questa sostanza è in grado di inibire la reazione di polimerizzazione solo in presenza di ossigeno come mostrato nella figura seguente:

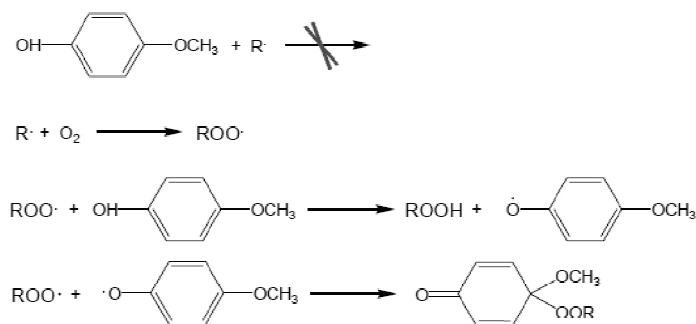


Fig.4.3 reazioni principali del processo di inibizione

Il metilidrochinone reagisce⁽¹⁾⁽²⁾ con i perossidi formati nel sistema, che porterebbero alla polimerizzazione, trasferendo un radicale su di se e trasferendo un idrogeno nella molecola di perossido. Il metilidrochinone radicale può a sua volta reagire con un altro perossido formando una nuova molecola non radicalica. In assenza di inibitore il monomero può reagire con l'ossigeno per formare dei perossidi che, per temperature inferiori ai 100°C sono stabili ma a temperature superiori possono innescare la polimerizzazione. L'MMA commerciale inibito può tuttavia reagire autonomamente se riscaldato sopra i 100°C con conversioni finali superiori al 20%.

4.1.3 Gli acceleranti utilizzati

A temperatura ambiente la polimerizzazione del metilmetacrilato e quindi l'indurimento della resina sarebbe impossibile, con conseguente inutilizzo del prodotto finale. Per non dover ricorrere al riscaldamento, piuttosto complesso se non impossibile in certi casi, si ovvia al problema utilizzando gli acceleranti. Queste sostanze, miscelate al prodotto finale, consentono la polimerizzazione tramite iniziatore chimico a temperatura ambiente, queste molecole reagiscono con i perossidi (generati dall'iniziatore chimico) per formare dei radicali amminici cationici anche a basse temperature e in maniera più veloce di quanto avvenga con l'iniziazione termica come si vede in figura [4.4].

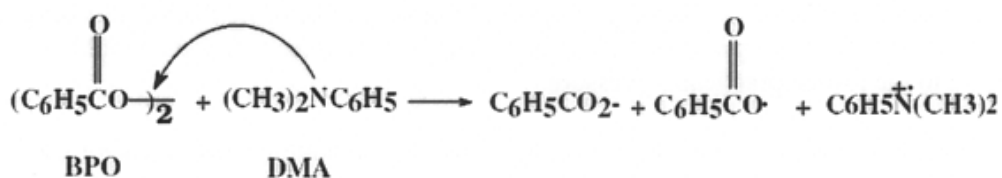


Fig. 4.4 meccanismo di intervento dell'accelerante

Secondo quanto riportato in letteratura in assenza dei perossidi, gli acceleranti non possono generare radicali autonomamente. Gli studi condotti fino a questo momento non evidenziano effetti sulla propagazione o sulla terminazione della reazione da parte degli acceleranti.

4.1.4 Cause dell'incidente

La prima ipotesi formulata riguardava una possibile fuoriuscita di metilmetacrilato da una delle linee che collegavano i serbatoi ai miscelatori. L'ispezione effettuata non ha però confermato questa ipotesi dato che tutte le valvole di intercettazione erano chiuse e visibili dall'esterno. Un testimone ha assicurato di aver visto un "fireball" innalzarsi dallo stabilimento al momento dell'esplosione, segno che la miscela esplosiva doveva essere molto ricca in combustibile ben oltre il rapporto stechiometrico, quindi solo una perdita molto consistente poteva causare una simile esplosione (figura [4.5]).

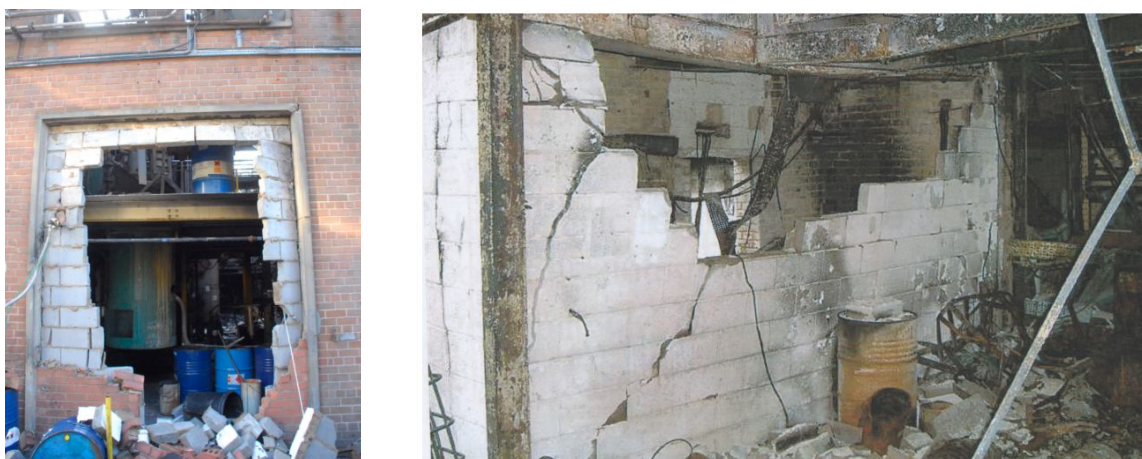


Fig.4.5 effetto dell'esplosione sulla struttura dello stabilimento

Una tale fuoriuscita di sostanza avrebbe potuto verificarsi solo a seguito di un forte surriscaldamento oltre la temperatura di ebollizione e quindi di una successiva vaporizzazione. Dal rapporto dell'incidente è emerso che i lavoratori avevano lasciato lo stabilimento circa alle 16.30. In quel momento vi era nel serbatoio T18 del prodotto (tabella 4.2) e del metilmetacrilato con accelerante nel serbatoio T15.



Fig.4.7 cabina elettrica dello stabilimento dopo l'incendio



Fig.4.8 foto effettuate dopo l'incidente (a) il miscelatore T18, (b) il contenuto del miscelatore

Il serbatoio T15 è stato trovato vuoto durante l'indagine post-incidentale, la possibilità che il metilmetacrilato sia evaporato da questo serbatoio anziché dal T18 è però stata scartata. All'interno il serbatoio risultava in effetti pulito e senza incrostazioni, segno che il contenuto è fuoriuscito prima di surriscaldarsi e quindi reagire. Questo studio cercherà quindi di analizzare la cinetica di polimerizzazione del metilmetacrilato nelle stesse condizioni del serbatoio T18 dello stabilimento. In particolare si studierà approfonditamente la questione relativa alla presenza degli acceleranti nella miscela di metilmetacrilato per comprendere il loro effetto nella reazione, le temperature alla quale è possibile l'instaurarsi di una reazione fuggitiva e i tempi in cui questa si potrà sviluppare. Le prime indagini da effettuare sono volte a determinare i parametri cinetici della reazione di polimerizzazione del metilmetacrilato tramite analisi calorimetriche come si vedrà nei prossimi paragrafi

4.2 Analisi preliminare tramite DSC

Lo scopo di questo studio, come già detto in precedenza, si concentra sull'effetto che hanno gli acceleranti sulla reattività del metilmetacrilato. Le analisi calorimetriche da condurre saranno quindi incentrate sul confronto tra il metilmetacrilato puro e il metilmetacrilato miscelato con vari acceleranti in varie composizioni. In particolari i test si concentrano su quattro acceleranti già introdotti nel paragrafo [2.9]: DIPPT, DMPT, DEA, DMA. Tutti i campioni analizzati contengono dell'inibitore in concentrazione di circa 30ppm come dichiarato dal produttore. Le prime analisi calorimetriche hanno lo scopo di determinare la concentrazione di accelerante più pericolosa in termini di reattività e di calore sviluppato.

4.2.1 DSC in rampa di temperatura

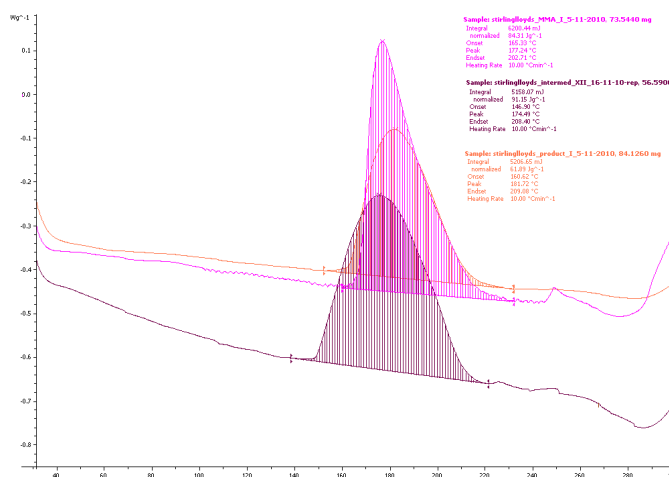


Fig4.9. Esempio di termogramma da DSC in rampa

Da un termogramma come quello di figura [5.1] è possibile ricavare il calore totale sviluppato dalla reazione integrando l'area sotto alle curve. Lo strumento è in grado di farlo autonomamente e quindi la determinazione di questo valore è immediata. Si è scelto di eseguire queste analisi per varie soluzioni di metilmetacrilato inibito con 30 ppm di metilidrochinone con e senza acceleranti con queste composizioni (esprese in % in peso):

- Metilmetacrilato
- Metilmetacrilato + (0.5% , 1% , 2% , 5% , 10%) DMPT
- Metilmetacrilato + (0.5% , 1% , 2% , 5% , 10%) DEA
- Metilmetacrilato + (0.5% , 1% , 2% , 5% , 10%) DMA

Lo scopo è verificare quali concentrazioni risultano più pericolose e con uno sviluppo di calore totale maggiore. I risultati sono presentati nella figura seguente [5.2]:

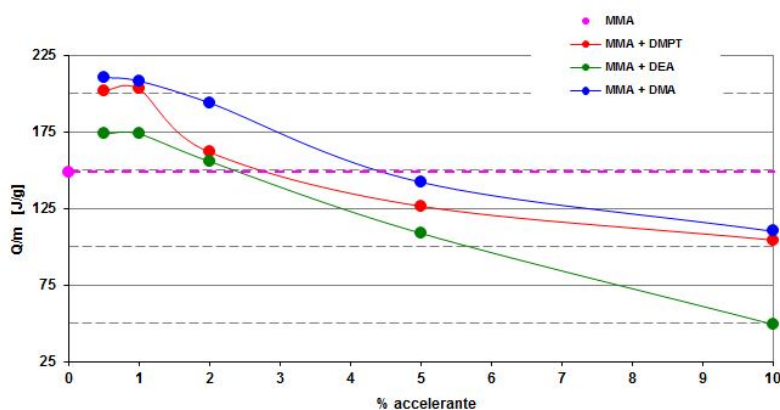


Fig. 4.10 Calore totale sviluppato da cinque concentrazioni differenti di acceleranti in MMA

Si nota immediatamente che le concentrazioni con il maggior sviluppo di calore sono quelle con la minor concentrazione di accelerante, in particolare tra l'1% e il 2%, per concentrazioni superiori al 5% in peso infatti le soluzioni sviluppano meno calore che il solo MMA senza acceleranti. La spiegazione possibile è che per concentrazioni così alte vi sia interferenza tra l'accelerante e la propagazione della reazione. Queste concentrazioni sono paragonabili con quelle utilizzate nei reagenti dell'incidente del capitolo [4]. Per determinare con più precisione le concentrazioni critiche si è scelto di eseguire delle ulteriori analisi per gli stessi acceleranti a composizioni più basse:

- Metilmetacrilato + (0.25% , 0.5% , 0.75% , 1%) DMPT
- Metilmetacrilato + (0.25% , 0.5% , 0.75% , 1%) DEA
- Metilmetacrilato + (0.25% , 0.5% , 0.75% , 1%) DMA
- Metilmetacrilato + (0.25% , 0.5% , 0.75% , 1% , 1.25%) DIPPT

I risultati ottenuti sono presentati in figura [5.3]:

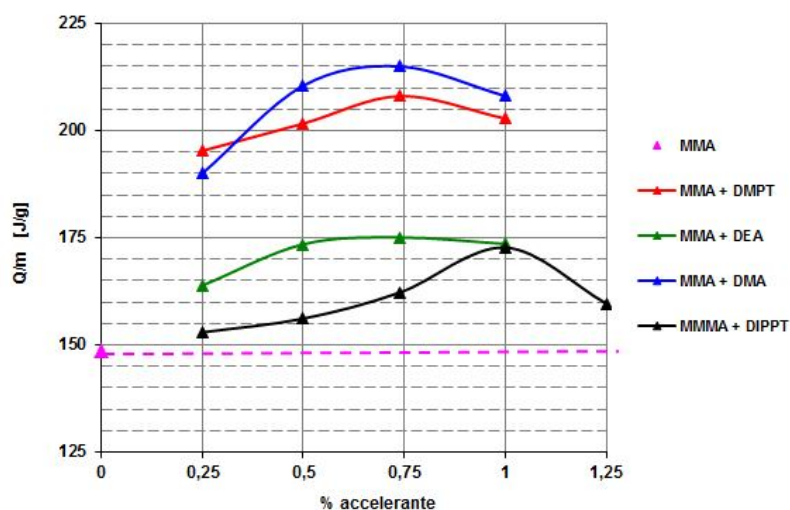


Fig. 4.11 Confronto del calore totale sviluppato per varie % di acceleranti

Come si può notare dalla figura [4.11] il maggior sviluppo di calore si ha per composizioni di accelerante dell'1% di DIPPT e del 0,75% per gli altri acceleranti. E' ovvio quindi proseguire l'indagine utilizzando queste concentrazioni di acceleranti perché da considerare le più critiche. Questo primo stadio di screening è stato necessario al fine di approfondire lo studio delle reazioni fuggitive durante la polimerizzazione.

4.3 Elaborazione dei dati da DSC isoterma

I valori dei flussi di calore determinati tramite DSC isoterma permettono di definire molti parametri relativi alla cinetica di polimerizzazione del metilmetacrilato e il suo avanzamento. In particolare è possibile determinare il calore totale svolto dalla reazione, l'andamento della conversione in funzione del tempo, i parametri α , g_t in funzione della conversione che permettono una descrizione dei fenomeni diffusivi che intervengono nella reazione a determinati valori di conversione.

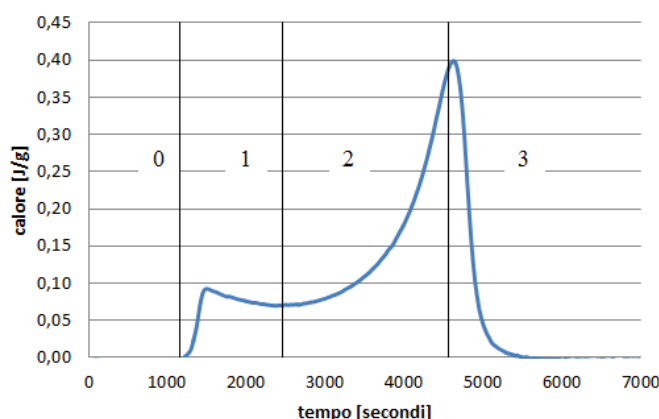


Fig.4.12 le quattro fasi della reazione nel diagramma DSC

In figura [4.12] è possibile vedere le quattro fasi che si individuano nel termogramma di una DSC durante la polimerizzazione del metilmetacrilato inibito. Più in particolare possiamo descriverle come:

- Fase 0: definito come il tempo di induzione, rappresenta il tempo necessario alla reazione di polimerizzazione per attivarsi data la presenza di inibitore che ne impedisce l'inizio immediato.
- Fase 1: proseguimento della reazione con cinetica del primo ordine, a basse conversioni (inferiori al 20-30%) difatti la viscosità è ancora molto bassa e l'influenza dei fenomeni diffusivi è trascurabile.

- Fase 2: inizio effetto gel, l'aumento della viscosità determina una diminuzione della velocità di terminazione e un conseguente aumento della velocità totale di reazione con maggiore sviluppo di calore. Questa è la fase di reazione fuggitiva.
- Fase3: inizio effetto glass: la viscosità aumenta a tali valori da diminuire anche la velocità di propagazione e quindi crollo della velocità totale di reazione, questo si verifica per conversioni superiori all'80%.

Dai dati che si ricavano da una prova sperimentale è possibile vedere lo sviluppo di calore ad ogni istante del campione sottoposto ad analisi, l'area sottesa a tutta la curva A_{tot} rappresenta il calore sviluppato dalla reazione fino a conversione finale X_f , conversione finale che può non coincidere con il 100% a causa dell'eccessiva viscosità della soluzione che può portare al "congelamento" della reazione prima della conversione completa. La conversione completa può tuttavia essere raggiunta aumentando la temperatura alla fine della prova fino a 180°C, superando quindi la Tg del polimetilmetacrilato e favorendo la mobilità delle molecole. Il calore totale svolto dalla reazione fino a conversione del 100% può tuttavia essere determinata in letteratura e rappresenta l'entalpia di reazione ΔH_r . La conversione raggiunta ad un qualsiasi istante temporale t può essere determinata come:

$$X(t) = \frac{A(t)}{A_{tot}} = \frac{\int_0^t dQ}{Q_{tot}} \quad (4.1)$$

Dove $A(t)$ rappresenta l'area sottesa alla curva in un determinato istante, e quindi il calore sviluppato fino a quel momento. La spiegazione matematica alla possibilità di ricavare informazioni di conversione dal calore sviluppato deriva da:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{dX}{dt}(-\Delta H_r) \quad (4.2)$$

E' quindi possibile determinare la velocità di reazione come variazione della conversione nel tempo:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\Delta H_r} \quad (4.3)$$

Da notare che la vera velocità di reazione è definita come la velocità di scomparsa del monomero, ma può essere ricondotta alla [5.4] a meno di una costante, infatti:

$$\frac{dM}{dt} = -M_0 \frac{dX}{dt} \quad (4.4)$$

Nel caso di questo studio lo strumento registra il calore svolto dalla reazione in maniera discretizzata ogni secondo perciò il valore totale della conversione raggiunto dall'inizio fino a un generico tempo "t" può essere determinato come:

$$X(t) = \sum_{i=0}^t dX_i \quad (4.5)$$

A questo punto è possibile determinare i valori delle costanti cinetiche e dei parametri scelti per descrivere l'effetto gel. Scopo di ciò è determinare in definitiva il valore del parametro α [eq.2.29]

Il primo parametro da determinare è il valore della k_{ap}^0 , per far questo si ipotizza che la reazione sia un primo ordine e si determina la costante:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad (4.6)$$

$$k_{ap}^0 = \frac{dX}{(1-X)} \quad (4.7)$$

Questo valore viene determinato utilizzando i valori di dX e di X nel tratto a controllo cinetico della polimerizzazione a partire cioè dal primo picco della curva DSC fino all'inizio dell'effetto gel. Il valore di k_{ap}^0 determinato dovrebbe, in teoria, essere uguale in tutto l'intervallo. Nella realtà questo valore tende a diminuire leggermente. È possibile perciò o prendere un valore medio oppure utilizzare il valore maggiore (corrispondente al valore nel primo picco). A questo punto è possibile determinare la velocità di reazione caratteristica del primo ordine:

$$\frac{dX^{n=1}}{dt} = k_{ap}^0(1 - X) \quad (4.8)$$

Il valore di α è determinabile quindi come:

$$\alpha = \frac{\frac{dX}{dt}}{\frac{dX^{n=1}}{dt}} \quad (4.9)$$

Dove il termine al numeratore rappresenta la velocità di reazione ricavata sperimentalmente, e il termine al denominatore l'ipotetica velocità di reazione del 1° ordine. Determinato α è possibile ricavare il valore di g_t tramite l'equazione [2.27] considerando che il valore di g_p rimane costante e uguale a 1 fino a conversioni piuttosto elevate (circa 80-90%) e quindi ottenendo:

$$g_t = \frac{1}{\alpha^2} \quad (4.10)$$

Non è però possibile ricavare sperimentalmente il valore di g_p , dopo l'effetto glass infatti dovremmo comunque conoscere anche l'espressione di g_t . Questo fatto non ha tuttavia molta importanza dato che il parametro più importante in questa trattazione è il g_t .

4.4 Risultati ottenuti da DSC isoterma

4.4.1 Termogrammi di MMA e MMA addizionato con acceleranti

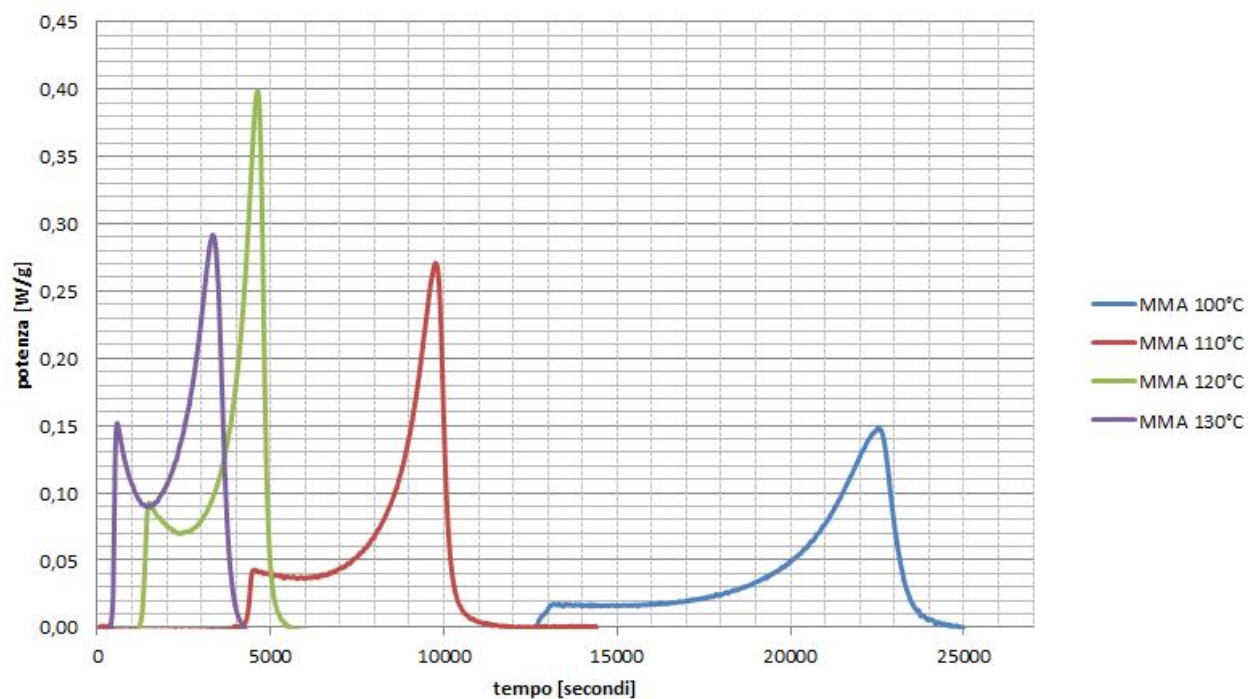


Fig.4.13 termogramma per DSC isoterma a quattro temperature per MMA senza acceleranti

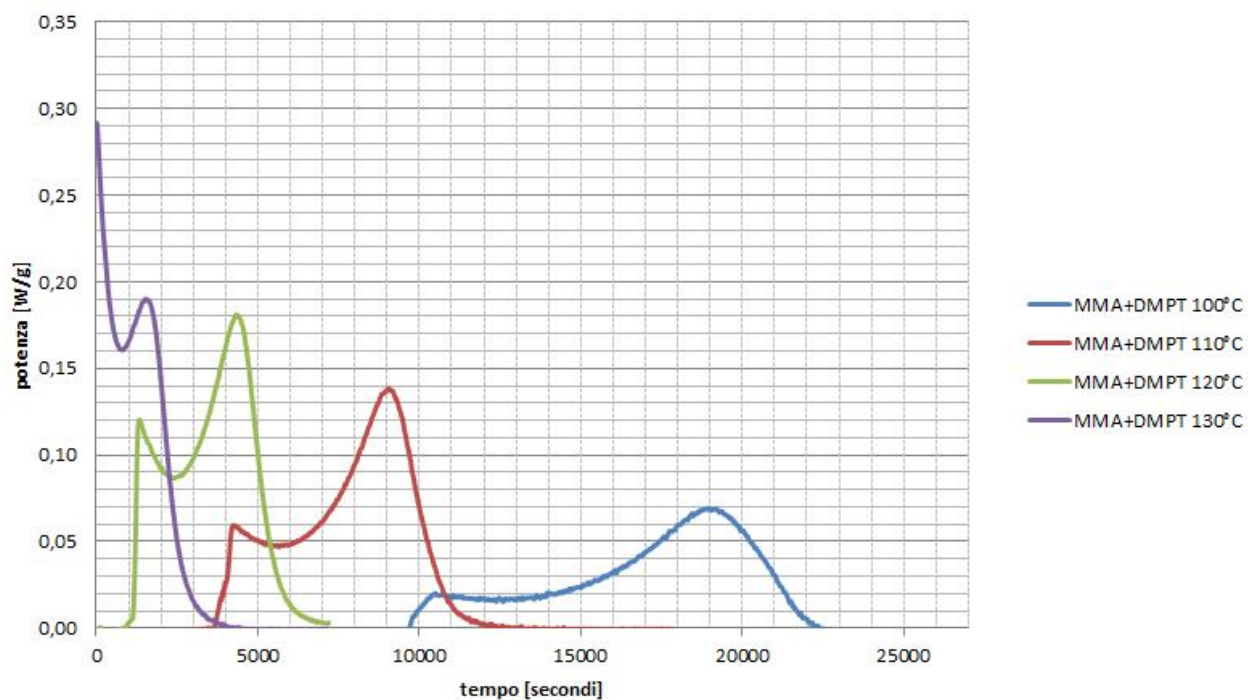


Fig.4.14 termogramma per DSC isoterma a quattro temperature per MMA con 0.75% DMPT

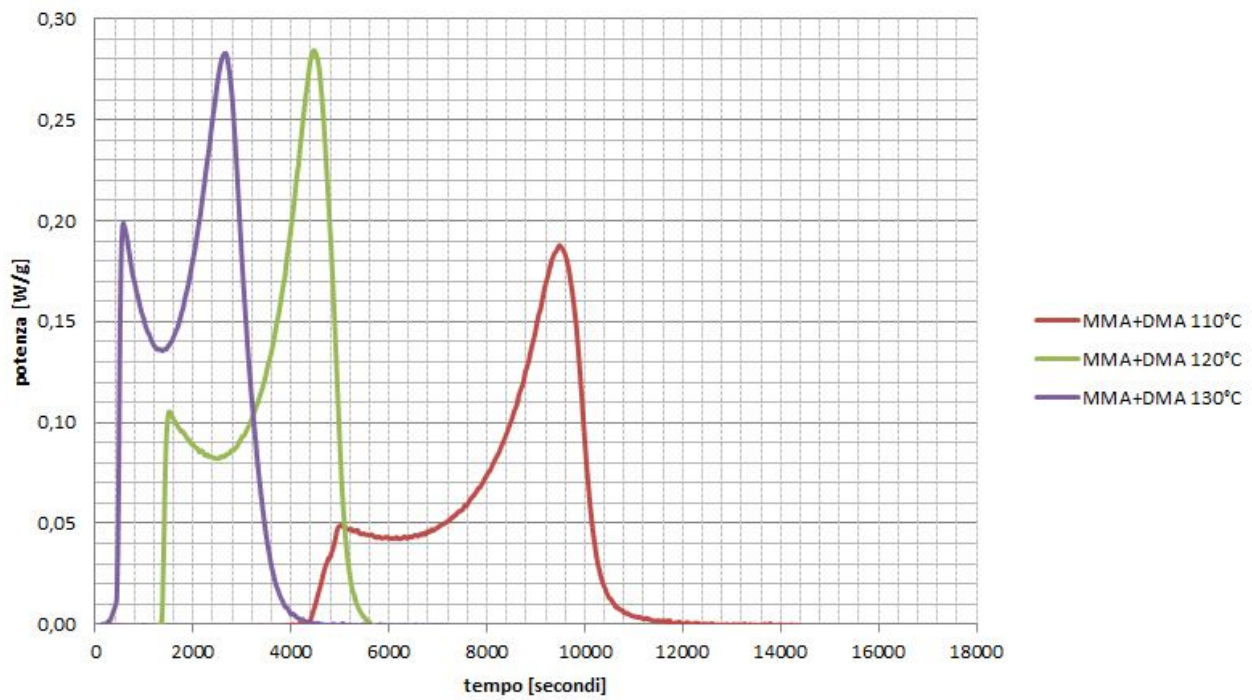


Fig.4.15 termogramma per DSC isoterma a tre temperature per MMA con 0.75% DMA

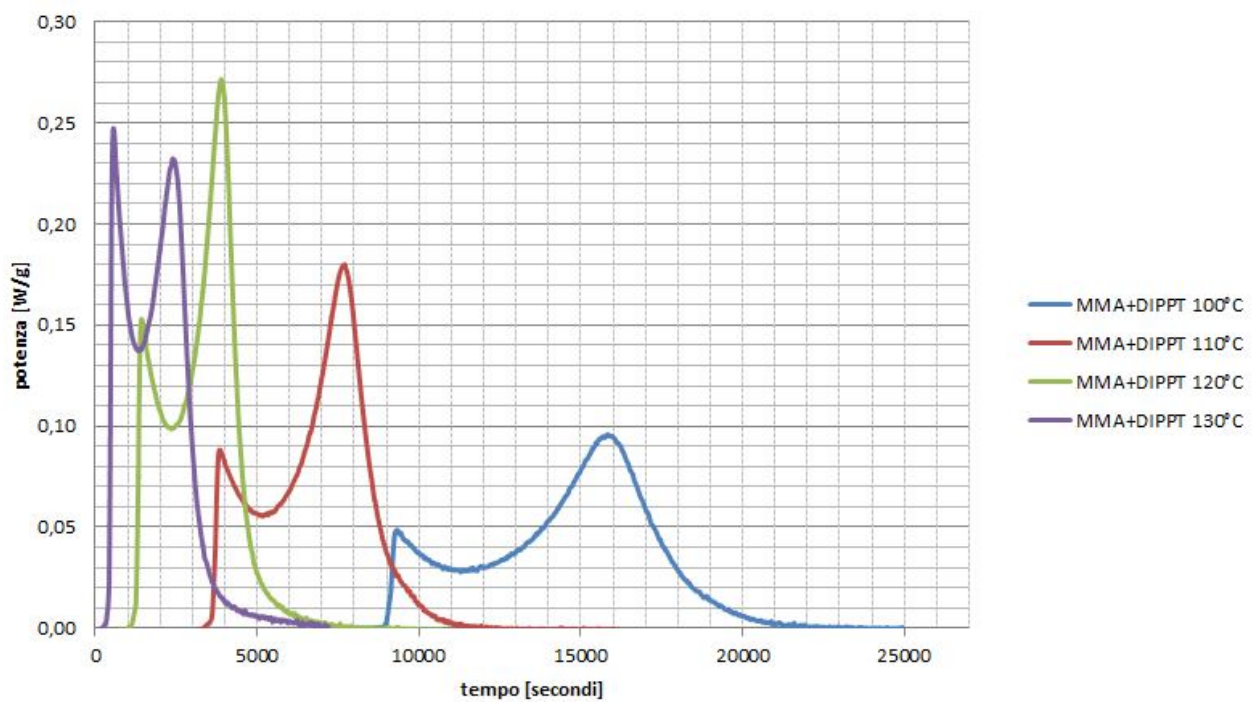


Fig.4.16 termogramma per DSC isoterma a quattro temperature per MMA con 1% DIPPT

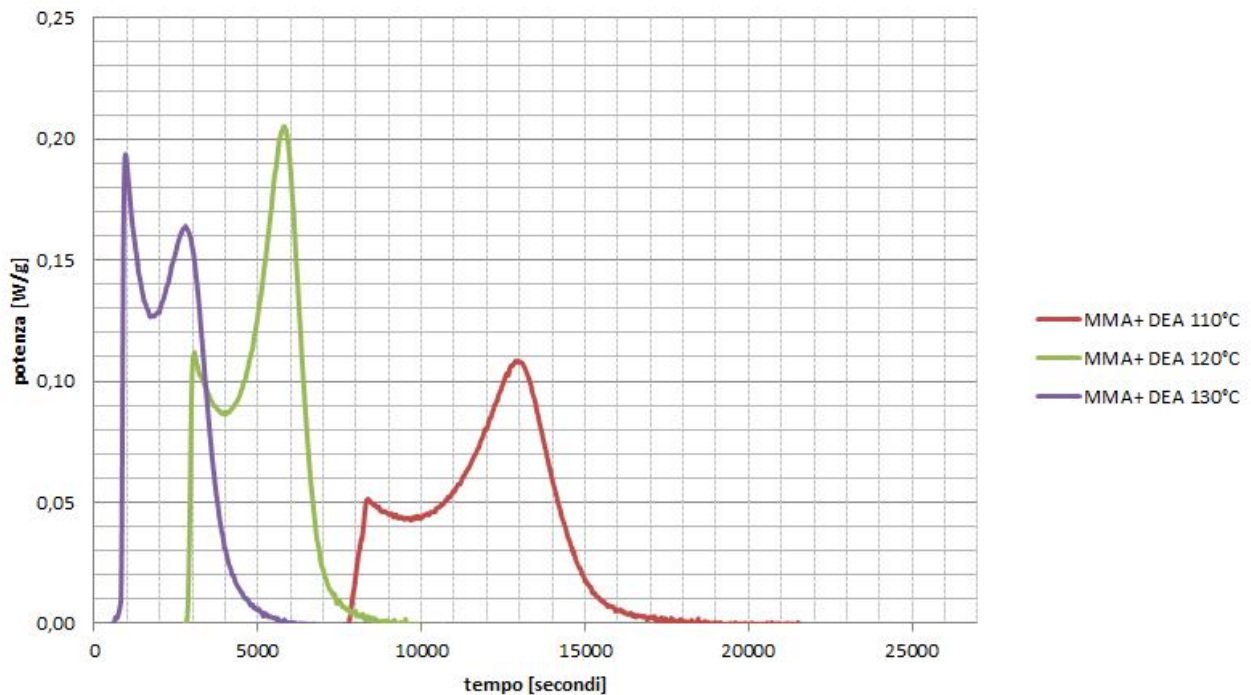


Fig. 4.17 termogramma per DSC isoterma a tre temperature per MMA con 0.75% DEA

Nelle tabelle [4.3-4.7] è possibile vedere alcuni dati che si possono ricavare dai termogrammi DSC, in particolare la massima potenza sviluppata nei due picchi, il tempo a cui si sviluppano i picchi e il tempo di induzione alle temperature in cui è stata condotta l'analisi.

MMA	Potenza 1° picco (W/g)	Tempo 1° picco (s)	Potenza 2° picco (W/g)	Tempo 2° picco (s)	Tempo di induzione (s)
100 °C	0.0132	13012	0.1401	22250	12786
110 °C	0.0369	4442	0.2636	9679	4094
120 °C	0.0928	1253	0.3914	4572	1207
130 °C	0.1468	545	0.2839	3252	382

Tab. 4.3 Alcuni dati ricavabili dai termogrammi per MMA senza acceleranti

DMA	Potenza 1° picco (W/g)	Tempo 1° picco (s)	Potenza 2° picco (W/g)	Tempo 2° picco (s)	Tempo di induzione (s)
110 °C	0.0452	4926	0.1839	9365	4354
120 °C	0.0996	1496	0.2791	4392	1316
130 °C	0.1936	546	0.2776	2558	225

Tab. 4.4 Alcuni dati ricavabili dai termogrammi per MMA con DMA

	Potenza 1° picco (W/g)	Tempo 1° picco (s)	Potenza 2° picco (W/g)	Tempo 2° picco (s)	Tempo di induzione (s)
DMPT					
100 °C	0.0267	10626	0.0687	19032	9702
110 °C	0.0537	4168	0.1370	9000	3646
120 °C	0.1143	1288	0.1753	4187	850
130 °C	0.2905	0*	0.1856	1382	-

Tab.4.5 Alcuni dati ricavabili dai termogrammi per MMA con DMPT

	Potenza 1° picco (W/g)	Tempo 1° picco (s)	Potenza 2° picco (W/g)	Tempo 2° picco (s)	Tempo di induzione (s)
DIPPT					
100 °C	0.043	9228	0.0945	15984	8744
110 °C	0.0836	3798	0.1756	7707	3338
120 °C	0.147	1396	0.2657	3819	983
130 °C	0.2434	539	0.2267	2303	178

Tab.4.6 Alcuni dati ricavabili dai termogrammi per MMA con DIPPT

	Potenza 1° picco (W/g)	Tempo 1° picco (s)	Potenza 2° picco (W/g)	Tempo 2° picco (s)	Tempo di induzione (s)
DEA					
110 °C	0.0513	8281	0.1082	9365	7781
120 °C	0.1081	3011	0.2023	5672	2795
130 °C	0.1936	953	0.1610	2656	598

Tab.4.7 Alcuni dati ricavabili dai termogrammi per MMA con DEA

In tutti i termogrammi compaiono i tipici due picchi relativi, il primo all'inizio della reazione in regime chimico (1° ordine) e il secondo relativo all'effetto gel in regime di controllo diffusivo. Il primo picco tende tuttavia a smorzarsi all'aumentare della temperatura. Si nota immediatamente che il tempo di induzione diminuisce all'aumentare della temperatura, questo risultato era pienamente previsto dato che la costante cinetica di scomparsa dell'inibitore rispetterà la dipendenza dalla temperatura con la legge di Arrhenius. Il calore sviluppato al momento del secondo picco è superiore per l'MMA senza acceleranti, mentre è superiore il primo picco nell'MMA con gli acceleranti. Questo porta alla considerazione che in presenza di acceleranti la reazione si sviluppi in gran parte nel primo ordine, probabilmente sviluppando quindi più radicali e portando a prodotti con un peso molecolare inferiore. A 130°C il comportamento del monomero risulta diverso rispetto alle temperature più basse.

4.4.2 Andamento della conversione

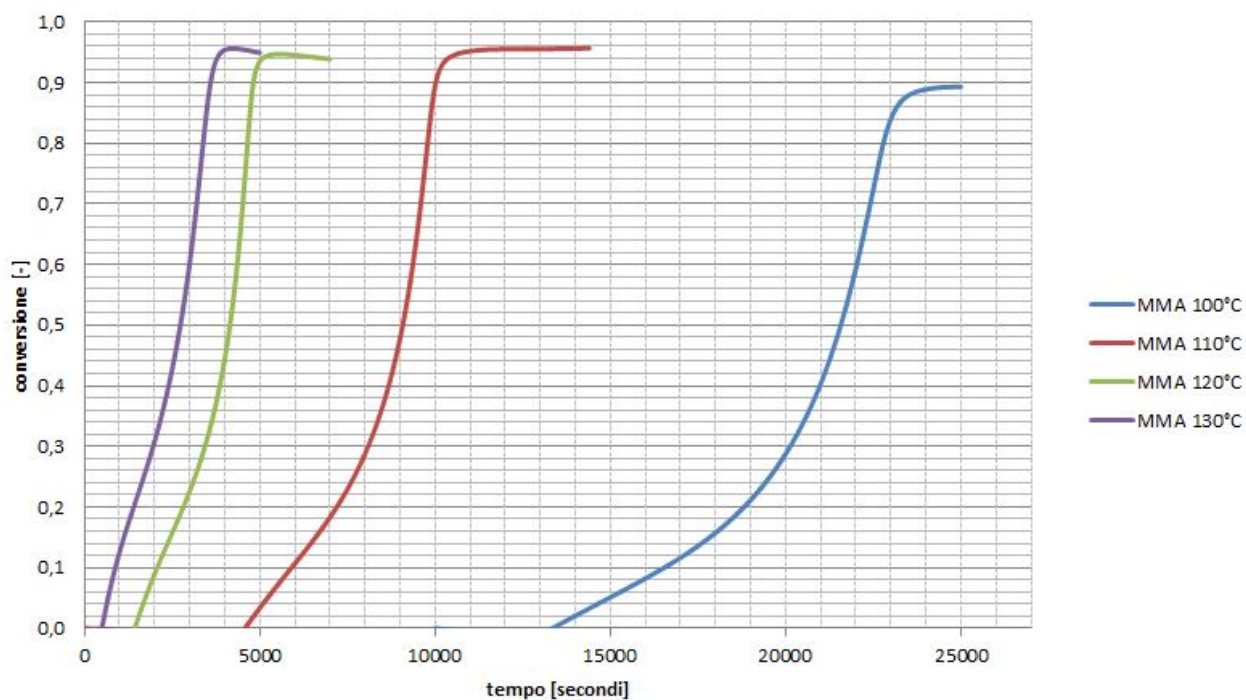


Fig.4.18 andamento della conversione a quattro temperature per MMA senza acceleranti

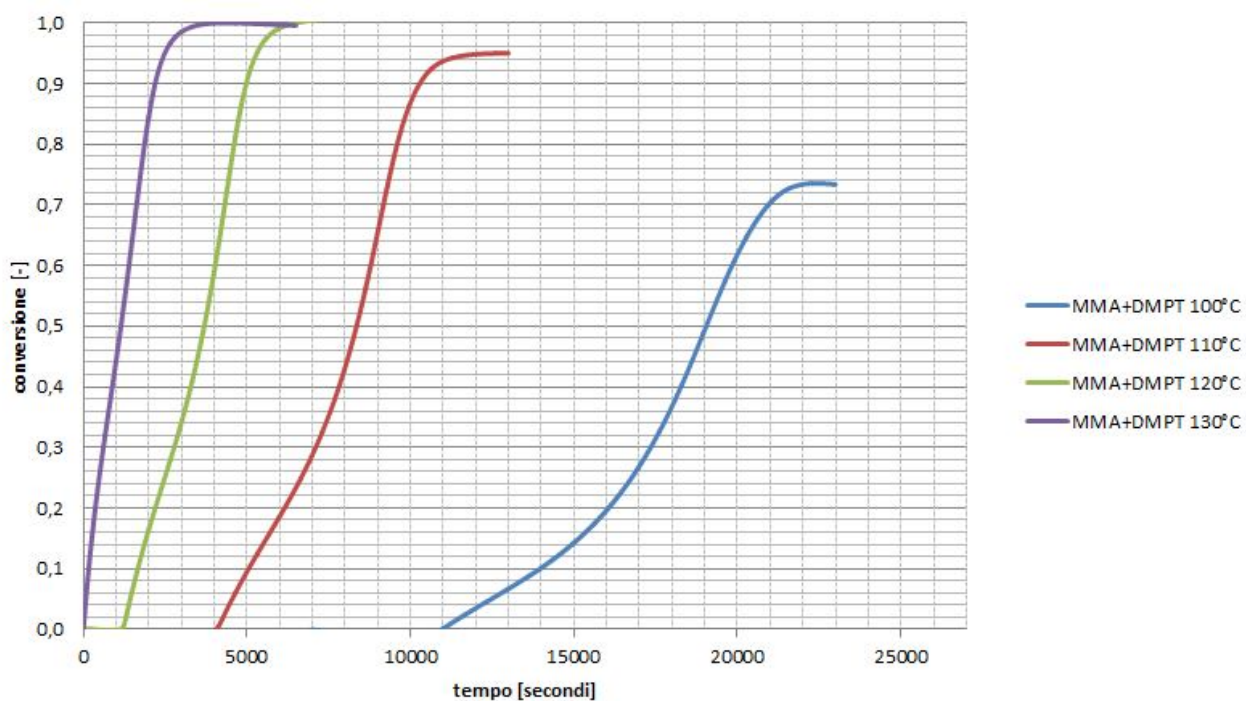


Fig.4.19 andamento della conversione a quattro temperature per MMA con 0.75% DMPT

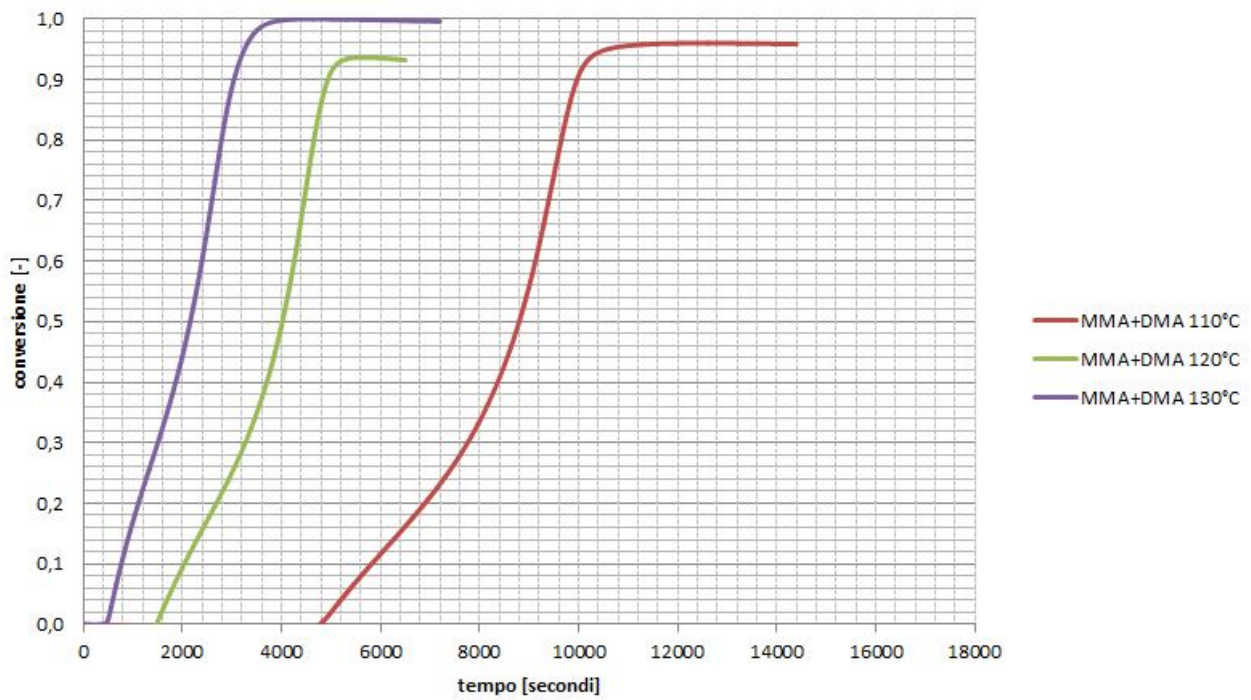


Fig. 4.20 andamento della conversione a quattro temperature per MMA con 0.75% DMA

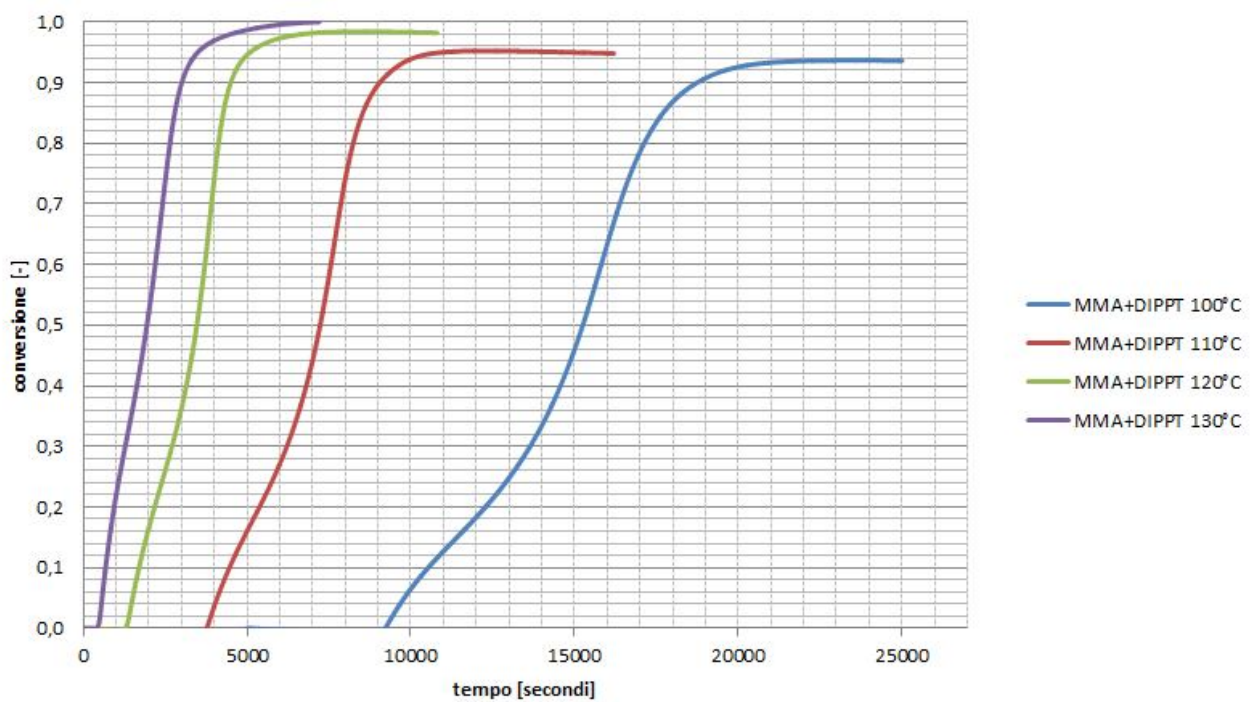


Fig. 4.21 andamento della conversione a quattro temperature per MMA con 1% DIPPT

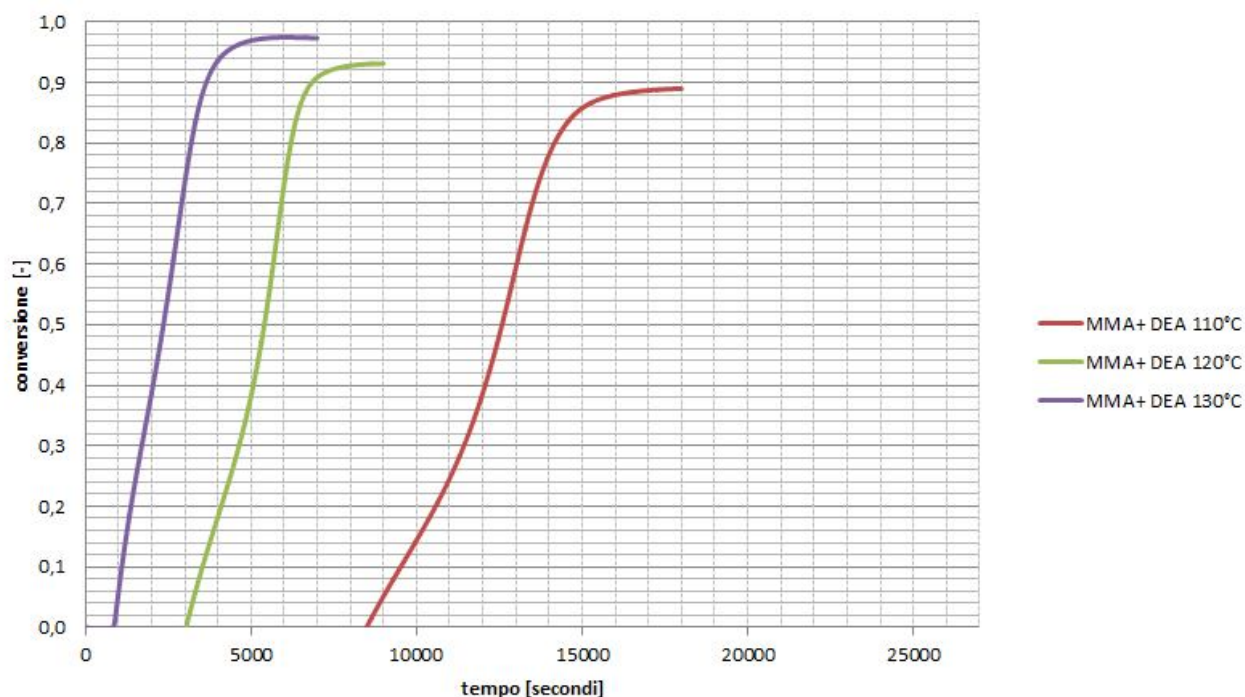


Fig.4.22 andamento della conversione a tre temperature per MMA con 0.75% DEA

Le conversioni massime che si raggiungono sono molto elevate nonostante l'assenza di iniziatore chimico. In vari studi presenti in letteratura ⁽³⁾⁽⁴⁾ la conversione massima raggiunta tramite iniziazione puramente termica è molto bassa, intorno al 20% per intervalli di temperatura tra i 140 e i 180°C. Questo porta a pensare che l'effetto degli acceleranti sia in effetti rilevante dal punto di vista sia dell'iniziazione che della propagazione. In linea generale la presenza degli acceleranti porta ad una conversione finale leggermente maggiore e, in alcuni casi, anche completa.

Conversione massima	MMA puro	MMA+DMPT	MMA+DMA	MMA+DIPPT	MMA+DEA
100 °C	89.8%	74.1%	-	94.1%	-
110 °C	96%	94.5%	95.8%	94.5%	89.4%
120 °C	94.2%	≈100%	94.2%	98.1%	93.5%
130 °C	95.8%	≈100%	≈100%	≈100%	98%

Tab.4.8 Conversioni massime raggiunte a varie temperature e con i vari acceleranti

La conversione finale tende ad aumentare all'aumentare della temperatura, questo è dovuto al fatto che a maggiori temperature vi è mobilità maggiore per le molecole e quindi bassa influenza dell'effetto glass. In tabella [4.8] sono riportate le conversioni finali raggiunte nei vari casi.

4.4.3 Andamento del parametro α

Nei prossimi diagrammi [4.23-4.27] è possibile vedere gli andamenti del parametro α , descritto nel paragrafo [2.7], determinati utilizzando l'equazione [4.9].

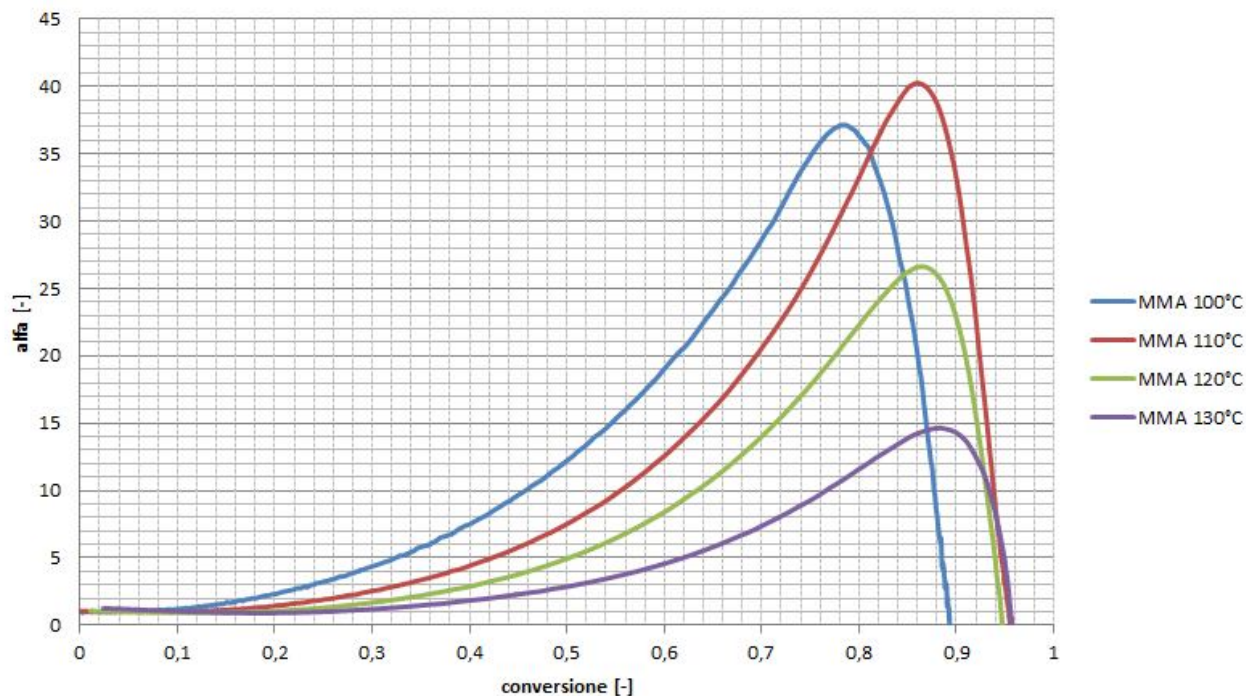


Fig.4.23 andamento del parametro α con la conversione per MMA senza acceleranti

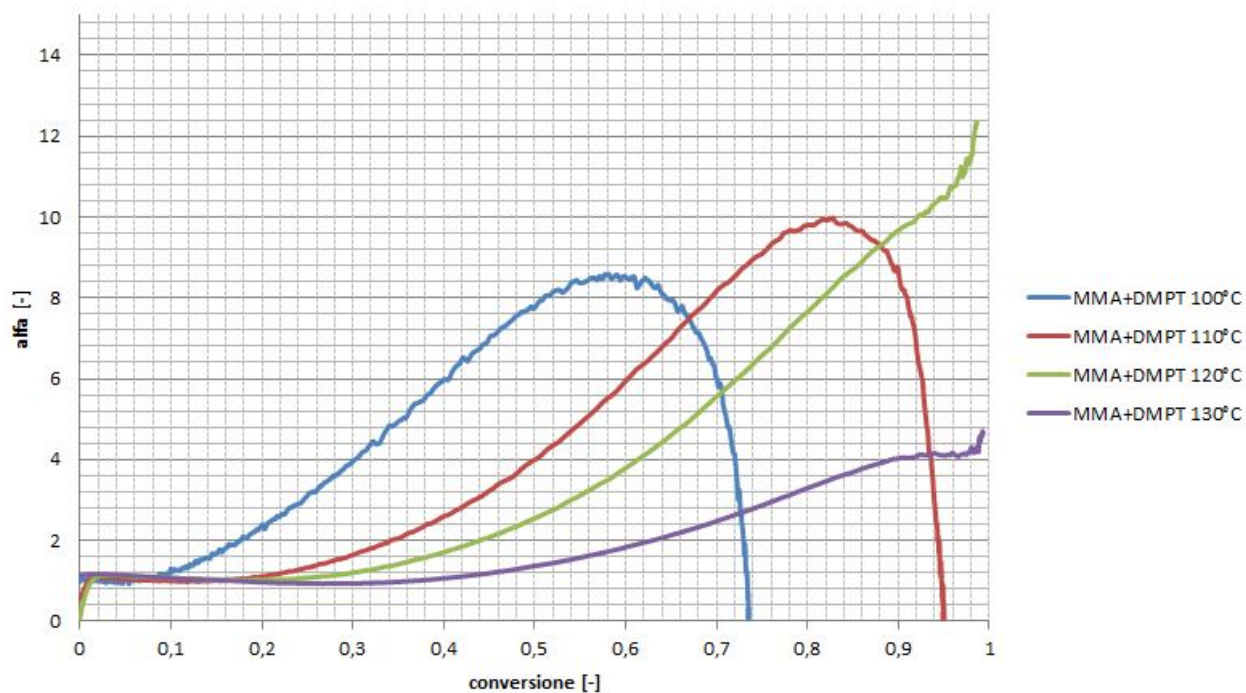


Fig.4.24 andamento del parametro α con la conversione per MMA con 0.75% DMPT a quattro temperature

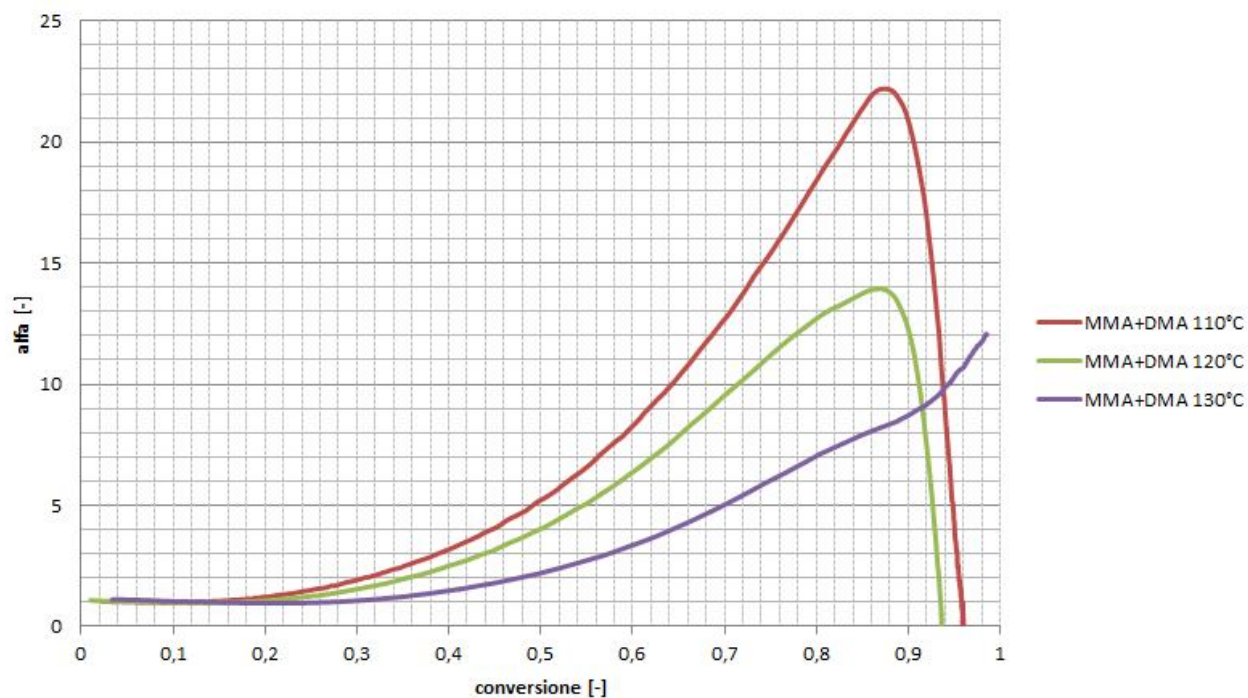


Fig.4.25 andamento del parametro α con la conversione per MMA con 0.75% DMPT a tre temperature

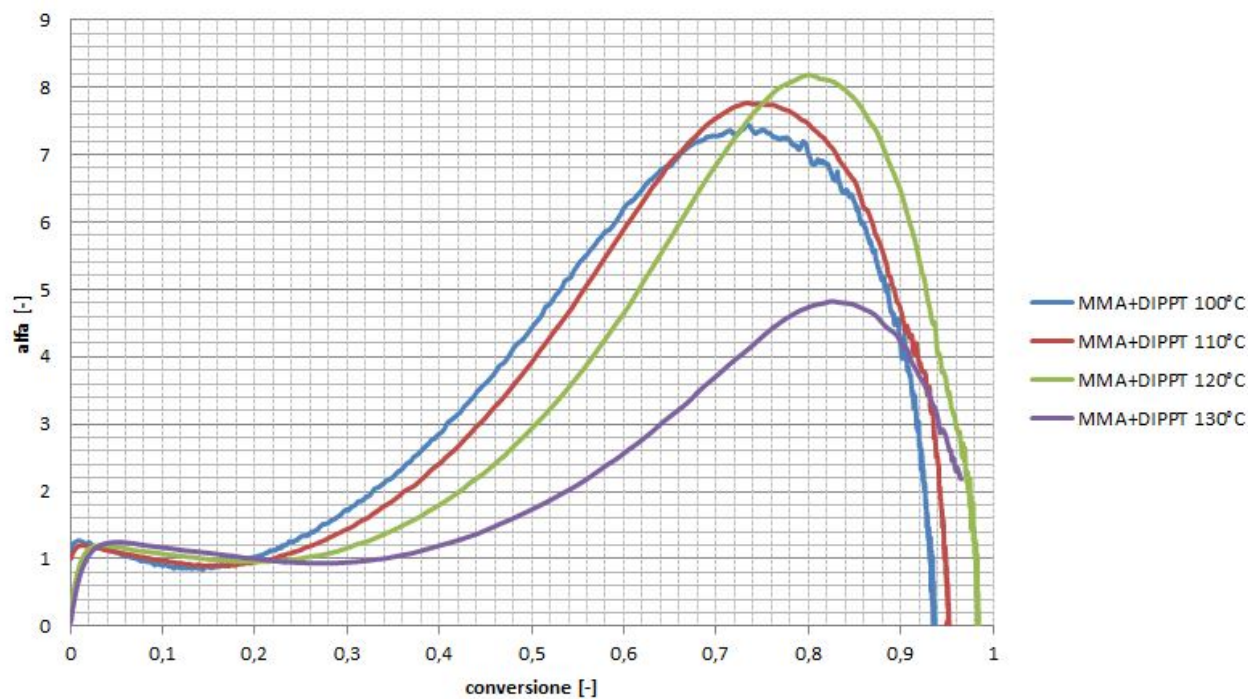


Fig.4.26 andamento del parametro α con la conversione per MMA con 1% DIPPT a quattro temperature

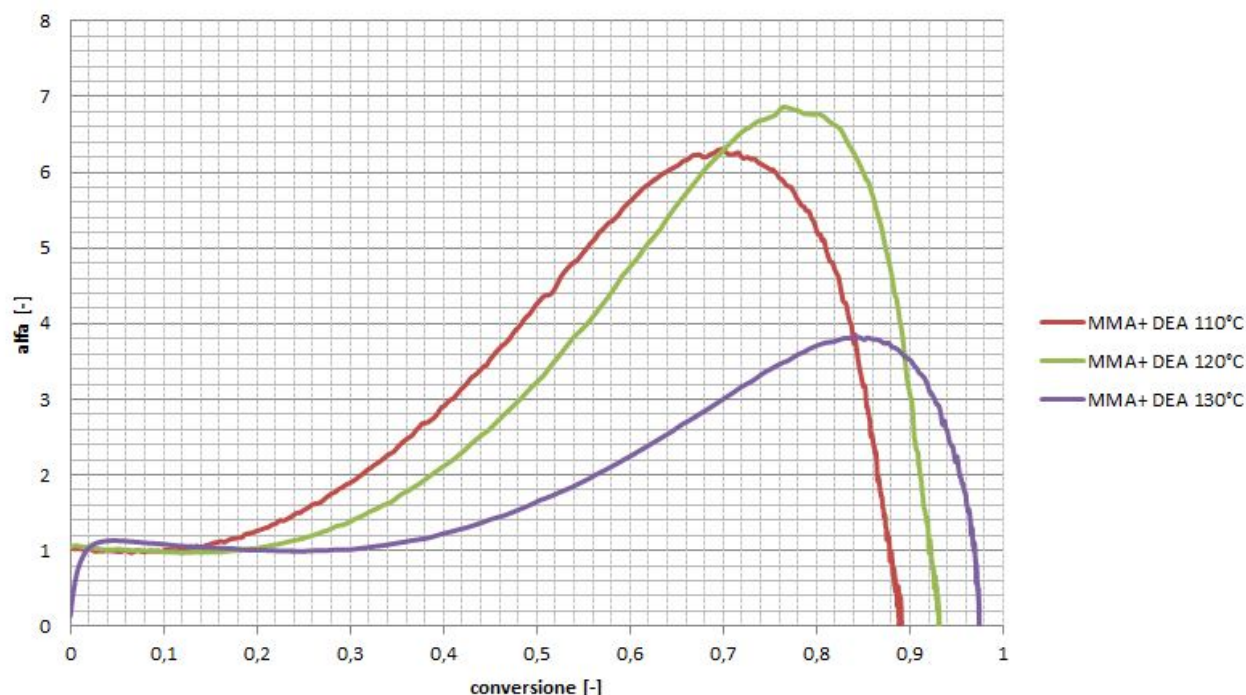


Fig.4.27 andamento del parametro α con la conversione per MMA con 0.75% DEA a tre temperature

I valori di α risultano più elevati per MMA senza acceleranti, l'effetto gel è quindi più marcato in questi sistemi che in quelli con gli acceleranti. In linea generale i valori massimi di α tendono a diminuire all'aumentare della temperatura a prova dell'effetto della temperatura sulla viscosità del polimero in crescita. I parametri α determinati a 100°C presentano un certo valore di disturbo, questo può essere ricondotto al fatto che, mentre per le altre temperature lo strumento registrava ogni secondo, a 100°C la registrazione avveniva ogni due secondi. Un ulteriore problema è visibile nelle figure [5.16-5.17-5.18] il valor di α a fine conversione sembra non tendere a zero come dovrebbe e quindi sembra non esserci effetto glass, in realtà si tratta solamente di un problema numerico. Questo si verifica quando la conversione finale arriva a uno, in quel caso il valore di α presenta una discontinuità. Questo fatto ha comunque una scarsa importanza dato che ciò che interessa è l'inizio dell'effetto gel e il suo punto massimo.

4.4.4 Andamento del parametro g_t

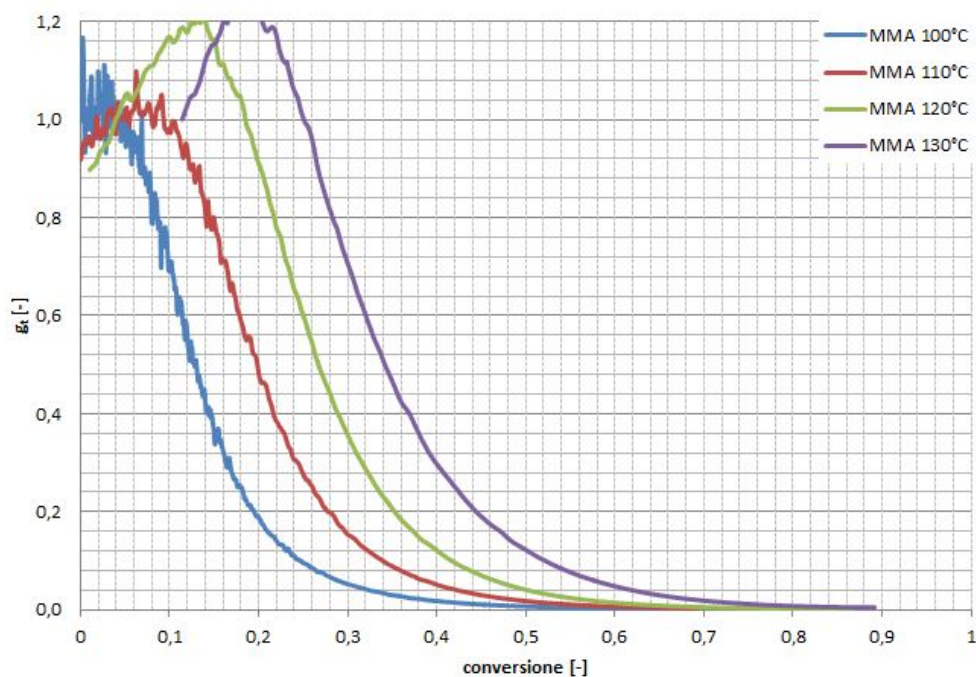


Fig.4.27 andamento del parametro g_t con la conversione per MMA senza acceleranti

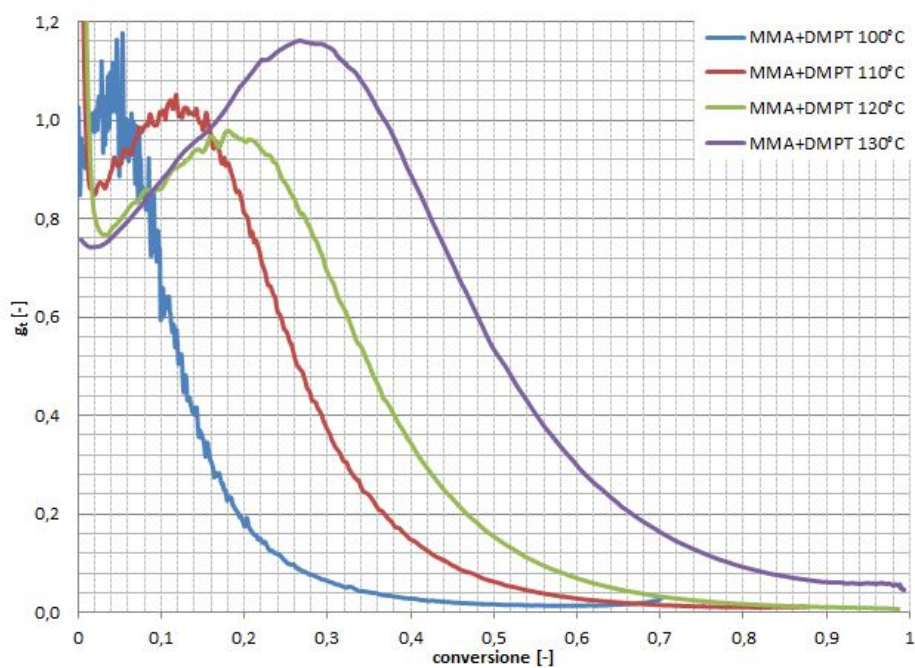


Fig.4.28 andamento del parametro g_t con la conversione per MMA con 0.75% DMPT

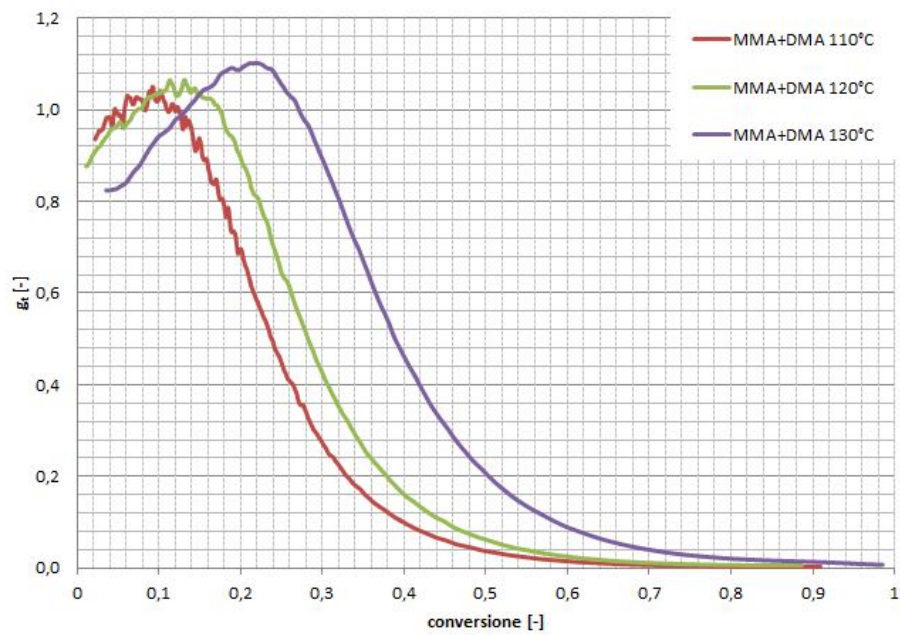


Fig.4.29 andamento del parametro g_t con la conversione per MMA con 0.75% DMA

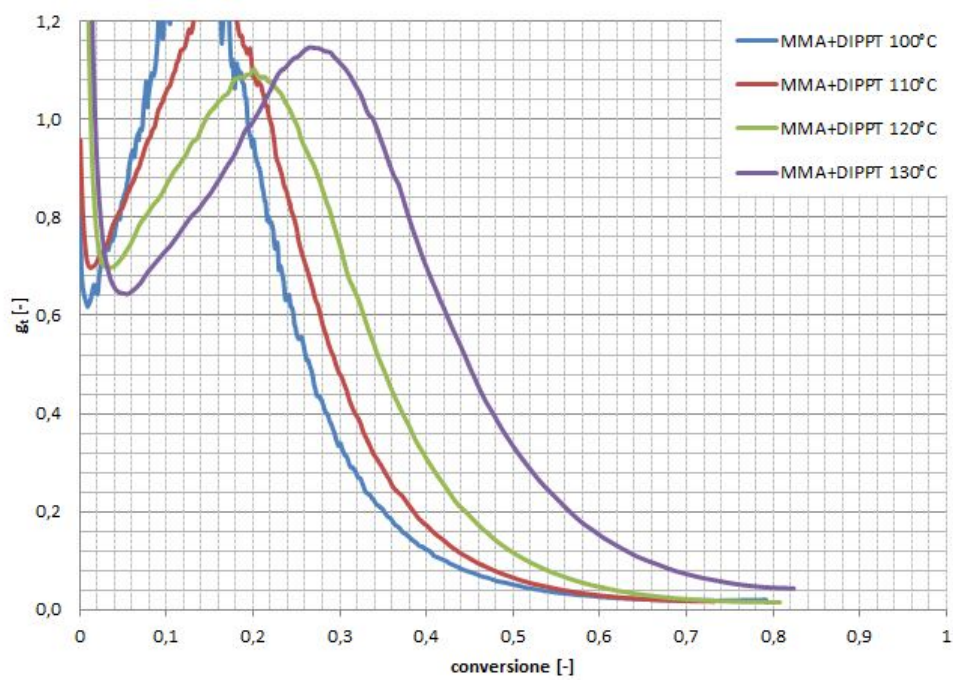


Fig.4.30 andamento del parametro g_t con la conversione per MMA con 1% DIPPT

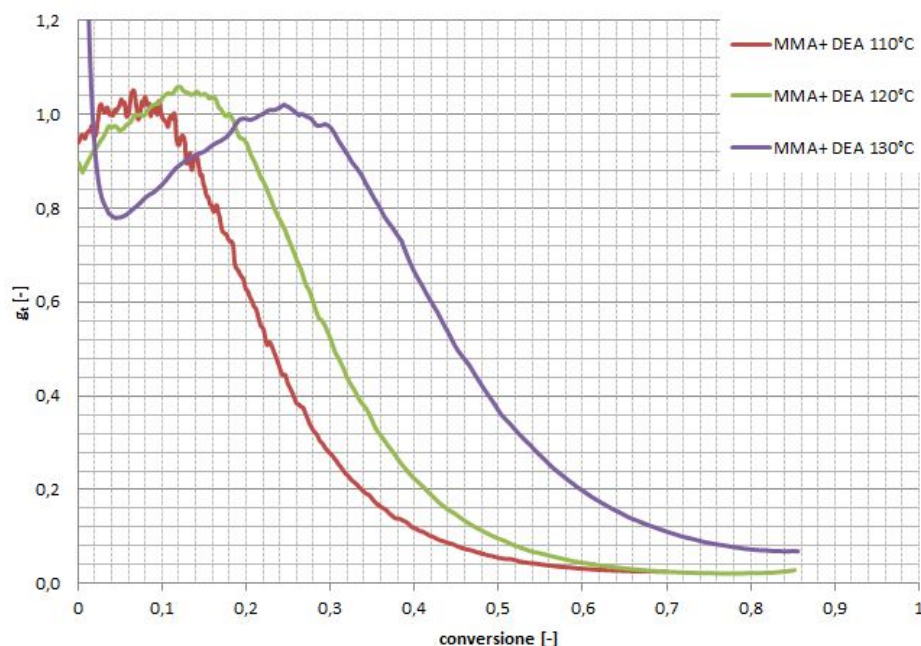


Fig.4.31 andamento del parametro g_t con la conversione per MMA con 0.75% DEA

Il profilo di g_t inizialmente ha un profilo disturbato che può in alcuni casi superare l'unità o comunque non assestarsi su un valore costante, ciò può essere attribuito alla stabilizzazione del DSC. Il valore iniziale viene comunque considerato costante e pari a uno fino al momento dell'inizio dell'effetto gel dopodiché il g_t diminuisce velocemente fino a tendere a zero. In questi diagrammi è possibile identificare chiaramente il valore di conversione nel quale inizia l'effetto gel ed il parametro g_t diventa minore di 1. Il valore al quale questo si verifica è vicino al 20%-30% di conversione, e si indicherà d'ora in avanti con X_{cr} come conversione critica. Questo è vero per quasi tutti i campioni anche se il valore di conversione critica aumenta all'aumentare della temperatura. Difatti essendo a temperature più elevate la viscosità del sistema è minore e quindi l'effetto gel necessita di conversioni maggiori per poter manifestarsi. Come si vedrà nei capitoli successivi il parametro g_t sarà alla base della modellazione che consentirà di descrivere matematicamente l'effetto gel, la sua determinazione dai dati sperimentali è quindi fondamentale.

4.5 Elaborazione dei dati da calorimetria adiabatica ARC

La calorimetria adiabatica è un'altra importante tecnica per ottenere informazioni circa la cinetica e la termodinamica della reazione. Come già ampiamente discusso nel capitolo [3] questa tecnica si avvicina di più ad una situazione reale di reazione fuggitiva lavorando in regime adiabatico. Mentre nella calorimetria DSC si ottenevano delle misure di calore sviluppato nel tempo, la calorimetria adiabatica ARC permette di ottenere un profilo di temperatura nel tempo, come visibile in figura

[5.25]. I primi parametri da identificare sono: la temperatura di inizio esotermia T_{onset} , e la massima temperatura raggiunta dalla reazione $T_{ad,exp}$. Questi due parametri permettono di identificare quindi il $\Delta T_{ad,exp} = T_{ad,exp} - T_{onset}$.

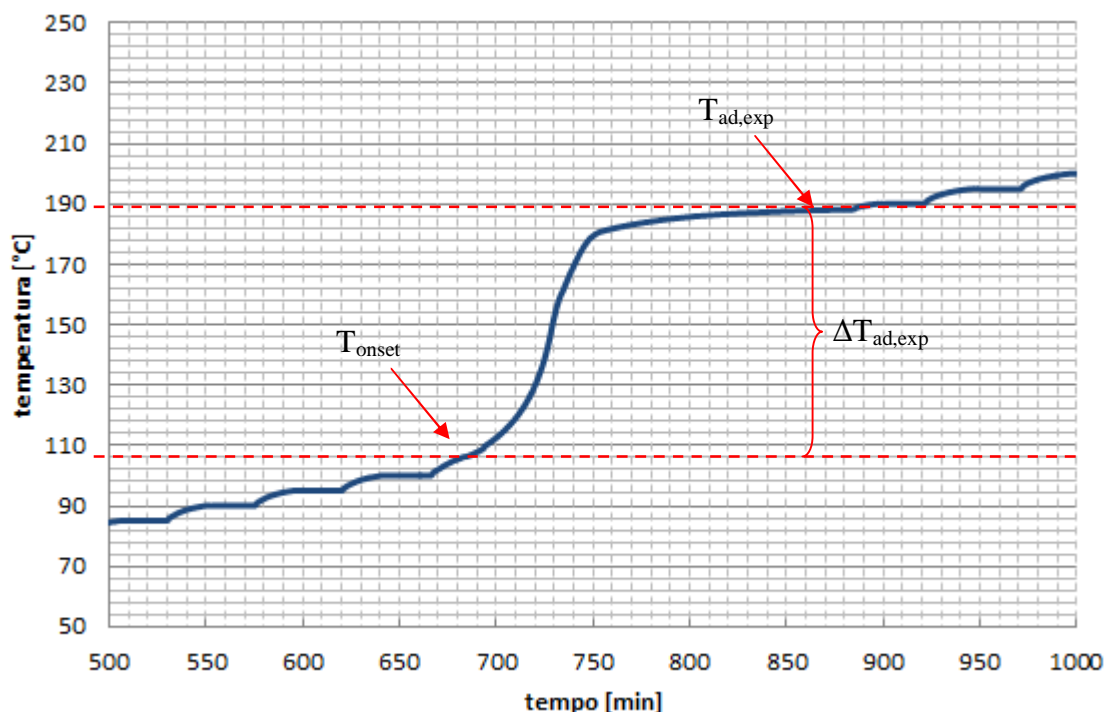


Fig. 4.32 Profilo di temperatura nel tempo per calorimetria ARC con modalità “heat wait and search”.

Il $\Delta T_{ad,exp}$ determinato risulta sempre minore al $\Delta T_{ad,teo}$ calcolabile come :

$$\Delta T_{ad,teo} = \frac{n(-\Delta H_p)}{mC_p} \quad (4.11)$$

Dove: n è il numero di moli di reagente, ΔH_p è il calore di polimerizzazione a conversione completa, m è la massa di reagente, C_p è il calore specifico del reagente. Questo avviene principalmente per due motivi:

1. Il $\Delta T_{ad,teo}$ è definito per una reazione che raggiunge conversione $X = 1$, durante un’analisi, soprattutto per una reazione di polimerizzazione, questo può non avvenire e il calore sviluppato reale è minore rispetto a quello teorico.
2. Il porta campione assorbe parte del calore sviluppato dalla reazione riducendo quindi la temperatura del campione. È possibile tuttavia ovviare a questo problema introducendo il fattore correttivo ϕ già descritto nel paragrafo [3.3].

Determinati questi parametri è possibile ricavare la conversione con due definizioni differenti, la prima:

$$X(t) = \frac{T(t) - T_{onset}}{\Delta T_{ad,teo}} \quad (4.12)$$

Rappresenta la vera conversione raggiunta dalla reazione ed il valore massimo è sempre ≤ 1 . E la seconda definizione:

$$X(t) = \frac{T(t) - T_{onset}}{\Delta T_{ad,exp}} \quad (4.13)$$

Che utilizza la differenza di temperatura adiabatica determinata sperimentalmente. In questo caso la conversione massima sarà perciò, per definizione, sempre $= 1$. E' preferibile comunque utilizzare la definizione di [4.13] perché permette la determinazione della reale conversione finale raggiunta e quindi della quantità di monomero ancora presente nel sistema. Il calcolo della conversione permette quindi di determinare la velocità di reazione tramite l'espressione [5.7] e di ricavare quindi i parametri cinetici:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^n = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}(1 - X)^n \quad (4.14)$$

Dove n è un ordine di reazione generico. Per la determinazione della velocità di reazione è possibile tuttavia utilizzare anche direttamente la variazione di temperatura nel tempo, difatti sostituendo la [5.13] in [5.15] si ottiene l'espressione:

$$\frac{dT}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}(1 - X)^n \quad (4.15)$$

È possibile inoltre esprimere questa espressione tramite logaritmi in una forma più semplice:

$$\ln \frac{dT}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln(1 - X) \quad (4.16)$$

Diagrammando i dati sperimentali con $\ln dT/dt$ contro $1/T$ e regredendoli con questa espressione è possibile determinare A , E_a e n . L'andamento è mostrato in figura [4.35].

4.5.1 Risultati della calorimetria adiabatica

Nella figura [4.33] è visibile l'andamento della temperatura nel tempo per i vari tipi di acceleranti, si noti l'anticipo dell'inizio della reazione nel caso con acceleranti rispetto a quello senza acceleranti.

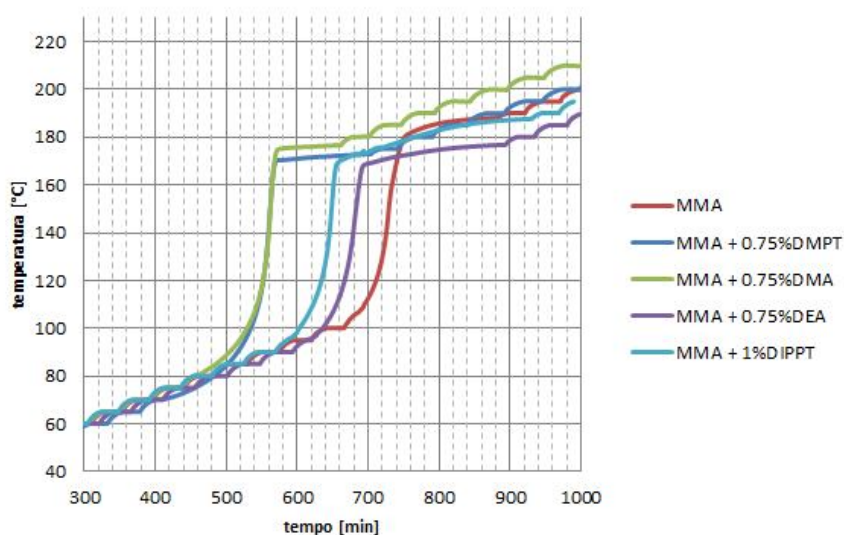


Fig.4.33 Confronto tra andamenti ARC tra i vari campioni

Nella figura [4.34] sono visibili invece i profili di conversione nel tempo, anche qui è palese l'anticipo dell'inizio della reazione nei casi con la presenza degli acceleranti rispetto a quello con solo MMA. Si notano anche le conversioni finali maggiori nel caso con gli acceleranti.

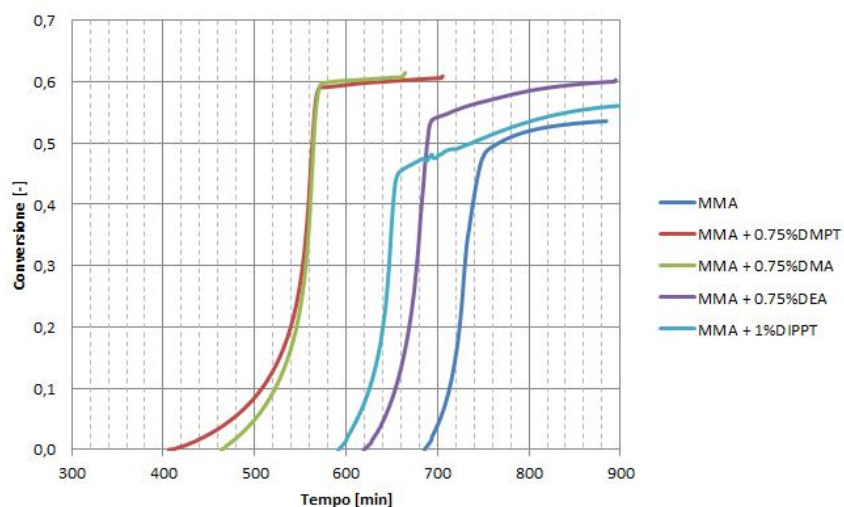


Fig.4.34 Confronto tra gli andamenti di conversione

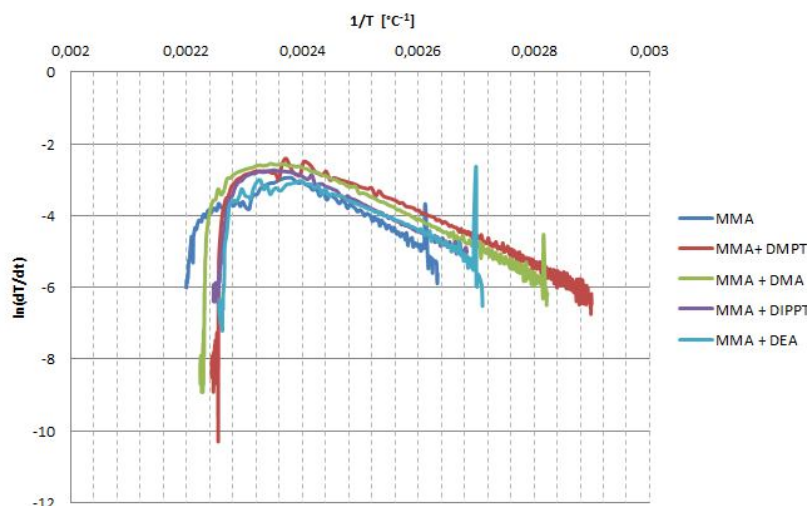


Fig.4.35 Confronto tra le cinetiche di MMA e MMA senza acceleranti

Nella figura [4.35] si notano invece gli andamenti della cinetica adiabatica ottenuti diagrammando il logaritmo di dT/dt e il valore di $1/T$.

4.6 Osservazioni e conclusioni sulle analisi condotte

Queste analisi possono già dare delle prime conclusioni e conferme importanti sul sistema in studio. Vediamo in particolare le osservazioni formulate. Si conferma la propensione per il metilmetacrilato di reagire in maniera fuggitiva anche in assenza di iniziatori chimici e quindi in condizioni pseudo-termiche. Questo risultato è piuttosto significativo alla luce degli studi condotti da alcuni autori⁽³⁾⁽⁴⁾ che riportano come, per l'MMA purificato, l'iniziazione termica sia insufficiente a determinare una reazione fuggitiva. Gli acceleranti potrebbero quindi avere un ruolo significativo nell'iniziazione e nella reazione. Gli acceleranti risultano più pericolosi in concentrazioni basse tra il 0.75% e l'1% che in concentrazioni molto elevate (5-10%). Una concentrazione troppo elevata probabilmente interferisce con la propagazione della reazione di polimerizzazione. Gli acceleranti sono effettivamente in grado di attivare la reazione in tempi minori (anche di qualche ora) e a temperature inferiori anche in assenza di iniziatori chimici come si può vedere nella tabella [5.1] dai valori ricavati tramite la calorimetria adiabatica ARC.

ARC	ΔT_{ad} (°C)	T_{onset} (°C)	t_{onset} (min)	X_{max} (-)
MMA	82	106	685	53.6%
DEA 0.75%	82	96	619	61.0%
DMPT 0.75%	103	70	405	61.3%
DMA 0.75%	97	81	463	57.1%
DIPPT 1%	76	93	591	60.6%

Tab.4.9 Confronto tra ΔT_{ad} , tempo e temperatura di inizio reazione con o senza acceleranti

Gli acceleranti risultano avere un effetto, durante il corso della reazione, simile a quello di un aumento di temperatura, l'effetto gel risulta infatti smorzato rispetto all'MMA senza acceleranti ma vi è un maggior sviluppo di calore nelle fasi iniziali della reazione a scapito della fase in effetto gel. Questo porta alla considerazione che nel caso degli acceleranti risulta importante anche la cinetica in regime chimico controllata dalla k_{ap}^0 . Una spiegazione possibile è che gli acceleranti possano avere un effetto simile a quello degli iniziatori chimici, portando alla formazione di più radicali, di più catene in crescita e quindi di macromolecole con un peso molecolare inferiore. Questa caratteristica porterebbe un minor ingombro delle molecole e quindi minor effetto gel. Nel caso di calorimetria adiabatica gli acceleranti portano ad una conversione finale maggiore anche del 10% in più che in loro assenza. E' possibile confermare che l'inizio dell'effetto gel, come riportato in letteratura, avviene a conversioni tra il 20 e il 30% con una dipendenza circa lineare dalla temperatura del sistema. I tempi di consumo dell'inibitore hanno dato tuttavia dei risultati contrastanti.

Nomenclatura

T_{onset} = temperatura alla quale inizia la reazione (°C,K)

$\Delta T_{ad,exp}$ = differenza adiabatica di temperatura misurata sperimentalmente (°C)

$\Delta T_{ad,teo}$ = differenza adiabatica di temperatura teorica (°C)

ΔH_p = calore di polimerizzazione (J/Kg)

C_p = calore specifico del reagente (J/Kg K)

k_{ap}^0 = costante cinetica apparente in regime cinetico (1/s)

Bibliografia

1. S. Schulze, H. Vogel, “*Aspects of the safe storage of acrylic monomers: Kinetics of the oxygen consumption*”, Chemical Engineering & Technology, **21**(10), p. 829-837, (1998).
2. G.L. Batch, C.W. Macosko, “*Oxygen inhibition in differential scanning calorimetry of free-radical polymerization*”, Thermochimica acta, **166**, p. 185-198, (1990)
3. P. Nising, “*High temperature radical polymerization of methyl methacrylate in a continuous pilot scale process*”, Ph. D. thesis, Thesis n. 3460, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, (2006).
4. P. Nising, T. Meyer, R. Carloff, M. Wicker, “*Thermal initiation of MMA in high temperature radical polymerizations*”, Macromol. Mater. Eng., p. 311-318, **290**, (2005)

Capitolo 5

Modelli per la descrizione dell'effetto gel

In questo capitolo si vedranno brevemente i modelli matematici che è possibile utilizzare per la descrizione dell'effetto-gel, alcuni modelli verranno solo accennati, altri approfonditi in maniera più precisa. Il modello ai volumi liberi, in particolare, verrà descritto dettagliatamente e sarà poi utilizzato per il resto del lavoro.

5.1 Introduzione

Scopo della modellazione è quello di poter determinare la velocità di reazione e l'andamento della conversione nel tempo a diverse temperature. Si è visto (eq. [2.22]) che la cinetica di una polimerizzazione radicalica iniziata termicamente può essere scritta come:

$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_{ap}[M] \quad (5.1)$$

È possibile scrivere la velocità di reazione come avanzamento della conversione nel tempo, infatti per definizione di conversione:

$$X = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad (5.2)$$

Dove X è la conversione del monomero, $[M]_0$ è la concentrazione iniziale (mol/l), $[M]$ è la concentrazione di monomero al tempo "t". E quindi è possibile scrivere che la concentrazione di monomero è uguale a:

$$[M] = [M]_0(1 - X) \quad (5.3)$$

Sostituendo [5.3] in [5.1] si ottiene:

$$\frac{d[M]_0(1-X)}{dt} = -k_{app}[M]_0(1 - X) \quad (5.4)$$

Essendo $[M]_0$ ovviamente costante nel tempo può essere estratto dal differenziale e semplificato, alla fine si ottiene:

$$\frac{dX}{dt} = k_{ap}(1 - X) \quad (5.5)$$

La k_{ap} può essere riscritta in funzione del parametro α , dalla [2.28], come $k_{ap} = k_{ap}^0 \alpha$:

$$\frac{dX}{dt} = k_{ap}^0 \alpha (1 - X) \quad (5.6)$$

Appare chiaro come, per descrivere la cinetica di polimerizzazione e quindi l'effetto gel, sia fondamentale poter modellare i due parametri $k_{ap}^0(T)$ e $\alpha(X, T)$. Nei prossimi paragrafi vedremo come sia possibile descrivere il parametro α .

5.2 Modelli empirici - correlativi

Uno degli approcci classici, e più semplici, per la descrizione di un fenomeno fisico è quello di determinare un'equazione totalmente empirica in grado di regredire i dati sperimentali nel miglior modo possibile. Più alto è il numero di parametri che si andrà ad utilizzare nel modello più alta sarà la nostra capacità di descrizione, considerando che il numero dei parametri non deve essere superiore al numero dei dati sperimentali sui quali si va a regredire i dati. Uno degli approcci più utilizzati è quello di regredire direttamente l'andamento del parametro α con la conversione con una equazione polinomiale, che nel nostro caso regredisce in modo soddisfacente i dati sperimentali se di quinto grado:

$$\alpha = Ax^5 + Bx^4 + Cx^3 + Dx^2 + Ex + F \quad (5.7)$$

Dove x è la conversione di monomero, A,B,C,D,E,F sono i parametri determinati da una regressione ai minimi quadrati.

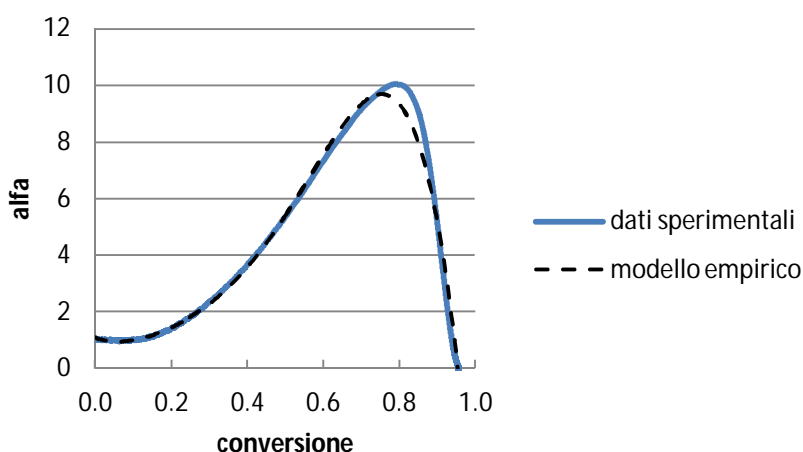


Fig 5.1 esempio di modello empirico per MMA a 110°C

Essendo alto il numero di parametri la precisione nella descrizione è molto alta, tuttavia si tratta di un modello correlativo da cui non è possibile estrapolare valori di α ad altre condizioni (altre

temperature). Uno dei tentativi effettuati è stato quello di osservare una possibile tendenza dei cinque parametri del modello al variare della temperatura come si vede in figura [5.2].

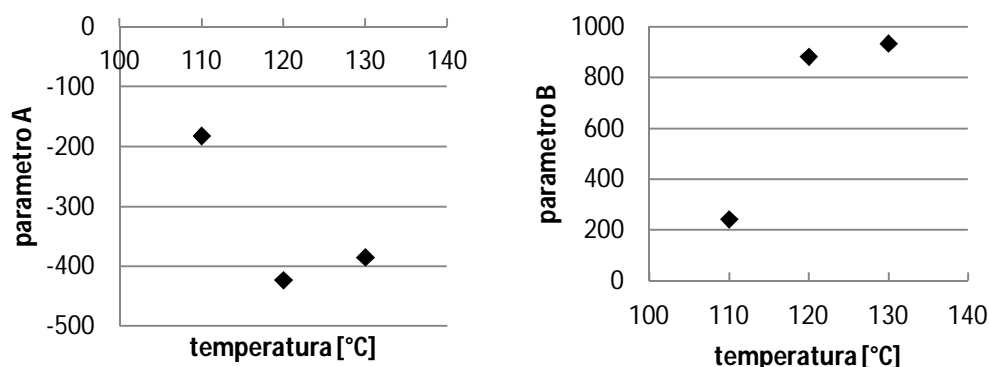


Fig 5.2 variazione del parametro “A” e “B” con la temperatura (MMA a 110°C)

Si è osservato che i parametri non possiedono andamenti regolari al variare della temperatura, e sono molto sensibili a loro variazioni. Ovviamente questi parametri non hanno significato fisico dato che il modello stesso non si basa su nessun presupposto fisico. Ogni correlazione dovrebbe perciò essere utilizzata alla sola temperatura alla quale è stata regredita riducendo molto la versatilità del modello. Un altro modello empirico proposto da Friis e Hamielec ⁽¹⁾, per la descrizione del parametro g_t è il seguente:

$$g_t = \left[\frac{1}{1-x} e^{(Ax+Bx^2)} \right]^2 \quad (5.8)$$

Dove A,B sono parametri aggiustabili tramite regressione, x è la conversione, g_t è il parametro che descrive la reazione di terminazione. Rispetto al precedente contiene solo due parametri ma possiede comunque le stesse restrizioni per quanto riguarda diverse temperature.

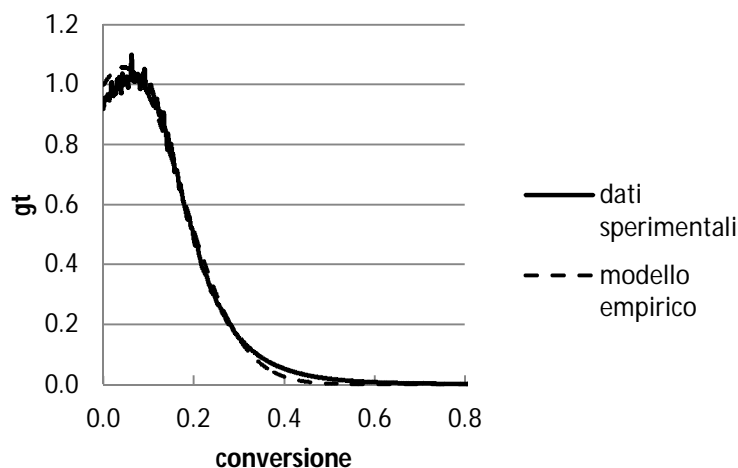


Fig 5.3 esempio di modello empirico per MMA a 110°C

Per questi modelli in conclusione possiamo elencare i seguenti vantaggi:

- Descrivono bene l'andamento del fenomeno in studio.
- Sono semplici da un punto di vista matematico.
- Non richiedono la conoscenza della fisica del processo.

E svantaggi:

- Richiedono un gran numero di dati sperimentali.
- Sono correlativi, perciò non è possibile estrapolare dei risultati.
- I parametri utilizzati non hanno significato fisico.
- Ogni espressione è utilizzabile solamente ben determinate condizioni.

5.3 Modello di Chiu, Carrat e Soong (CCS)⁽²⁾

Per avere un modello più preciso è necessario utilizzare un approccio fisico al fenomeno, il modello CCS si basa sulla descrizione del trasporto (diffusione) dei radicali e delle macromolecole in crescita, questo approccio è poi ripreso da molti autori, come si vedrà nei prossimi paragrafi, come base per altri modelli.

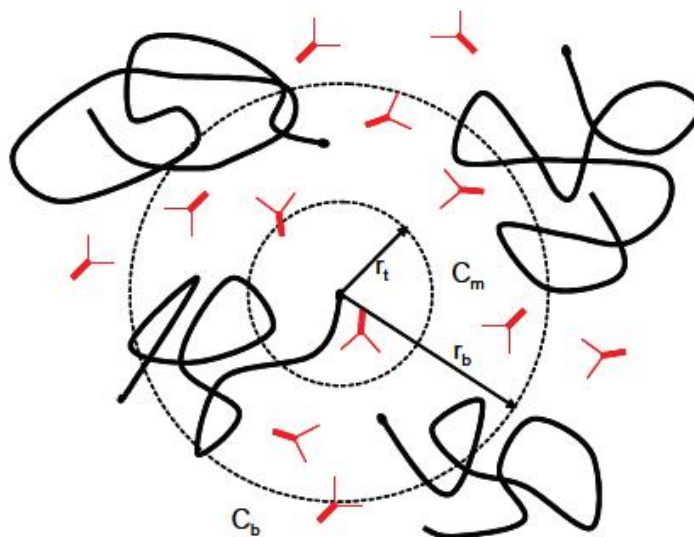


Fig 5.4 schematizzazione del processo di terminazione

Non si affronterà in maniera approfondita questo modello, tuttavia si vedranno i passaggi fondamentali per il suo sviluppo. Il primo passo è considerare l'equilibrio tra la diffusione di radicali dalla massa esterna di reazione ad una sfera di raggio r_t e il consumo di radicali attraverso la reazione di terminazione come in figura [5.4]:

$$4\pi r_t D_{eff} (C_b - C_m) = \frac{4}{3} \pi r_t^3 k_{t,0} C_m C_b \quad (5.9)$$

Dove r_t è il raggio della sfera presa in considerazione, D_{eff} è il coefficiente di “migrazione” dei radicali comprensivo di propagazione e diffusione, C_b e C_m sono rispettivamente la concentrazione nel bulk e nella sfera di riferimento. La velocità di terminazione può essere espressa come $k_t C_b^2$ la quale risulta, per definizione, uguale a $k_t^0 C_m C_b$ possiamo perciò scrivere:

$$k_t C_b^2 \equiv k_t^0 C_m C_b \quad (5.10)$$

Combinando l'equazione [5.9] con la [5.10] Possiamo perciò ricavare l'espressione per la costante di terminazione in funzione della conversione:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t,0}} + \frac{r_t^2}{3D} \frac{C_b}{D(x)} \triangleq \frac{1}{k_{t,0}} + \theta_t \frac{\lambda_0}{D(x)} \quad (5.11)$$

Il coefficiente di diffusione viene espresso tramite l'equazione di Fujita-Doolittle:

$$\log \frac{D}{D_0} = \frac{\phi_m}{A(T) + B(T)\phi_m} \quad (5.12)$$

Dove ϕ_m rappresenta la frazione volumetrica di monomero dipendente dalla conversione e può essere espressa come:

$$\phi_m = \frac{1-x}{1+\varepsilon x} \quad (5.13)$$

Dove x è la conversione di monomero, ε è il coefficiente di espansione volumetrico. $A(T)$ e $B(T)$ sono parametri dipendenti dalla temperatura e possono essere regrediti per via sperimentale, nelle condizioni degli autori ⁽³⁾ la regressione determinata è:

$$A(T) = 0.168 - 8.21 \cdot 10^{-6} (T - T_g)^2 \quad (5.14)$$

Il parametro λ_0 rappresenta il momento del primo ordine definito come

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (5.15)$$

E può essere ricavato tramite un bilancio del tipo:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -\frac{\varepsilon \lambda_0^2}{1+\varepsilon x} (1-x) k_p + 2f k_d I - k_t \lambda_0^2 \quad (5.16)$$

Dove k_p è la costante cinetica di propagazione, k_d è la costante cinetica di dissociazione dell'iniziatore, k_t è la costante cinetica di terminazione. L'equazione [5.16] rappresenta un'equazione differenziale del primo ordine e deve essere risolta per via numerica, è possibile tuttavia utilizzare l'approssimazione di stato pseudo-stazionario, cioè considerando il momento di

ordine zero della distribuzione λ_0 come costante nel tempo, senza commettere un errore rilevante. Si annulla quindi il termine a sinistra dell'equazione [5.16] ottenendo una semplice equazione algebrica:

$$0 = -\frac{\varepsilon\lambda_0^2}{1+\varepsilon x}(1-x)k_p + 2fk_dI - k_t\lambda_0^2 \quad (5.17)$$

Dall'equazione [5.11] otteniamo le espressioni per le costanti cinetiche di terminazione e di propagazione:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t,0}} + \theta_t \frac{\lambda_0}{\exp\left[\frac{\phi_m}{A(T)+B(T)\phi_m}\right]} \quad (5.18)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p,0}} + \theta_p \frac{\lambda_0}{\exp\left[\frac{\phi_m}{A(T)+B(T)\phi_m}\right]} \quad (5.19)$$

Con θ_t tempo caratteristico di migrazione delle macromolecole in crescita, e può essere espresso per via semi-empirica ⁽³⁾ come:

$$\theta_t = \frac{1.1353 \cdot 10^{-22}}{[I]_0} e^{\frac{142}{RT}} \quad (5.20)$$

E θ_p il tempo caratteristico di diffusione dipendente unicamente dalla temperatura. In figura [5.5] si vede il confronto tra due serie di dati sperimentali e il modello.

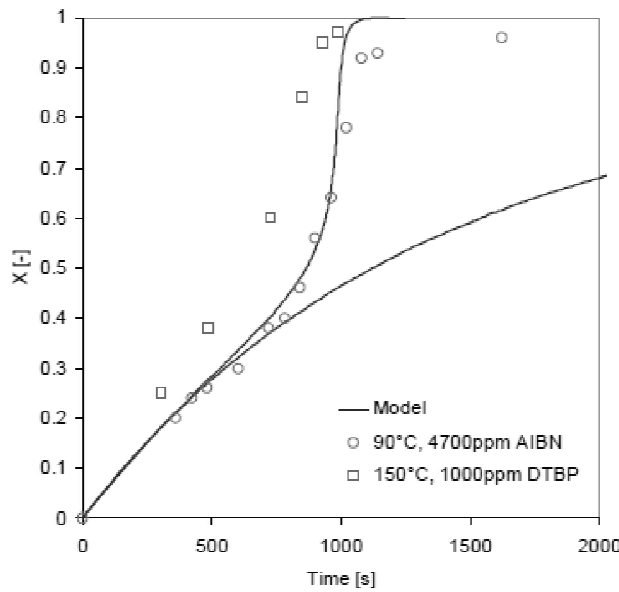


Fig.5.5 confronto tra dati sperimentali e modello, fonte ⁽⁶⁾

Possiamo elencare i seguenti vantaggi per il modello CCS:

- Non richiede la conoscenza di parametri critici (si determinano automaticamente) a differenza del modello utilizzato in questo studio, paragrafo [5.6].
- Possiede una buona predittività per sistemi con iniziatore chimico
- E' possibile regredire i parametri per altre condizioni di temperatura

e svantaggi:

- Senza approssimazioni può risultare piuttosto complesso a livello di calcolo numerico.
- Non è possibile utilizzarlo per sistemi non iniziati chimicamente (es. inizio termico).

5.4 Modello di Achilias e Kiparissides (⁴)

Il modello sviluppato da Achilias e Kiparissides è basato sulle stesse considerazioni iniziali del modello CCS, tuttavia gli autori hanno preferito svilupparlo senza l'utilizzo di parametri aggiustabili e solo utilizzando parametri con un ben preciso significato fisico che possono essere determinati da proprietà fisiche-chimiche delle sostanze in questione. In questo modello si cerca perciò di determinare i coefficienti di diffusione unicamente da valori ricavabili in letteratura:

$$D_{eff} = ND_{p0} \cdot e^{-\frac{E_p}{RT}} \cdot e^{-\frac{\gamma(w_m \widehat{V}_m^T + w_p \widehat{V}_p^T \xi)}{\widehat{V}_f^T \xi}} \quad (5.21)$$

$$D'_{eff} = ND_{m0} \cdot e^{-\frac{E_m}{RT}} \cdot e^{-\frac{\gamma(w_m \widehat{V}_m^T + w_p \widehat{V}_p^T \xi)}{\widehat{V}_f^T \xi}} \quad (5.22)$$

Dove il volume specifico della soluzione \widehat{V}_f può essere determinato tramite:

$$\widehat{V}_f = w_m [K_{11}(K_{21} + T - T_{gm})] + w_p [K_{12}(K_{22} + T - T_{gp})] \quad (5.23)$$

$$w_m = \frac{\Phi_m}{\left(\Phi_m + \Phi_p \frac{\widehat{V}_m^0}{\widehat{V}_p^0} \right)} \quad (5.24)$$

$$w_p = \frac{\Phi_p \frac{\widehat{V}_m^0}{\widehat{V}_p^0}}{\left(\Phi_m + \Phi_p \frac{\widehat{V}_m^0}{\widehat{V}_p^0} \right)} \quad (5.25)$$

L'utilizzo dei parametri non aggiustabili ha senza dubbio un vantaggio dal punto di vista della predittività del modello, si evita infatti l'utilizzo di dati sperimentali per un aggiustamento dei parametri. Si perde tuttavia in precisione e soprattutto diventa complicata la ricerca dei parametri in letteratura. Questo modello si avvale infatti di 15 parametri non aggiustabili per il calcolo delle

D_{eff} , in letteratura tra l'altro non sono presenti questi parametri alle temperature utilizzate in questo lavoro. Lo sforzo per applicare questo modello non risulta perciò giustificato.

Vantaggi del modello di Achilias e Kiparissides:

- È effettivamente un modello completamente predittivo, non richiedendo ulteriori dati sperimentali.

Svantaggi:

- Richiede la conoscenza, tramite letteratura, di un gran numero di parametri.
- Spesso non sono disponibili parametri a determinate condizioni di reazione.
- L'errore di calcolo può essere rilevante.

5.5 Modello di Fleury (5)

In questo modello, pur utilizzando le considerazioni iniziali del modello CCS, le equazioni vengono interpretate in un modo differente. La strada percorsa da Fleury è quella di linearizzare l'espressione per la determinazione della costante di terminazione con alcune approssimazioni. Per conversioni piuttosto basse infatti il termine diffusivo può essere trascurato, riprendiamo l'equazione [5.11] e otteniamo:

$$\frac{1}{k_{t,0}} + \frac{r_t^2}{3D} \frac{C_b}{D(x)} \simeq \frac{1}{k_{t,0}} \quad (5.26)$$

Da cui ovviamente $k_{t,0} = k_t$, per conversioni piuttosto elevate al contrario il termine diffusivo diventa dominante:

$$\frac{1}{k_{t,0}} + \frac{r_t^2}{3D} \frac{C_b}{D(x)} \simeq \frac{r_t^2}{3D} \frac{C_b}{D(x)} \quad (5.27)$$

E in questo caso la costante di terminazione, utilizzando la teoria di Fujita-Doolittle, può essere scritta come:

$$k_t = \frac{e^{\left(\frac{2.3(1-\phi_p)}{A+B(1-\phi_p)}\right)}}{\theta_t \lambda_0} \quad (5.28)$$

E' possibile quindi linearizzare l'espressione utilizzando i logaritmi:

$$\ln(k_t) = \frac{2.3}{A} + \ln\left(\frac{\gamma}{\theta_t \lambda_0}\right) - \frac{2.3}{A} (1 - w_s)X \quad (5.29)$$

L'espressione [5.29] può essere vista come una relazione lineare del logaritmo della costante di terminazione in funzione della conversione:

$$\ln(k_t) = \alpha - \beta X \quad (5.30)$$

E combinata all'equazione [5.27] si ottiene un'espressione del tipo:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t,0}} + \frac{1}{\exp(\alpha - \beta X)} \quad (5.31)$$

Dove i parametri α e β possono essere regrediti sperimentalmente, Fleury⁽⁵⁾ regredì questi parametri effettuando prove sperimentali "batch" ad alte temperature (135°-165°) e ottenne le seguenti espressioni per il parametro α :

$$\alpha = \alpha_0 - 10.9w_s + \ln\left(\frac{[I_0]}{[I_{0,min}]}\right)^{0.56} \quad (5.32)$$

E per il parametro β :

$$\beta = \beta_0 - \frac{T - T_g}{T_{ref} - T_g} - 38.3w_s + 2.32 \left[1 - \exp\left(-\frac{[I]_0/[I]_{0,min}}{3.34}\right) \right] \quad (5.33)$$

Come si vede le espressioni del modello di Fleury dipendono dalla concentrazione di iniziatore $[I]_0$, e dalla frazione in massa di solvente w_s , si tratta di un modello perciò sviluppato in condizioni profondamente differenti rispetto a quelle di queste lavoro (polimerizzazione in massa con iniziazione termica). Nising⁽⁶⁾ propone una variante di tale modello preferendo valori di α_0 e β_0 non costanti ma dipendenti dalla temperatura secondo relazioni lineari:

$$\alpha_0 = 0.0574T + 12.926 \quad (5.34)$$

$$\beta_0 = 0.0528T + 8.0716 \quad (5.35)$$

Questo modello risulta avere una buona precisione, come si può vedere dalla figura [5.6]

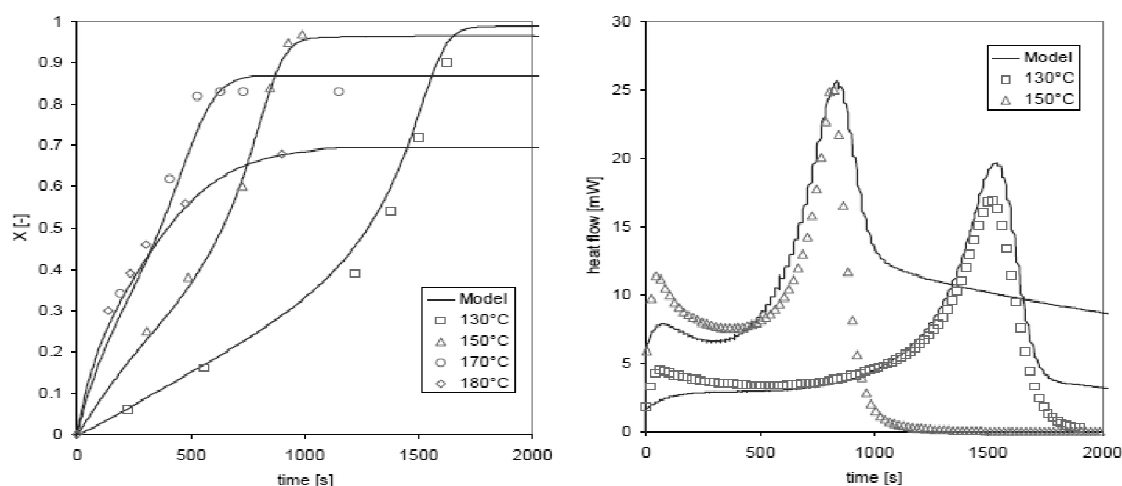


Fig 5.6 Confronto tra dati sperimentali e modello (a)conversione (b)calore sviluppato, fonte⁽⁶⁾

I vantaggi di questo modello sono:

- Buona precisione anche adottando delle ipotesi semplificative
- Facilità nel regredire nuovi parametri per condizioni differenti

E gli svantaggi:

- Costruito per polimerizzazioni in soluzioni e iniziate chimicamente, difficile adattarlo per polimerizzazioni iniziate termicamente.

5.6 Modello di Tefera, Weickert e Westerterp ⁽⁷⁾⁽⁸⁾

In questo modello gli autori considerano la costante di terminazione dipendente da tre meccanismi fondamentali di trasporto diffusivo. Questi meccanismi sono sempre presenti durante la reazione ma in particolari momenti alcuni sono predominanti rispetto agli altri:

1. Nelle prime fasi della polimerizzazione da una diffusione “segmentale”: derivata dal riordinamento che le molecole in crescita devono subire per poter avere una posizione adeguata e dar luogo a urti utili.
2. Nella fase intermedia da una diffusione “traslazionale”: è lo spostamento dell’intera molecola per incontrarne un’altra.
3. Nella fase finale da una diffusione “reattiva”.

Matematicamente hanno descritto questo meccanismo tramite l’espressione [5.36]:

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{tR}} + \frac{1}{k_{TD}^*}} + k_{RD} \quad (5.36)$$

Dove k_t è la costante di terminazione globale, k_{tR} è la costante di terminazione intrinseca, k_{TD}^* è la costante di terminazione derivante dalla diffusione traslazionale e dipendente dal peso molecolare, k_{RD} è la costante di terminazione legata alla diffusione reattiva. Nelle fasi iniziali della reazione, quando i fenomeni diffusivi sono poco influenti, la costante di terminazione k_t può essere scritta come k_{t0} :

$$k_{t0} = \frac{1}{\frac{1}{k_{tR}} + \frac{1}{k_{TD,0}^*}} + k_{RD,0} \quad (5.37)$$

Da cui possiamo ricavare l'espressione per la k_{tR} :

$$\frac{1}{k_{tR}} = \frac{1}{(k_{t0} - k_{RD,0})} - k_{TD,0}^* \quad (5.38)$$

La dipendenza di k_{TD}^* dal peso molecolare può essere espressa come:

$$k_{TD}^* = \frac{k_{TD}}{M_w^n} \quad (5.39)$$

E dove a sua volta il termine k_{TD} può essere scritto con l'espressione:

$$k_{TD} = D \exp\left(-\frac{g_1}{V_f}\right) \quad (5.40)$$

Dove D è il coefficiente di diffusione, V_f è il volume libero, g_1 è un parametro aggiustabile. A questo punto è possibile sostituire l'espressione [5.40] in [5.36] e ottenere l'espressione per la determinazione di k_t :

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{t0} - k_{RD,0}} + \frac{1}{k_{TD,0}^*} \left[M_w^n \exp\left(g_1 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f,0}}\right)\right) - M_{w,0}^n \right]} \quad (5.41)$$

Il volume libero V_f si ottiene assumendo che il volume libero totale sia dato dalla combinazione lineare dei volumi liberi associati ad ogni componente presente nel sistema:

$$V_f = \sum_i V_{f,i} \Phi_i \quad (5.42)$$

Con Φ_i frazione volumetrica del componente i-esimo e $V_{f,i}$ volume libero del componente i-esimo calcolabile come:

$$V_{f,i} = 0.025 + \alpha(T - T_{g,i}) \quad (5.43)$$

Dove 0.025 è il valore di volume libero al quale avviene la transizione vetrosa ($V_{f,i,0}$), α è il coefficiente di espansione volumetrica, T la temperatura del sistema e $T_{g,i}$ la temperatura di transizione vetrosa del componente i -esimo. I parametri aggiustabili e quindi regredibili sono a questo punto due: $k_{TD,0}$ e g_1 , è comunque possibile inserire un terzo parametro aggiustabile ponendo il fattore di efficienza dell'iniziatore dipendente dal volume libero. I tre parametri possono essere quindi regrediti per il sistema in studio. Vantaggio considerevole di questo modello è l'introduzione della dipendenza dal peso molecolare che comunque esula dagli obiettivi di questo studio. In figura [5.7] è possibile osservare un confronto tra i dati sperimentali (130°C) e il modello.

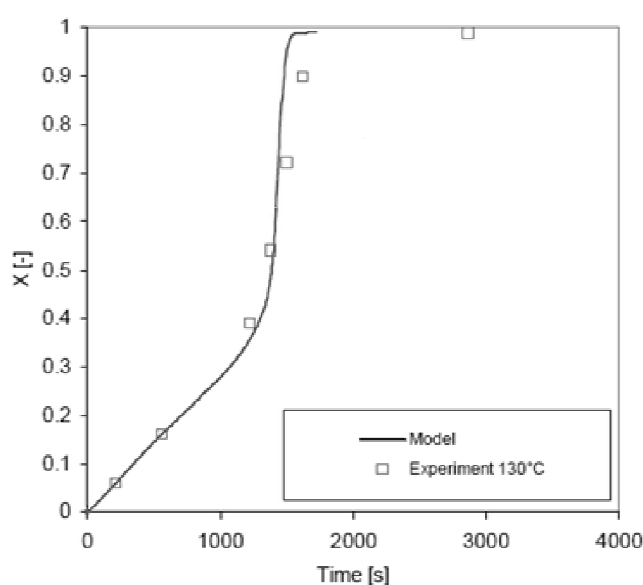


Fig5.7 Confronto tra dati sperimentali e modello, fonte⁽⁶⁾

Vantaggi:

- Esplicita la dipendenza dal peso molecolare.
- Diventa piuttosto preciso previa regressione dei nuovi parametri.
- Può essere utilizzato anche per la polimerizzazione iniziata termicamente.

Svantaggi

- Può essere più semplice ed efficiente utilizzare una variante che si vedrà nel paragrafo [5.6]

5.7 Modello ai volumi liberi

Un altro diffuso modello per la descrizione dell'effetto gel è il modello a volumi liberi propriamente detto, si tratta di una semplificazione del modello di Tefera, Weickert e Westerterp (visto nel paragrafo precedente). Il volume libero è un parametro utilizzato per la descrizione dell'influenza dei fenomeni diffusivi nell'effetto gel e rappresenta il volume disponibile che possiedono le molecole di monomero e di polimero per il loro movimento, e quindi la loro capacità di propagazione (polimero-monomero) e di terminazione (polimero-polimero). Questo parametro può essere determinato, come già visto nell'equazione [5.42], sommando il contributo specifico di ogni componente della soluzione, in particolare per una polimerizzazione in massa sarà dato da:

$$v_f = v_{f,m} \Phi_m + v_{f,p} \Phi_p \quad (5.44)$$

dove $v_{f,m}$ e $v_{f,p}$ sono rispettivamente il contributo del volume libero derivante dal monomero e dal polimero, Φ_m e Φ_p sono rispettivamente la frazione volumetrica di monomero e di polimero presente in quell'istante. I valori di $v_{f,m}$ e $v_{f,p}$ possono essere determinati tramite correlazioni semi-empiriche in funzione della temperatura già viste precedentemente, equazione [5.43]:

$$v_{f,m} = 0.025 + \alpha_p (T - T_{gp}) \quad (5.45)$$

$$v_{f,p} = 0.025 + \alpha_m (T - T_{gm}) \quad (5.46)$$

Dove 0.025 è il valore di volume libero al quale avviene la transizione vetrosa, si tratta di un valore piuttosto buono per un gran numero di polimeri, $\alpha_p = 0.00048$ e $\alpha_m = 0.001$ sono i coefficienti di espansione volumetrica per metilmetacrilato, $T_{gp} = 387^\circ K$ e $T_{gm} = 167^\circ K$ sono le temperature di transizione vetrosa per il polimero e per il monomero. Fondamentale per il modello è la determinazione del parametro $v_{f,cr}$, cioè il volume libero critico, volume al quale le macromolecole di polimero formati non sono più in grado di muoversi, e determinano una drastica diminuzione delle reazioni di terminazione, con conseguente aumento della velocità di reazione e innesco dell'effetto gel, anche questo parametro è determinato per via empirica. Nei prossimi paragrafi si si approfondiranno 2 varianti di questo modello.

I vantaggi che è possibile elencare per questo modello sono:

- Modello semi-empirico piuttosto versatile.
- Semplice dal punto di vista matematico e del calcolo.
- Riproduce in maniera accettabile i dati sperimentali.
- E' possibile adattarlo facilmente per polimerizzazione in massa ad alte temperature.

Gli svantaggi riscontrati invece sono:

- Richiede la determinazione di parametri critici e loro modellazione.
- Richiede ulteriori modellazioni per le costanti cinetiche.
- Sono necessari molti dati sperimentali per regredire i parametri del modello.

5.7.1 Modello dei volumi liberi: Schmidt e Ray ⁽⁹⁾

Questo modello considera una polimerizzazione in soluzione, a basse temperature (60 – 80°C) il calcolo del volume critico avviene tramite questa espressione determinata empiricamente:

$$v_{f,cr} = 0.1856 + 0.0002965(T - 273.16) \quad (5.47)$$

Si utilizzano delle varianti delle espressioni [5.40-5.41] per il calcolo del parametro g_t :

$$g_t = 0.010575e^{[17.15v_f - 0.01715(T - 273.16)]} \quad \text{per } v_f > v_{f,cr} \quad (5.48)$$

$$g_t = 0.0000023e^{(75v_f)} \quad \text{per } v_f \leq v_{f,cr} \quad (5.49)$$

Il volume libero a disposizione delle molecole diminuisce all'aumentare della conversione, cioè all'aumentare della frazione volumetrica di polimero. La frazione volumetrica di monomero può essere determinata tramite l'espressione:

$$\Phi_m = \frac{1-X}{1+\varepsilon X} \quad (5.50)$$

Dove X è la conversione di monomero raggiunta, ε è il fattore di contrazione volumetrico (derivante dalla contrazione di volume della soluzione durante la polimerizzazione) determinato come:

$$\varepsilon = \frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \quad (5.51)$$

Dove ρ_m, ρ_p sono rispettivamente la densità del monomero e del polimero. La densità del polimero può essere ritenuta costante con la temperatura, mentre deve essere presa in considerazione la variazione della densità con la temperatura utilizzando un'espressione empirica⁽¹⁰⁾ del tipo:

$$v_m = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)} \quad (5.52)$$

Dove A,B,C,D sono parametri sperimentali, T è la temperatura in °C. Trattandosi di una polimerizzazione in massa gli unici componenti nel sistema sono monomero e polimero e quindi:

$$\Phi_p = 1 - \Phi_m \quad (5.53)$$

Ad ogni valore di conversione, e ad una determinata temperatura, sarà perciò possibile determinare il volume libero totale della soluzione tramite l'espressione [5.44]. Dai dati sperimentali posseduti non è possibile tuttavia determinare direttamente g_t ma solamente il parametro α , che si esprime come:

$$\alpha = \frac{g_p}{g_t^{0.5}} \quad (5.54)$$

A basse conversioni (< 70-80%) possiamo tuttavia ipotizzare che il valore di g_p non subisca sostanziali variazioni e rimanga costante pari a 1. Possiamo perciò determinare il valore di g_t sperimentale imponendo:

$$g_t = \frac{1}{\alpha^2} \quad (5.55)$$

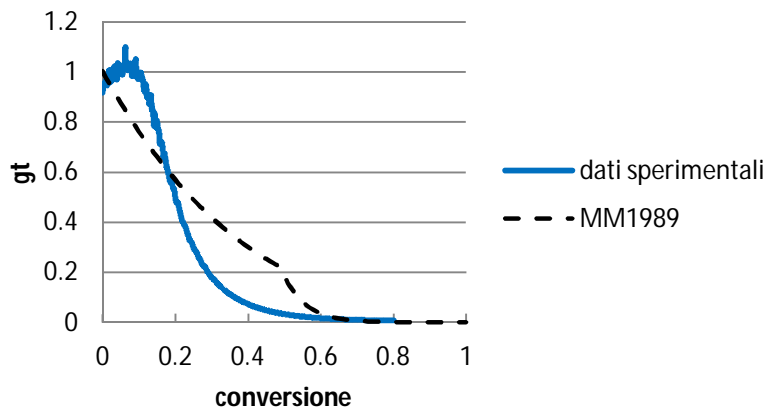


Fig.5.8 confronto tra dati sperimentali e modello di g_t a 110°C

Come si vede da figura [5.8] il modello non risulta molto preciso se applicato ai nostri dati sperimentali, sia nell'andamento sia in particolare nella determinazione di $v_{f,cr}$ perché, come descritto fino ad ora, il modello utilizza dei parametri determinati a temperature sensibilmente più basse (60-70°C) propri della polimerizzazione iniziate con iniziatori radicalici rispetto a quelle che si vogliono modellare (100-130°C) dove l'inizio è di tipo termico. Il modello non risulta perciò appropriato per il sistema in esame.

5.7.2 Modello dei volumi liberi: Soh e Sundberg ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

Il seguente modello utilizza un'espressione leggermente diversa per il calcolo di g_t adattato per la polimerizzazione in massa:

$$g_t = 1.023e^{[69.125(v_f - v_{f,cr})]} \quad \text{per } v_f \leq v_{f,cr} \quad (5.56)$$

$$g_t = 1 \quad \text{per } v_f > v_{f,cr} \quad (5.57)$$

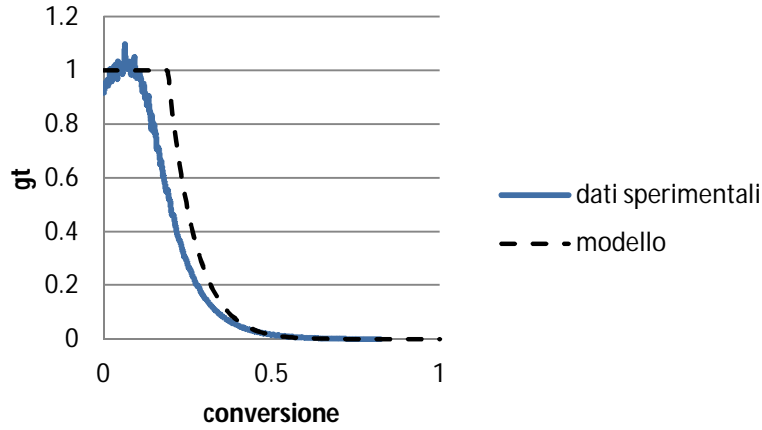


Fig.5.9 confronto tra dati sperimentali e modello di g_t a 110°C per MMA puro

Questo modello risulta notevolmente migliorato anche se, per quanto riguarda il profilo di g_t , c'è ancora un errore rilevante nel calcolo del volume critico, e quindi nella conversione critica corrispondente. Il problema è quindi nell'equazione [5.47] che in effetti è determinata a temperature più basse rispetto a quelle del sistema in studio. Si vedrà nel paragrafo successivo come regredire una nuova espressione adatta al range di temperatura dei dati sperimentali considerati in questo lavoro di tesi. I valori di g_p possono essere poi determinati tramite le espressioni:

$$g_p = 0.000071e^{(171.53v_f)} \quad \text{per } v_f \leq v'_{f,cr} \quad (5.58)$$

$$g_p = 1 \quad \text{per } v_f > v'_{f,cr} \quad (5.59)$$

Dove $v'_{f,cr}$ è il valore di volume libero critico al quale le molecole di monomero non sono più in grado di muoversi e determinano un drastico abbassamento della velocità di propagazione, determinando un conseguente calo della velocità totale della reazione (effetto "glass"), in questo modello il valore di $v'_{f,cr}$ è considerato costante e pari a 0.055. Si decide pertanto di utilizzare questo modello regredendo dei nuovi parametri utilizzando i dati sperimentali disponibili. In luce delle considerazioni fatte, si è deciso di utilizzare questo modello, modificandolo sulla base di una regressione di nuovi parametri utilizzando i dati sperimentali disponibili.

5.8 Modello ai volumi liberi: regressione dei parametri per MMA puro

Essendo il sistema di questo studio piuttosto differente rispetto a quelli in letteratura ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ del modello (polimerizzazione in massa iniziata termicamente contro polimerizzazione in soluzione iniziata con AIBN) è necessario ricalibrare il modello dei volumi liberi ai dati sperimentali. Come si è visto dai precedenti confronti, uno dei punti di maggiore errore nella modellazione è la determinazione del volume libero critico per l'inizio dell'effetto gel, dai dati sperimentali è possibile ricavare il valore della conversione critica, la conversione alla quale cioè il parametro α diviene (e rimane) maggiore di 1. Possiamo perciò determinare le frazioni volumetriche tramite [5.50], ed i volumi liberi critici tramite la [5.47]

T (°C)	X _{cr}	ϕ_m	ϕ_p	v _{fcr} ^{exp}
110	0,094	0,932	0,068	0,226
120	0,169	0,875	0,125	0,223
130	0,252	0,812	0,188	0,218

Tab.5.1 calcolo dei volumi liberi critici dalla conversione critica per MMA puro

I volumi ottenuti vengono quindi regrediti in funzione della temperatura tramite una retta come in fig [5.10].

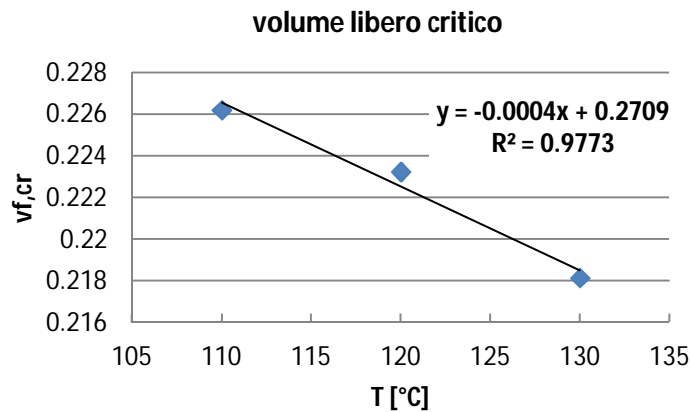


Fig.5.10 regressione dei volumi liberi critici al variare della temperatura

Si ottiene perciò un'espressione piuttosto diversa rispetto alla [5.41]:

$$v_{f,cr} = 0.2709 - 0.0004T(^{\circ}C) \quad (5.60)$$

Questa espressione sarà valida ovviamente per il solo MMA puro, dovrà perciò essere ripetuta anche per i diversi acceleranti. Riprendendo l'equazione [11] si decide di determinare una nuova espressione con i valori di g_t sperimentale tramite una regressione ai minimi quadrati:

$$g_t = e^{[A(v_f - v_{f,cr})]} \quad (5.61)$$

Nella letteratura il parametro “A” è considerato indipendente dalla temperatura, con questa assunzione, regredendo il parametro con i dati sperimentali delle prove condotte a 110, 120, 130 °C e ponendo come funzione obiettivo da minimizzare:

$$FOB = \left| \sum_{i=1}^{N^{exp}} (g_{t,i}^{exp} - g_{t,i}^{calc})^2 \right|_{110^\circ C} + \left| \sum_{i=1}^{N^{exp}} (g_{t,i}^{exp} - g_{t,i}^{calc})^2 \right|_{120^\circ C} + \left| \sum_{i=1}^{N^{exp}} (g_{t,i}^{exp} - g_{t,i}^{calc})^2 \right|_{130^\circ C} \quad (5.62)$$

Si ottiene un valore di A pari a 45,06 contro 69,125 presente in letteratura. Utilizzando questo parametro nell'espressione [5.55] si ottengono i seguenti andamenti per il g_t

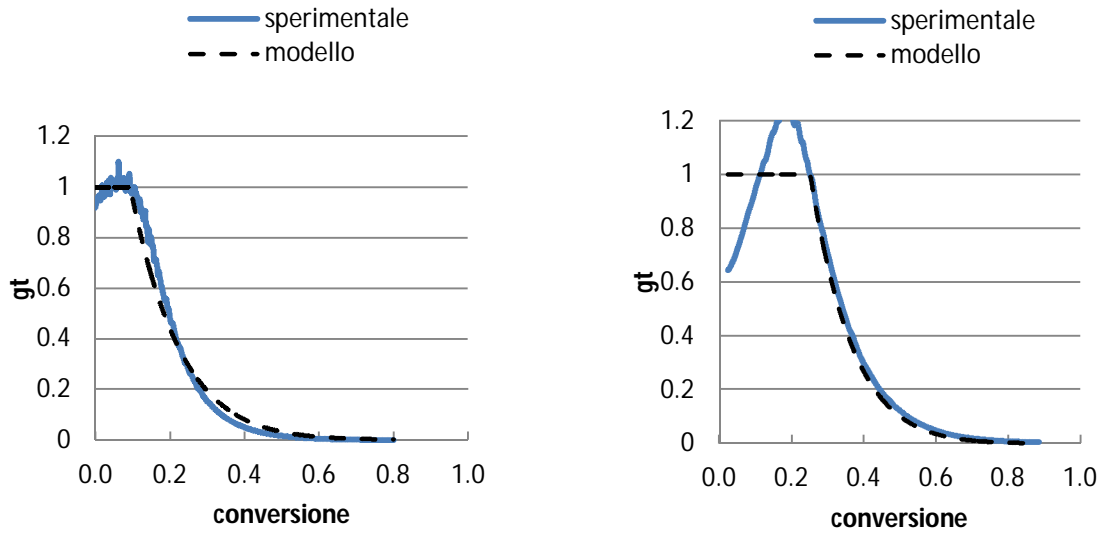


Fig.5.11 confronto tra dati sperimentali e modello di g_t per MMA (a)110°C (b)130°C

Il modello in questo caso riesce a descrivere bene l'andamento di g_t , sia per quanto riguarda il volume critico sia per l'andamento globale. Un ulteriore valore da verificare è quello del volume critico secondario $v'_{f,cr}$, volume libero cioè al quale si verifica l'effetto glass ed il valore di g_p crolla rapidamente. Per convenzione si è deciso di considerare come inizio effetto glass il picco massimo di α , che avviene effettivamente a volumi critici piuttosto costanti: Tuttavia sorgono dei problemi quando si va a determinare l'andamento di α al variare della conversione con l'espressione $\alpha = g_p/g_t^{0.5}$ visibili in figura [5.12].

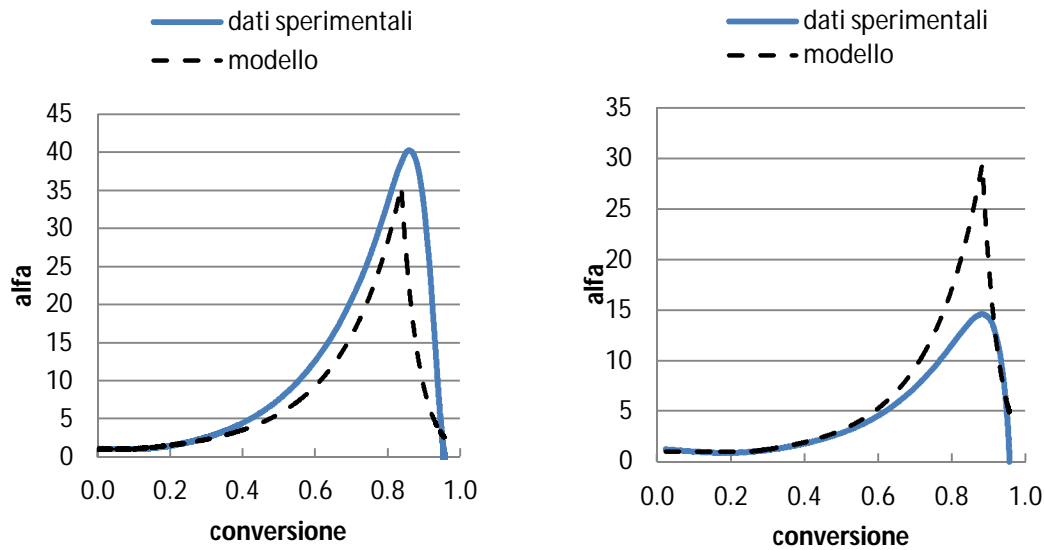


Fig.5.12 confronto tra dati sperimentali e modello di α per MMA (a)110°C (b)130°C

Il modello non è sufficientemente preciso nel descrivere l'andamento di α a diverse temperature, sottovalutando la dipendenza dalla temperatura. L'unica dipendenza dalla temperatura è presente nelle espressioni [5.34-5.35] mentre non è presente direttamente nell'espressione di g_t . L'idea è quella di introdurre una correzione nel parametro A dell'equazione [5.55]. Per far questo si è regredito un parametro "A" per ogni set di dati alle temperature di 100-110-120-130°C, si ottengono così 4 parametri differenti dai quali si può ottenere un andamento come nella figura seguente:

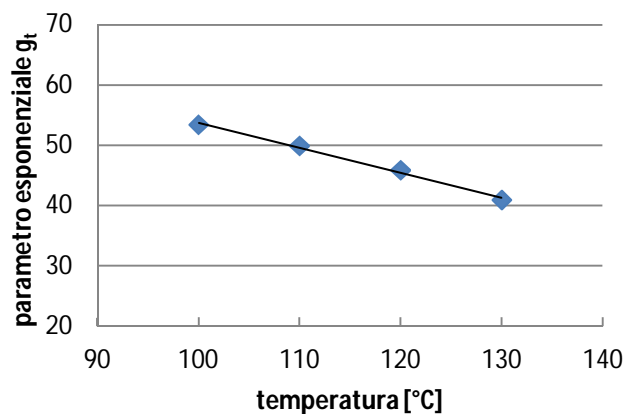


Fig.5.13 regressione del parametro esponenziale a varie temperature

Si può notare come il parametro vari in maniera lineare con la temperatura in maniera piuttosto precisa. Una conferma di ciò si ha anche esaminando lo stesso parametro presente in letteratura ma a temperature più basse. Nell'equazione [5.61] vista precedentemente Maschio e Scali (¹¹) a temperature di 70°C utilizzano il valore di 69.125, nella figura seguente [5.14] si nota come questo parametro si posizioni sulla stessa retta valutata prima.

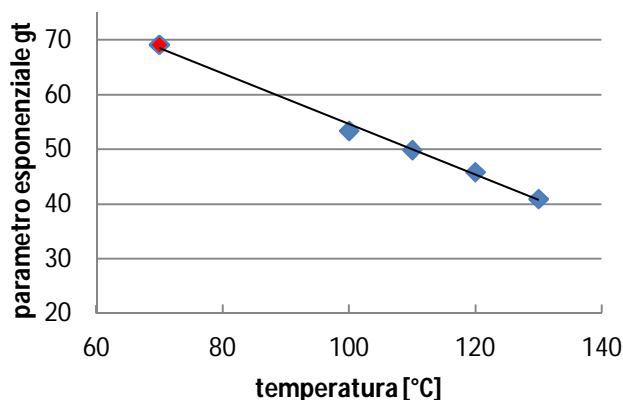


Fig.5.14 confronto del parametro esponenziale presente in letteratura (rosso) con gli altri parametri determinati in questo studio (azzurro).

Si aggiunge perciò questa correzione all'equazione [5.55] lasciando le altre invariate. Le espressioni che descrivono il g_p , e quindi l'effetto glass, non hanno bisogno di ulteriori regressioni o aggiustamenti data la loro scarsa importanza nello studio di questo fenomeno (risulta determinante unicamente l'effetto gel descritto da g_t) Non è possibile inoltre estrapolare il profilo di g_p dai dati sperimentali e quindi effettuare un confronto con il modello.

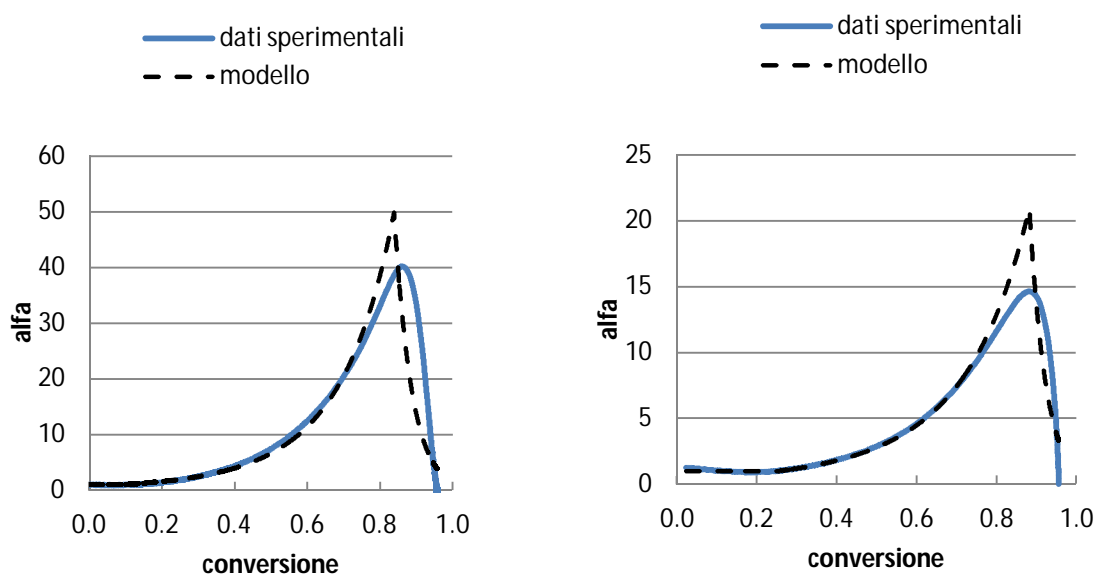


Fig.5.15 confronto tra dati sperimentali e modello di α per MMA (a)110°C (b)130°C

Il modello risulta notevolmente migliorato e riesce a descrivere in maniera soddisfacente il parametro α a varie temperature. In figura [5.16] è possibile notare un ulteriore confronto per l'andamento della conversione nel tempo. In appendice [A]

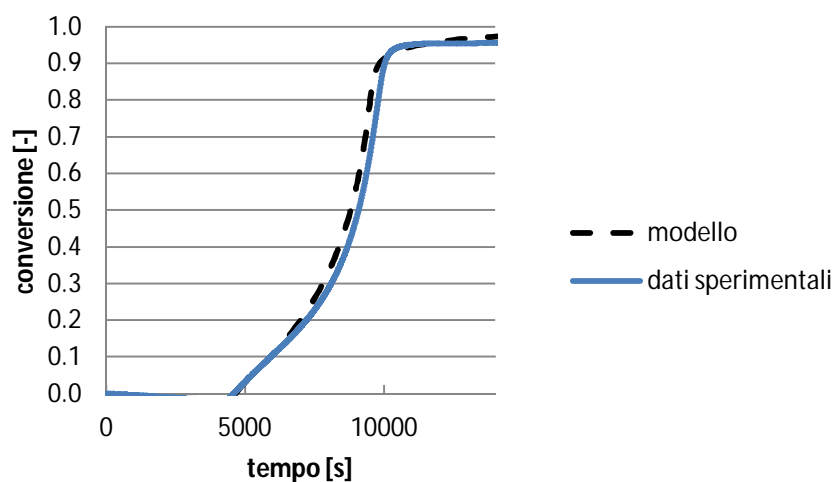


Fig.5.16 confronto tra dati sperimentali e modello della conversione per MMA 110°C

In definitiva i modelli visti in questo capitolo hanno tutti una buona precisione nel descrivere la cinetica di polimerizzazione e l'effetto gel. Il modello ai volumi liberi con le correzioni effettuate risulta un buon compromesso tra precisione, flessibilità e facilità di utilizzo. Questo modello è inoltre utilizzabile con molti tipi di sistemi differenti previa regressione di nuovi parametri, si sceglie perciò di utilizzare quest'ultimo per lo studio del sistema in questione. Nei successivi capitoli si esamineranno i risultati ottenuti dalla modellazione per l'MMA addizionato con gli acceleranti.

Nomenclatura

r_t = raggio della sfera di riferimento

$v_{f,cr}$ = volume libero critico per l'effetto gel

$v'_{f,cr}$ = volume libero critico per l'effetto glass

v_f = volume libero

α_p = coefficiente di espansione/compressione volumetrica del polimero

α_m = coefficiente di espansione/compressione volumetrica del monomero

ρ_m = densità del monomero

ρ_p = densità del polimero

Φ_m = frazione volumetrica monomero

Φ_p = frazione volumetrica polimero

k_t = costante cinetica di terminazione

k_{RD} = costante di terminazione legata alla diffusione reattiva

k_{TD} = costante di terminazione derivante dalla diffusione traslazionale

M_w^n = peso molecolare medio

D_{eff} = coefficiente di diffusione effettivo

C_m = concentrazione

C_b = concentrazione

λ_0 = momento del primo ordine delle catene in crescita

θ_t = tempo caratteristico di migrazione delle macromolecole in crescita

θ_p = tempo caratteristico di diffusione

Bibliografia

1. N. Friis, A.E. Hamielec, “*Gel-effect in emulsion Polymerization of Vinyl Monomers*”, Acs Symposium Series, **24**, p. 82-91, (1976).
2. W.Y. Chiu, G.M. Carratt, D.S. Soong, “*A computer Model for the gel effect in free radical Polymerization*”, Macromolecules, **16**, p 348-357, (1983).
3. B. M. Louie, G. M. Carratt, D. S. Soong, “*Modeling the free-radical solution and bulk-polymerization of methylmetacrylate*”, Journal of applied polymer science, **30**(10), p. 3985-4012, (1985)
4. D. Achilias, C. Kiparissides, “*Modelling of diffusion-controlled free radical polymerization reactions*”, Journal of Applied Polymer Science, **35**, p. 1303-1323, (1988).
5. P. A. Fleury, “*Polymerisation du methacrylate de methyl a haute temperature*”, Ph. D. thesis: Departement de Chimie Thesis n. 1986, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, (1993).
6. P. Nising, “*High temperature radical polymerization of methyl methacrylate in a continuos pilot scale process*”, Ph. D. thesis, Thesis n. 3460, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, (2006).
7. N. Tefera, G. Weickert, and K.R. Westerterp, “*Modeling of free radical polymerization up to high conversion , 1. A method for the selection of models by simultaneous parameter estimation*”, Journal of Applied Polymer Science, **63** (12), p. 1649-1661, (1997).
8. N. Tefera, G. Weickert, and K.R. Westerterp, “*Modeling of free radical polymerization up to high conversion .2. Development of a mathematical model*”, Journal of Applied Polymer Science, **63** (12), p. 1663-1680, (1997).
9. A. D. Schmidt, W. H. Ray, “*The dynamic behavior of continuos polymerization reactors, isothermal solution polymerization in a CSTR*”, Chemical Engineering Science, **36**, p. 1401-1410, (1981).
10. R. H. Perry, D. W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, p. , ()
11. S. K. Soh, S. C. Sundberg, J. Appl. Polym. Sci. , **20**, p. 1299, (1982)
12. G. Maschio, C. Scali, “*Analysis of the molecular weight distribution in free radical polymerization: Modelling of the MWD from the analysis of experimental GPC curves*”, Macromol. Chem. Phys. , **200**, p. 1708-1721, (1999)

Capitolo 6

Modellazione del reattore

In questo capitolo si valuterà la precisione del modello ai volumi liberi visto nel capitolo precedente confrontandolo con i dati sperimentali sia isotermi che adiabatici. Si utilizzerà quindi questo modello per risolvere il bilancio di energia del reattore dell'incidente e valutare le eventuali condizioni di lavoro da ritenere pericolose e le temperature che è possibile raggiungere.

6.1 Modellazione della k_{ap}^0

Nel capitolo [5] si è visto come il modello ai volumi liberi sia in grado di descrivere il parametro di autoaccelerazione α che descrive l'evolversi dell'effetto gel. E' necessario però modellare anche la costante apparente di polimerizzazione k_{ap}^0 per poter risolvere l'equazione di bilancio seguente:

$$\frac{dX}{dt} = k_{ap}^0 \alpha (1 - X) \quad (6.1)$$

Come ampiamente discusso nel paragrafo [2.7] la k_{ap}^0 è una costante cinetica a tutti gli effetti e quindi può essere modellata, con buona approssimazione, utilizzando l'equazione di Arrhenius:

$$k_{ap}^0 = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.2)$$

Dove A è il fattore pre esponenziale, E_a è l'energia di attivazione e R è la costante universale dei gas. I valori sperimentali per le k_{ap}^0 sono mostrati nella tabella [6.1]

Temp. (°C)	$k_{ap,MMA}^0$ (s ⁻¹)	$k_{ap,DIPPT}^0$ (s ⁻¹)	$k_{ap,DMPT}^0$ (s ⁻¹)	$k_{ap,DMA}^0$ (s ⁻¹)	$k_{ap,DEA}^0$ (s ⁻¹)
100	$3.19 \cdot 10^{-5}$	$7.47 \cdot 10^{-5}$	$3.39 \cdot 10^{-5}$	—	—
110	$7.91 \cdot 10^{-5}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$
120	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$2.47 \cdot 10^{-4}$	$2.14 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-4}$
130	$2.39 \cdot 10^{-4}$	$4.16 \cdot 10^{-4}$	$5.77 \cdot 10^{-4}$	$3.07 \cdot 10^{-4}$	$4.10 \cdot 10^{-4}$

Tab.6.1 Valori sperimentali delle k_{ap}^0 ricavati dalla calorimetria differenziale a scansione

L'equazione [6.2] può essere linearizzata tramite l'utilizzo dei logaritmi da cui si ottiene:

$$\ln k_{ap}^0 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6.3)$$

Diagrammando quindi $\ln k_{ap,exp}^0$ su $1/T$ si ottengono i punti di figura [6.1] che possono essere regrediti attraverso l'equazione di una retta.

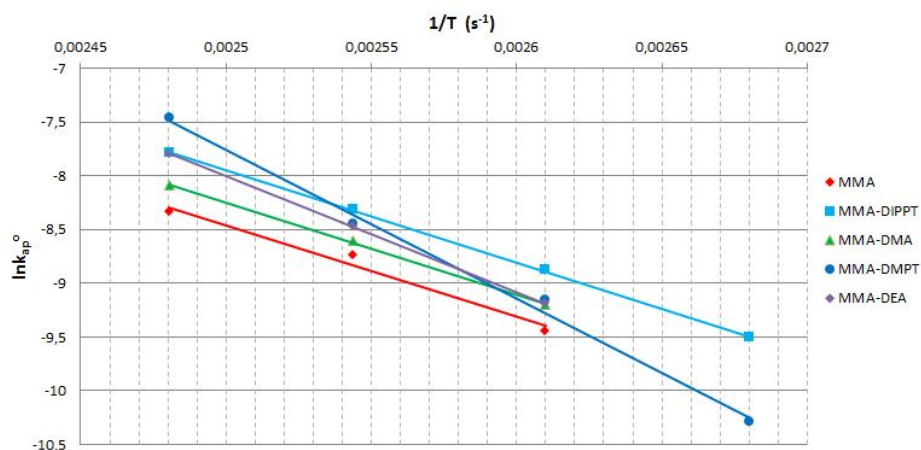


Fig.6.1 Regressione delle k_{ap}^0

Considerando l'equazione di una retta $y = mx + q$, il valore dell'intercetta permette di determinare il fattore pre esponenziale mentre il coefficiente angolare permette la determinazione dell'energia di attivazione tramite le equazioni [6.4] e [6.5].

$$A = e^q \quad (6.4)$$

$$E_a = -mR \quad (6.5)$$

I valori determinati sono presentati in tabella [6.2]

	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	σ^2
MMA puro	422523	71203	0.9791
MMA + DMPT	469530924357	115157	0.9939
MMA + DEA	159730727	89434	0.9999
MMA + DIPPT	798109	71606	0.9997
MMA + DMA	3782894	77526	0.9992

Tab.6.2 Valori sperimentali per il fattore pre esponenziale, energia di attivazione e il fattore di correlazione delle rette

Il valore di σ^2 rappresenta il coefficiente di determinazione, espresso come il quadrato del coefficiente di correlazione. Valori di questo coefficiente vicini a 1 indicano una buona regressione.

6.2 Modellazione dei tempi di induzione

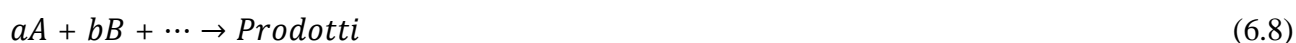
Un altro parametro da dover modellare è il tempo di induzione, cioè il tempo necessario per consumare tutto l'inibitore presente nel monomero e dopo il quale la reazione di polimerizzazione è libera di partire. Nelle tabelle [4.3-4.7] sono già stati presentati i tempi di induzione ricavati dalle analisi calorimetriche ad alte temperature, una modellazione permette di ricavare questi tempi anche a temperature più basse, temperature alle quali ad esempio avviene lo stoccaggio del monomero. Lo stoccaggio del monomero può essere anche di parecchi mesi per la modellazione è sufficiente considerare la reazione di consumo degli inibitori come una reazione del primo ordine:

$$\frac{dc}{dt} = -k_{ind}c \quad (6.6)$$

E determinare la costante cinetica k_{ind} a diverse temperature tramite l'equazione [6.7]:

$$k_{ind} = \frac{-\ln \frac{c}{c_0}}{t} \quad (6.7)$$

Nel caso in esame la concentrazione di inibitore presente inizialmente C_0 è di 100ppm, è possibile considerare che quando la concentrazione raggiunge 1ppm (conversione del 99%) la reazione sia libera di partire. Determinate le costanti cinetiche alle varie temperature è possibile procedere come nel paragrafo [6.1] per determinare i valori di A e di E_a . Una generica reazione di ordine "n" può essere scritta nella forma:



La velocità di reazione può quindi essere scritta, in maniera generica, come:

$$\frac{dc}{dt} = k[A]^a[B]^b = k \prod [C_i]^c \quad (6.9)$$

Integrando quindi l'equazione [6.9] è possibile ricavare il tempo di reazione per arrivare ad un determinato grado di avanzamento come:

$$t_\varepsilon = \frac{1}{k} \int \prod [C_i]^{c-1} d\varepsilon \quad (6.10)$$

E' possibile quindi definire:

$$I = \int \prod [C_i]^{c-1} d\varepsilon \quad (6.11)$$

Sostituendo l'equazione [6.11] nella [6.10] si ottiene:

$$k = \frac{I}{t_\varepsilon} \quad (6.12)$$

E utilizzando i logaritmi si ottiene l'espressione:

$$\ln(k) = \ln(I) - \ln(t_{\varepsilon}) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

(6.13)

A questo punto è possibile determinare il tempo di reazione come:

$$\ln(t_{\varepsilon}) = \ln\left(\frac{I}{A}\right) + \frac{E_a}{RT}$$

(6.14)

Diagrammando quindi il termine $\ln(t_{\varepsilon})$ contro $1/T$ otteniamo l'espressione di una retta che ci permette di determinare l'energia di attivazione (il coefficiente angolare) e il termine dell'intercetta $\ln(I/A)$. Questi passaggi permettono la determinazione dell'energia di attivazione indipendentemente dall'ordine di reazione o dalla complessità del meccanismo. Nella tabella [6.3] sono riportati i valori determinati sperimentalmente.

	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	σ^2
MMA puro	$1.524 \cdot 10^{15}$	121218	0.9993
MMA + DMPT	$1.451 \cdot 10^{14}$	125309	0.9922
MMA + DEA	$1.524 \cdot 10^{15}$	112356	0.9956
MMA + DIPPT	$1.564 \cdot 10^{13}$	108252	0.9980
MMA + DMA	$9.69 \cdot 10^{15}$	130451	0.9984

Tab.6.3 Valori sperimentali per il fattore pre esponenziale e di energia di attivazione

I valori determinati permettono una buona modellazione dei tempi di induzione come si vede dai valori di σ^2 . Utilizzando questa modellazione i tempi di induzione a 50°C (temperatura della camicia nel reattore coinvolto nell'incidente) risultano molto elevati e dell'ordine di 3-4 mesi, questi tempi sono confrontabili con quelli dichiarati dall'azienda per la stabilità del monomero. Questo risultato porta alla considerazione che la presenza dell'inibitore sia sufficiente a evitare lo sviluppo della reazione a queste temperature. Nel successivo paragrafo [6.5] si vedrà come affrontare tale problema.

6.3 Confronto dei dati sperimentali DSC con il modello

A questo punto è possibile effettuare un confronto tra i dati sperimentali ottenuti dalle prove DSC isoterme ed il modello a volumi liberi descritto nel paragrafo [5.6]. Per far questo è necessario risolvere l'equazione differenziale:

$$\frac{dX}{dt} = k_{ap}^0 \alpha (1 - X) \quad (6.15)$$

Il valore α , per come descritto, dipende dal valore della conversione. Data la forma piuttosto complessa dell'espressione con cui è descritto α risulta complesso risolverla per via analitica e si preferisce risolverla per via numerica utilizzando il semplice metodo di Eulero esplicito a passo fisso, con un Δt sufficientemente piccolo e pari a 1 secondo. La forma che ne risulta è:

$$\Delta X \simeq k_{ap}^0 \alpha (1 - X) \Delta t \quad (6.16)$$

O in modo equivalente:

$$X_{n+1} \simeq X_n + k_{ap}^0 \alpha(T, X_n) (1 - X_n) \Delta t \quad (6.17)$$

Una volta ottenuti i valori di conversione in funzione del tempo è possibile determinare il calore sviluppato nel tempo (potenza) come:

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H_r k_{ap}^0 \alpha (1 - X) \quad (6.18)$$

Nelle figure [6.2-6.6] è possibile notare il confronto tra i dati sperimentali ricavati dalla calorimetria isoterma e i valori determinati dal modello.

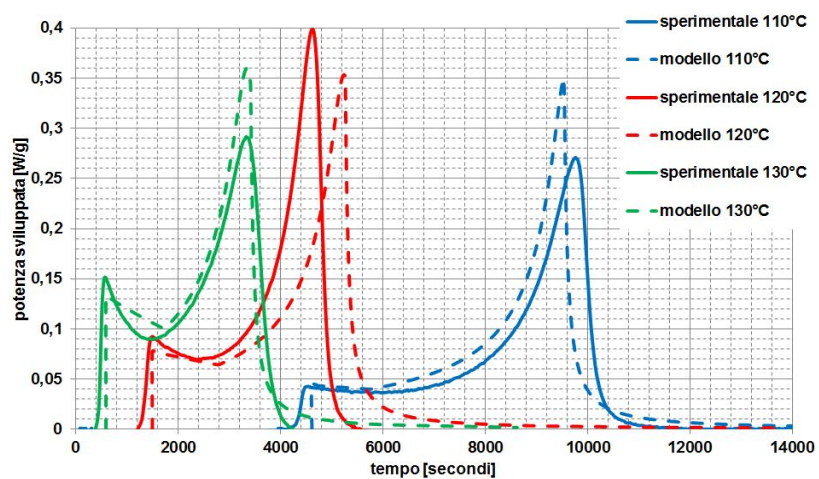


Fig. 6.2 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA senza acceleranti, calore sviluppato

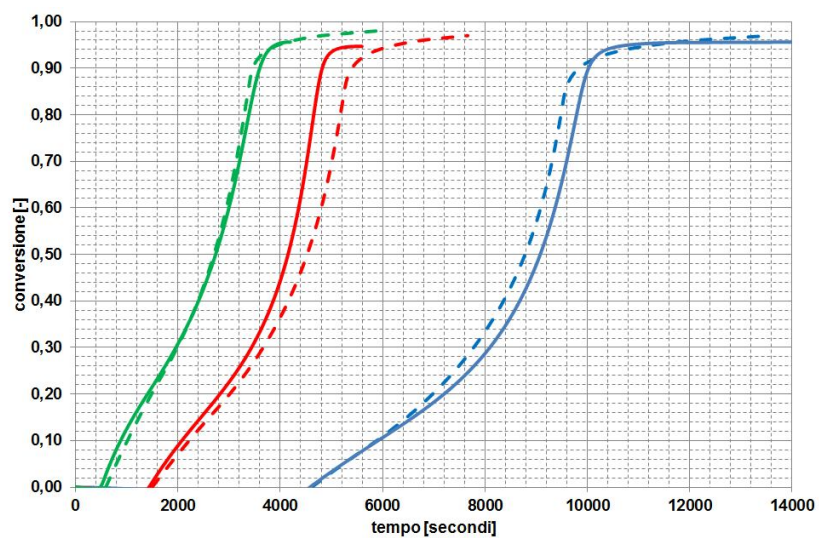


Fig. 6.3 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA senza acceleranti, conversione

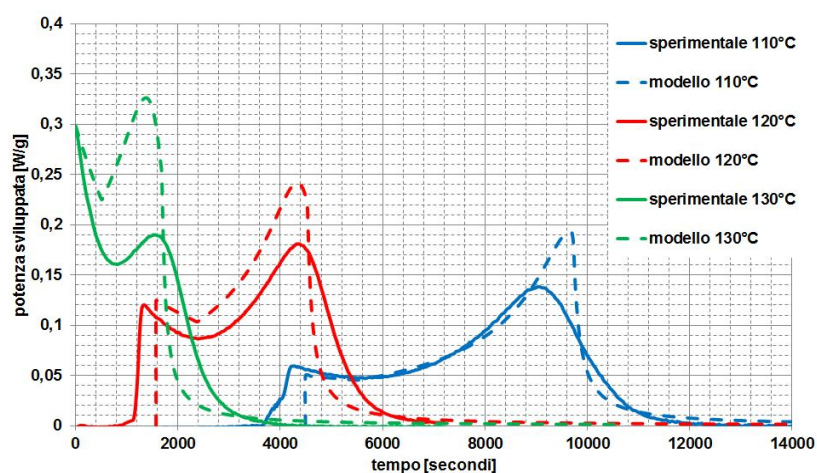


Fig. 6.4 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA con 0.75%DMPT, calore sviluppato

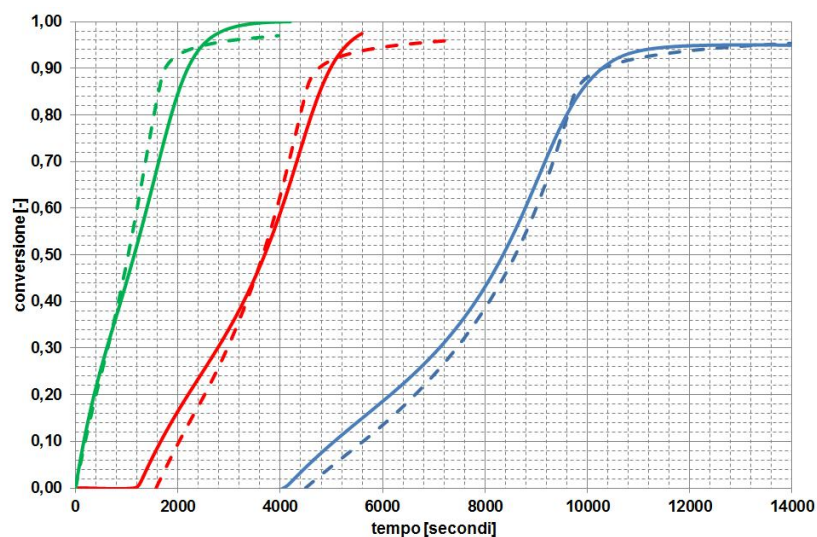


Fig. 6.5 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA con 0.75%DMPT, conversione

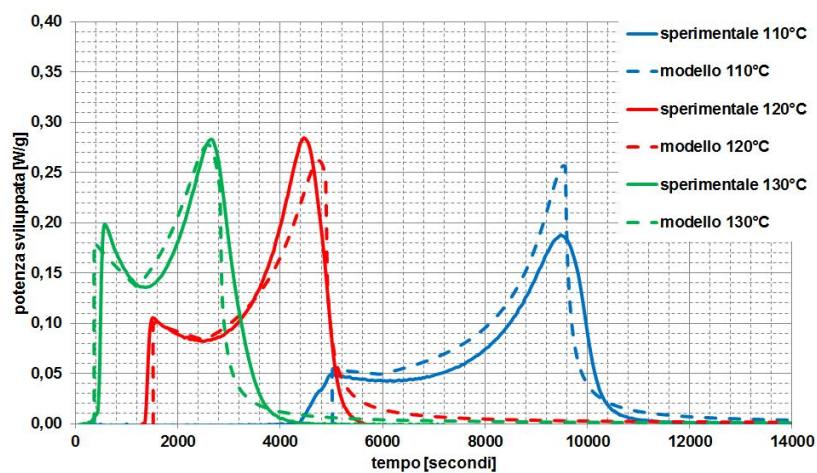


Fig. 6.6 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA con 0.75%DMA, calore sviluppato

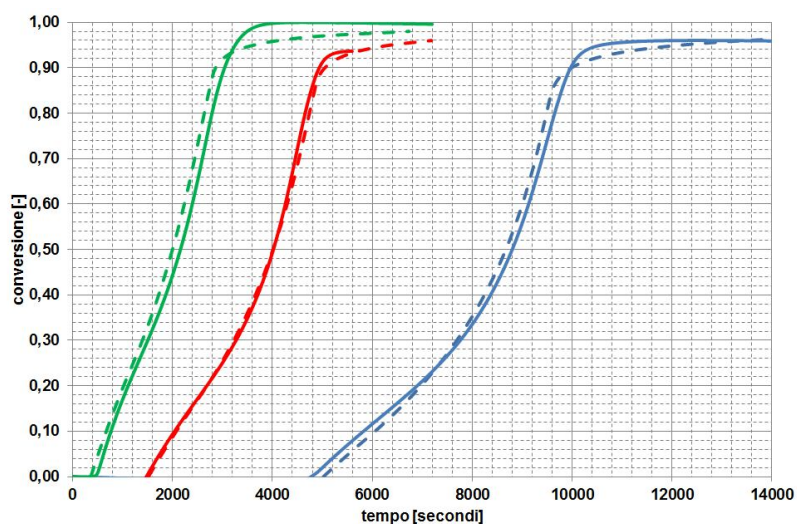


Fig. 6.7 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA con 0.75%DMA, conversione

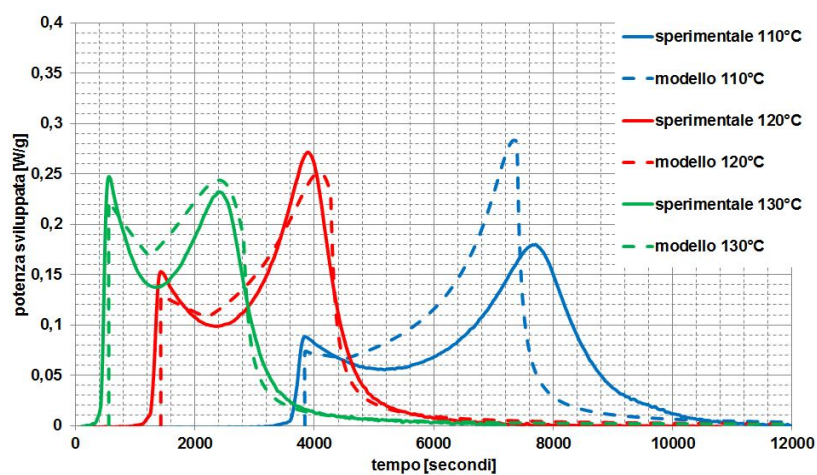


Fig. 6.8 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA con 1%DIPPT, calore sviluppato

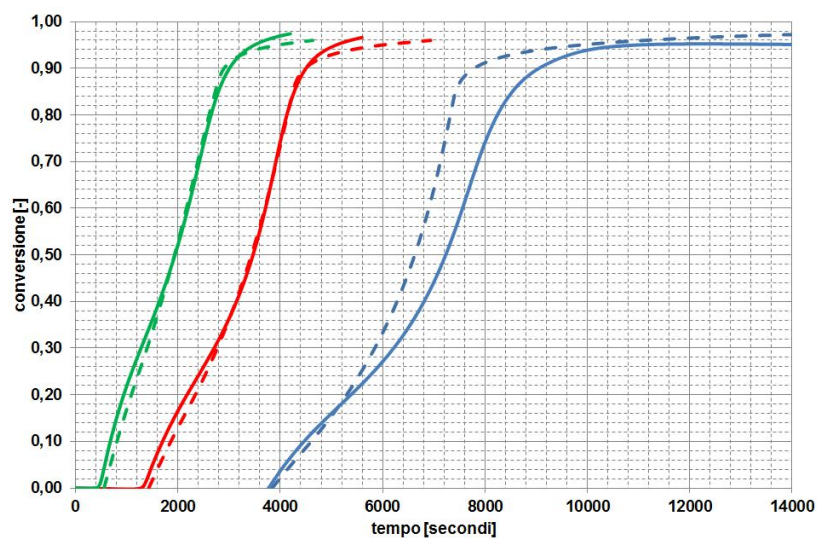


Fig. 6.9 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA con 1%DIPPT, conversione

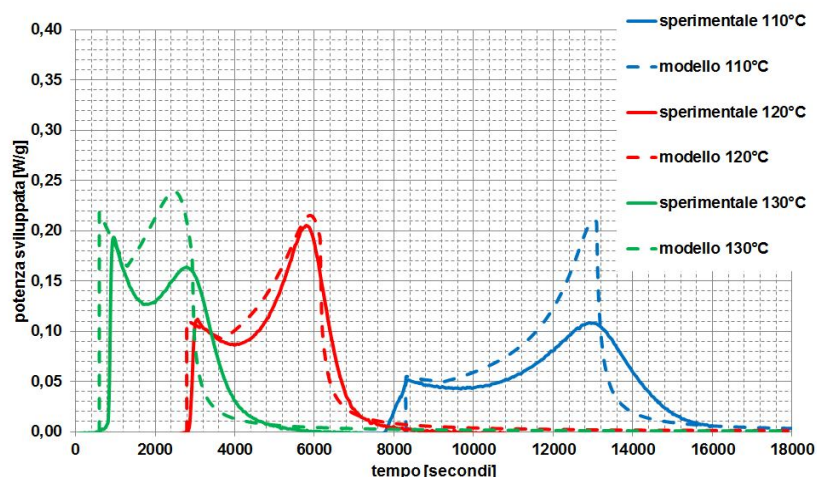


Fig. 6.10 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA con 0.75%DEA, calore sviluppato

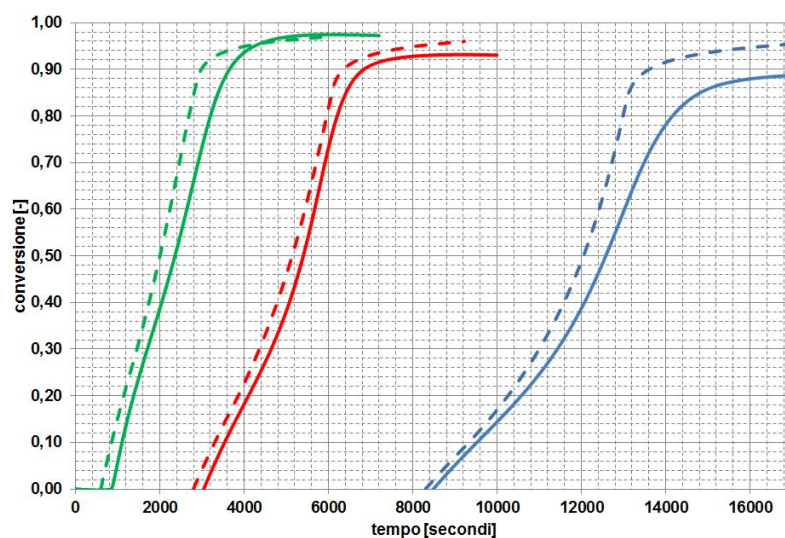


Fig. 6.11 confronto tra modello e dati sperimentali: MMA con 0.75%DEA, conversione

Dai confronti con i dati sperimentali è possibile vedere che il modello descrive in maniera accettabile il calore sviluppato dalla polimerizzazione anche in funzione della temperatura. Per alcuni acceleranti l'errore risulta maggiore rispetto ad altri ma il calore sviluppato è sempre sovrastimato e quindi ci si pone in condizioni di sicurezza. La sovrastima del calore diventa più rilevante all'abbassarsi della temperatura considerata, probabilmente per il fatto che il modello calcola la conversione finale sempre pari a 1.

6.4 Confronto dei dati sperimentali ARC con il modello

Come già scritto in precedenza un sistema reale in condizioni fuggitive si avvicina di più ad un sistema adiabatico che ad uno isoterma. Il modello ai volumi liberi sviluppato nel paragrafo [5.6] è stato sviluppato però considerando dati sperimentali in condizioni isoterme a temperature dai 100 ai 130°C. Il confronto con alcuni dati sperimentali presenti in letteratura⁽¹⁾⁽²⁾ tuttavia conferma la buona predittività del modello anche a temperature sostanzialmente più basse (60-80°C). Il confronto con i dati adiabatici può avvenire risolvendo l'equazione [6.15] nel modo già descritto ma utilizzando il profilo di temperature sperimentali determinate tramite la calorimetria adiabatica. I confronti effettuati sono presenti nelle figure [6.7-6.11].

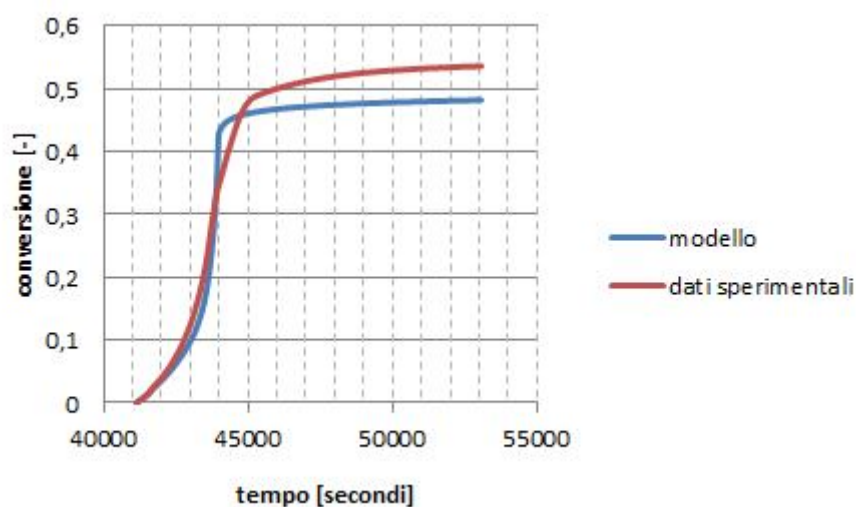


Fig. 6.12 confronto tra dati sperimentali e modello in regime adiabatico per MMA senza acceleranti

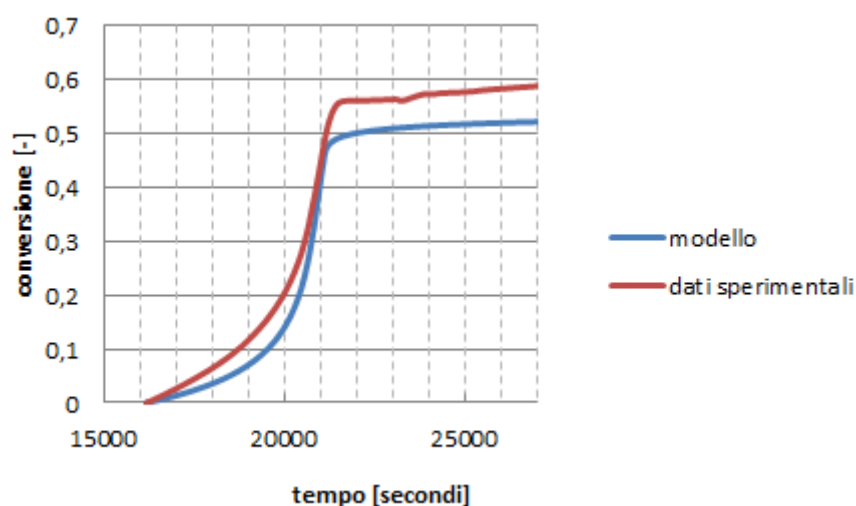


Fig. 6.13 confronto tra dati sperimentali e modello in regime adiabatico per MMA con 0.75% DMA

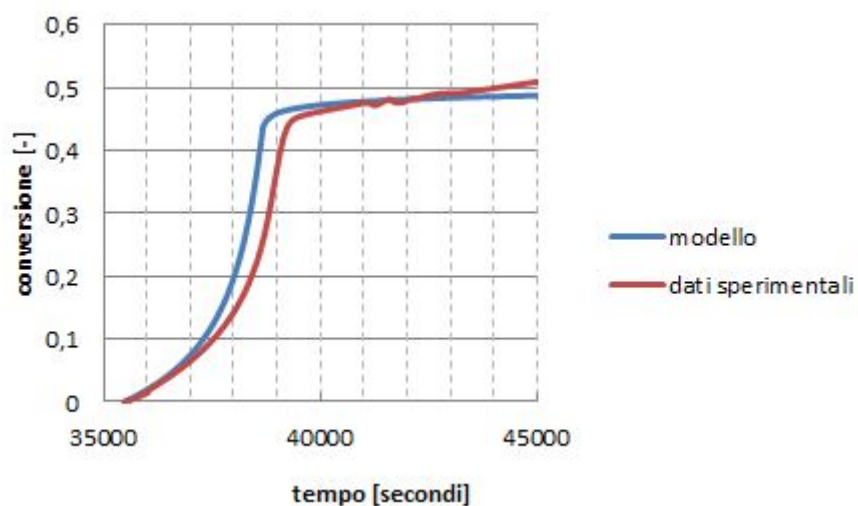


Fig.6.14 confronto tra dati sperimentali e modello in regime adiabatico per MMA con 1%DIPPT

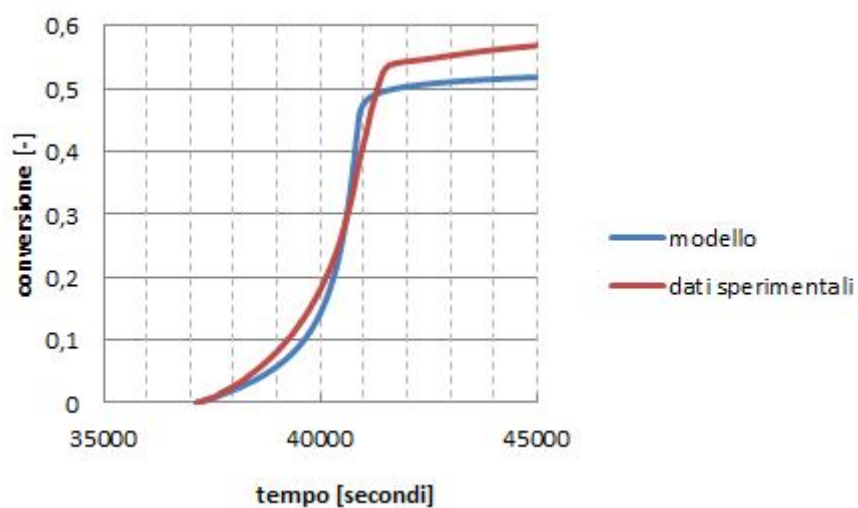


Fig.6.15 confronto tra dati sperimentali e modello in regime adiabatico per MMA con 0.75%DEA

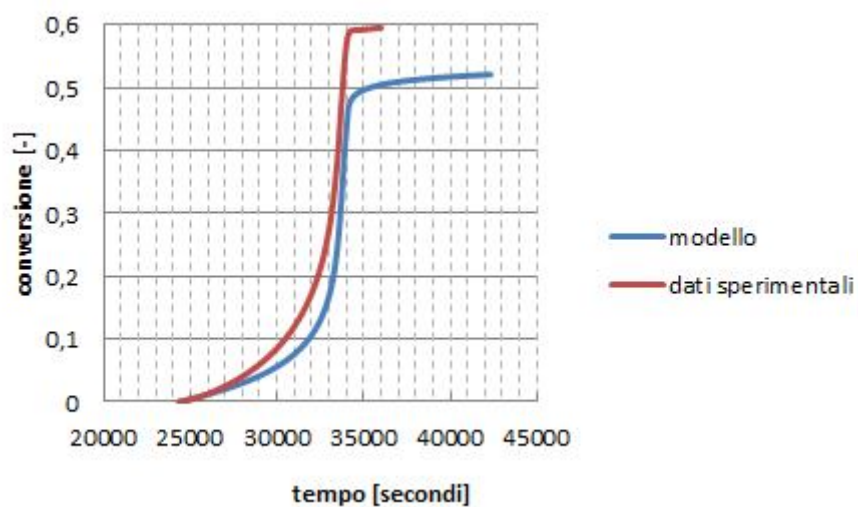


Fig.6.16 confronto tra dati sperimentali e modello in regime adiabatico per MMA con 0.75%DEA

Come si nota dalle immagini il modello è in grado di descrivere in maniera soddisfacente anche i profili adiabatici, questo è un ulteriore punto a favore del modello ai volumi liberi ed è possibile utilizzare questo modello nella simulazione del miscelatore coinvolto nell'incidente.

6.5 Modellazione del miscelatore T18

Come spiegato nel riepilogo dell'incidente il miscelatore T18 era un reattore cilindrico miscelato e mantenuto termostatoato tramite una camicia esterna riscaldata con acqua calda a circa 45-55°C, è perciò possibile determinare il profilo di temperatura che si instaura all'interno del reattore risolvendo il bilancio di energia [6.19]

$$\dot{Q}_{acc} = \dot{Q}_{chem} - \dot{Q}_{scamb} - \dot{Q}_{loss} + \dot{Q}_{ag} \quad (6.19)$$

Dove: \dot{Q}_{acc} è l'accumulo di calore, \dot{Q}_{chem} è il calore prodotto dalla reazione, \dot{Q}_{scamb} è il calore scambiato dalla camicia esterna, \dot{Q}_{loss} è il calore dissipato, \dot{Q}_{ag} è il calore generato per attrito dall'agitatore. In questo studio possiamo trascurare il termine \dot{Q}_{loss} e il termine \dot{Q}_{ag} , il primo perché poco rilevante, il secondo può in effetti diventare rilevante all'aumentare della viscosità del sistema reagente, aumento che diventa normalmente molto considerevole nel caso di una polimerizzazione in massa, ma per non complicare eccessivamente il modello si decide di non considerarlo. Con queste assunzioni il bilancio [6.19] diventa:

$$\phi m c_p \frac{dT}{dt} = m \frac{dX}{dt} \Delta H_r - UA(T - T_j) \quad (6.20)$$

Dove U è il coefficiente globale di scambio termico, A è la superficie di scambio termico, T è la temperatura all'interno del reattore, T_j è la temperatura del fluido in camicia. Le due equazioni differenziali da risolvere sono:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{m \frac{dX}{dt} \Delta H_r - UA(T - T_j)}{\phi m c_p} \quad (6.21)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_{ap}^0(T) \alpha(T, X) (1 - X) \quad (6.22)$$

Per risolvere le due equazioni [6.21] e [6.22] servono innanzitutto i dati relativi alle dimensioni del reattore, alla massa di reagente presente all'interno e al valore del coefficiente globale di scambio termico.

Questi dati sono visibili in tabella [6.4], altezza e diametro del reattore sono stati stimati dalle foto della perizia, il coefficiente globale di scambio termico da dati in letteratura ⁽³⁾ il resto dei dati è stato calcolato o determinato in letteratura.

Altezza	2 m
Diametro	1.8 m
Volume totale	5.08 m ³
Riempimento	60%
Volume riempito	3.05 m ³
Superficie di scambio	9.33 m ²
Coeff. globale scambio termico	(500-300) W K ⁻¹ m ²

Tab.6.4 Dati relativi al reattore T18

In questo studio verrà considerato un coefficiente globale di scambio termico costante lungo tutto il corso della reazione. Questa assunzione è molto forte e fondamentalmente errata dato che, come si è visto in figura [2.12], il coefficiente diminuisce di alcuni ordini di grandezza durante una polimerizzazione in massa. Se una qualche forma di reazione fuggitiva dovesse però instaurarsi anche con un coefficiente costante, molto più alto sarebbe il rischio in un caso reale con coefficiente non costante. Tuttavia i valori di U assunti sono confrontabili con quelli del sistema iniziale per cui possono essere predittivi per stabilire il tempo di inizio della reazione. Altri dati necessari sono le caratteristiche chimico-fisiche del reagente e del materiale di cui è composto il reattore presenti nella tabella [6.5] e determinati dalla letteratura⁽³⁾

$C_{p,MMA}$	2050 J Kg ⁻¹ K ⁻¹
C_{pm}	477 J Kg ⁻¹ K ⁻¹
Massa reattore	1000 Kg
ϕ	1.083
ΔH polimerizzazione	543350 J Kg ⁻¹

Tab.6.5 Dati relativi al reattore T18

A questo punto è possibile risolvere le equazioni [6.14] e [6.15] nello stesso modo presentato nel paragrafo [6.3]. I risultati del modello potranno dare informazioni in merito a quali condizioni possono essere pericolose nella gestione del miscelatore. Considerati i tempi di induzione molto lunghi determinati nel paragrafo [6.2] le ipotesi riguardo l'incidente sono essenzialmente due:

1. La temperatura nel reattore era più elevata di 50°C, provocando quindi un consumo rapido dell'inibitore.
2. La formulazione dell'intermedio era errata e non era presente l'adeguata quantità di inibitore nel sistema.

E inoltre c'è da considerare che rispetto ai dati sperimentali ricavati dalla calorimetria, nel reattore era presente il 30% di polimetilmetacrilato che causa un aumento della viscosità e un abbassamento del coefficiente di scambio termico del sistema. Per questo potevano essere presenti tracce di Impurezze che possono interferire in maniera incognita con la reazione. Le simulazioni condotte quindi cercheranno di capire il comportamento del sistema considerando le prime due ipotesi e imponendo una conversione di partenza del 30%. Non avendo a disposizione tuttavia dati sulla variazione reale del coefficiente globale di scambio termico durante la reazione si assumerà che questo sia costante nel tempo e pari ad un 70% del suo valore di progetto.

6.5.1 Risultati della simulazione

La prima simulazione, includendo i tempi di induzione, viene svolta per considerare a quali temperature si ha sviluppo di reazione in tempi paragonabili con quelli in cui si è verificato l'incidente, ovvero determinare la temperatura critica della camicia. Per temperature di 80-90°C i tempi di induzione sono di circa 10-24 ore (un tempo paragonabile con quello indicato dalla perizia preliminare). Per temperature inferiori, ad esempio 70°C, i tempi di induzione diventano di circa 5 giorni, piuttosto alti se si considera che lo stoccaggio nel miscelatore T18 difficilmente superava le 24 ore. Si è scelto quindi di simulare il sistema per temperature di 80-90°C. Questo risultato sulla temperatura della camicia non può essere escluso come causa di incidente dal momento che il monitoraggio del miscelatore prevedeva la sola lettura della temperatura in uscita dalla camicia che comunque non veniva registrata, per cui non ne è rimasta traccia. In figura [6.14] è visibile il profilo di temperatura per l'MMA senza acceleranti: a 80°C si ha sviluppo di reazione in tempi di circa 45 ore mentre a 90°C i tempi sono di circa 15 ore, confrontabili con i tempi dell'incidente. Nelle figure successive si vedono i profili per sistemi con acceleranti DMPT, DEA e DMA. In linea generale i tempi sono paragonabili con quelli senza acceleranti, i picchi di temperatura sono invece leggermente inferiori. Questo potrebbe essere imputabile alla capacità degli acceleranti di iniziare un maggior numero di catene perciò più corte e quindi di generare un sistema meno viscoso. Questa osservazione sarebbe in linea con il dato di conversione finale che è maggiore in presenza di acceleranti. Il fatto che il valore assoluto dei picchi di temperatura in presenza di acceleranti sia inferiore può essere dovuto al diverso regime in cui si sviluppa il processo di polimerizzazione, cinetico o diffusivo: in linea con i valori di alfa, gli acceleranti estendono il regime cinetico (vedi grafici capitolo 4).

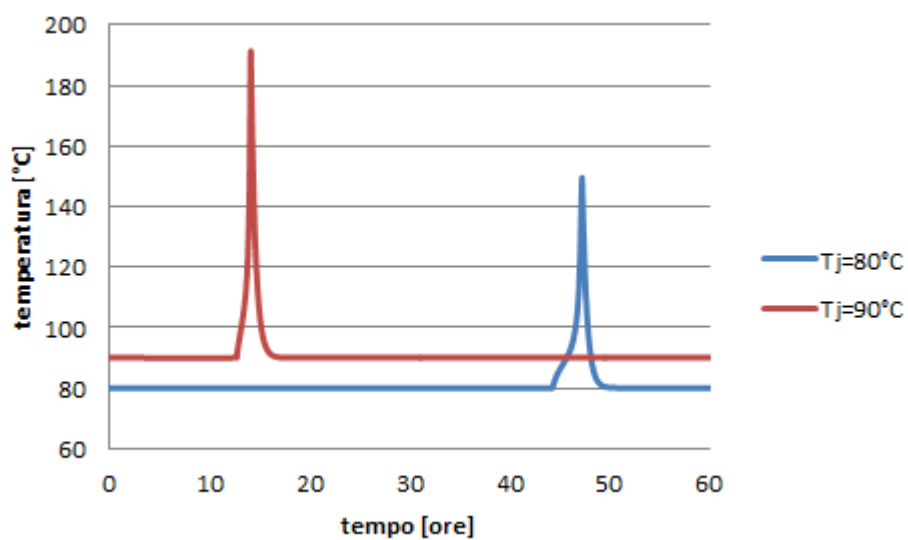


Fig.6.17 Andamento della temperatura per MMA senza acceleranti

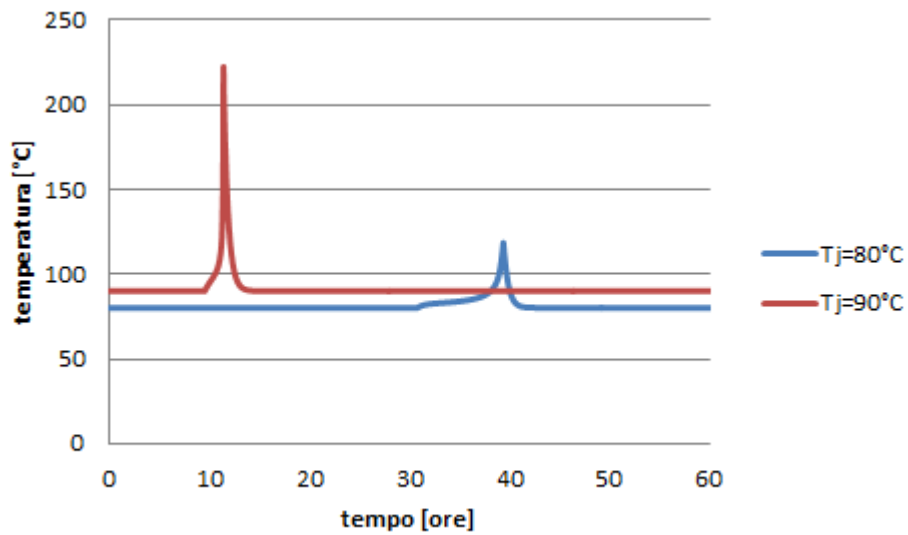


Fig.6.18 Andamento della temperatura per MMA con 0.75% di DMPT

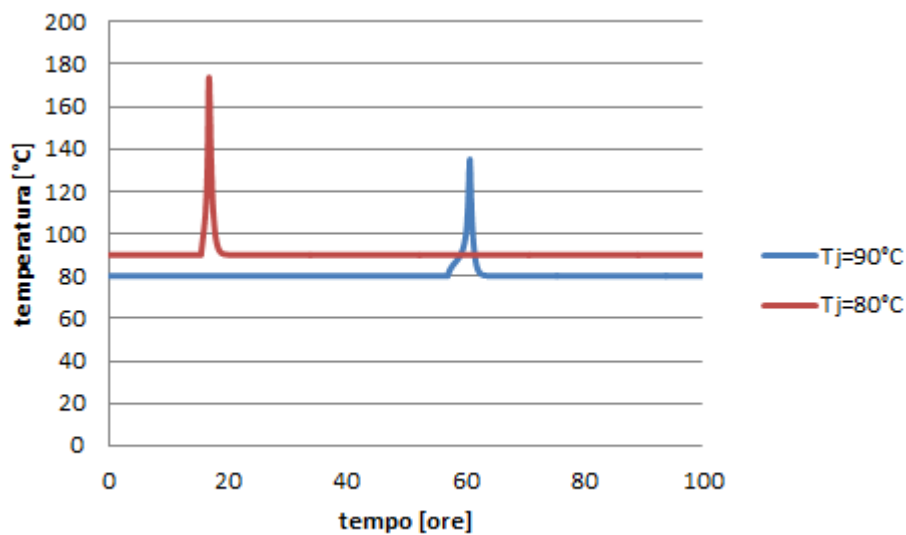


Fig.6.19 Andamento della temperatura per MMA con 0.75% di DEA

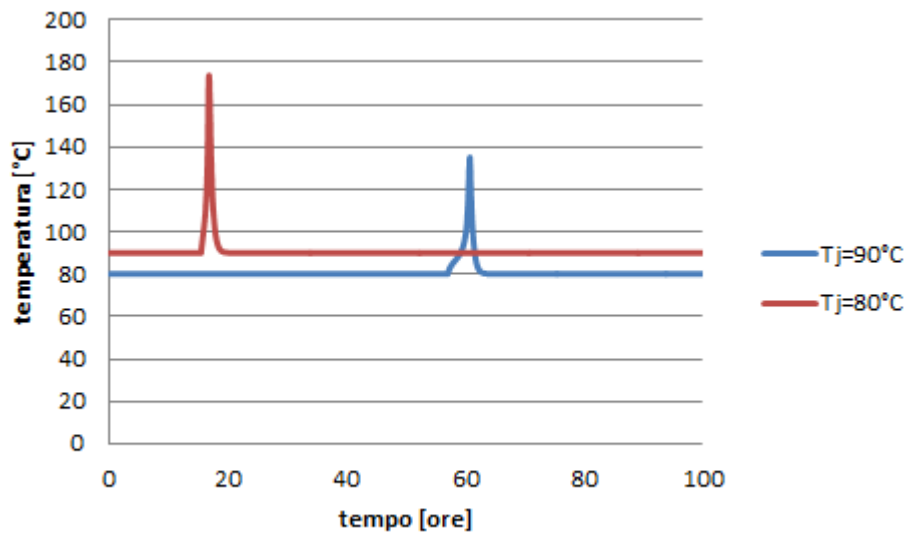


Fig.6.20 Andamento della temperatura per MMA con 0.75% di DMA

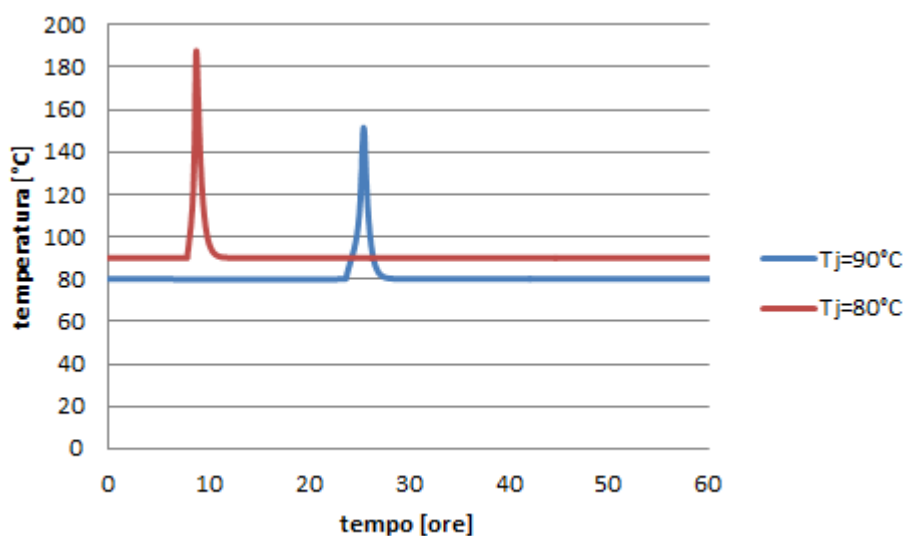


Fig.6.21 Andamento della temperatura per MMA con 1% di DIPPT

Come si nota dalla figura [6.21] i tempi di sviluppo della reazione per il DIPPT sono piuttosto inferiori rispetto agli altri campioni, pari a circa 10 ore a 90°C e 25 ore a 80°C. I picchi di temperatura che si sviluppano sono inoltre superiori agli altri sistemi con acceleranti (il valore finale di conversione calcolato dai dati adiabatici al capitolo 4 è infatti il più alto). Il sistema con DIPPT risulta quindi il più pericoloso dal punto di vista della reattività. Il risultato è piuttosto significativo dato che il DIPPT era l'accelerante presente nel miscelatore al momento dell'incidente.

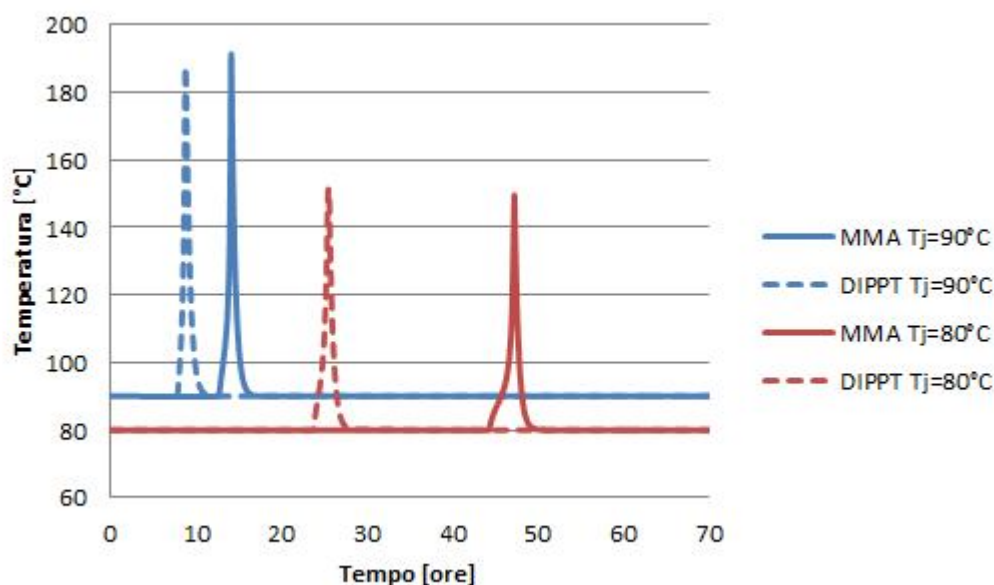


Fig.6.22 Confronto tra profilo di MMA senza acceleranti e MMA+DIPPT

Il confronto in figura [6.14] mostra l'effetto dell'accelerante DIPPT rispetto all'MMA senza accelerante. La presenza dell'accelerante comporta un anticipo notevole del picco di temperatura.

La seconda simulazione viene fatta considerando l'ipotesi di assenza di inibitore all'interno del reattore, nelle temperature standard a cui era mantenuta la camicia (50°C). Questa simulazione viene condotta per avere informazioni sul comportamento del sistema in caso di accidentale mancanza dell'inibitore.

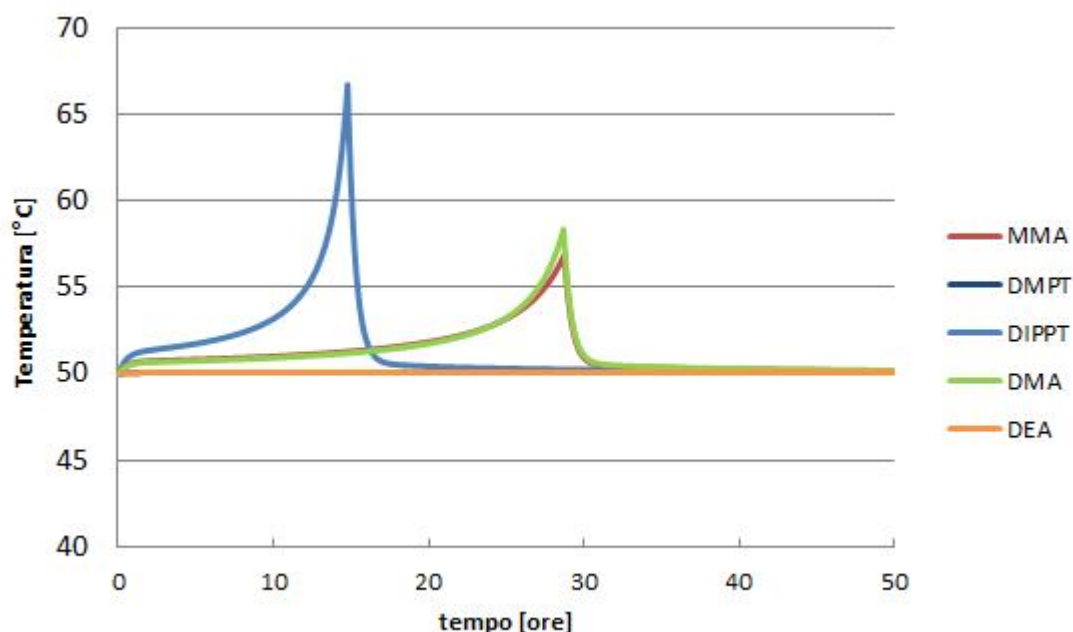


Fig. 6.23 Confronto tra profilo di MMA senza acceleranti e MMA+acceleranti

La figura [6.23] mostra la effettiva possibilità di sviluppo della reazione anche a 50°C, in particolare la presenza dell'accelerante DIPPT comporta un netto anticipo sugli altri sistemi. Il tempo a cui si raggiunge il picco massimo di temperatura è di circa 10-12 ore, comparabile con i tempi in cui è avvenuto l'incidente. Si fa notare che in alcuni sistemi (DMPT e DEA) l'incremento di temperatura è quasi impercettibile a causa della bassa velocità di reazione ed è praticamente possibile considerare che in questi sistemi la reazione non si sviluppi. Anche questo risultato è piuttosto significativo e conferma la maggiore reattività del sistema MMA con accelerante DIPPT.

Nomenclatura

Φ = fattore di correzione (-)

m = massa di reagente (Kg)

c_p = calore specifico del reagente ($\text{J Kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)

ΔH_r = calore di reazione a conversione totale (J Kg^{-1})

U = coefficiente globale di scambio termico ($\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$)

A = superficie di scambio termico (m^2)

T = temperatura del reattore ($^{\circ}\text{C}, \text{K}$)

T_j = temperatura del fluido in camicia ($^{\circ}\text{C}, \text{K}$)

C_0 = concentrazione iniziale di inibitore (ppm)

E_a = energia di attivazione (J mol^{-1})

R = costante universale dei gas ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

A = parametro pre esponenziale di Arrhenius (s^{-1})

Bibliografia

1. G. Maschio, C. Scali, “*Analysis of the molecular weight distribution in free radical polymerization: Modelling of the MWD from the analysis of experimental GPC curves*”, Macromol. Chem. Phys., **200**, p.1708-1721, (1999).
2. J.A. Feliu, C. Sottile, C. Bassani, J. Ligthart, G. Maschio, “*Thermal characterization of the polymerization of methyl methacrylate*”, Chem. Eng. Sci., **51**, p. 2793-2798, (1996).
3. R. H. Perry, D. W. Green, Perry’s Chemical Engineers’ Handbook 6th edition.
4. P. Cardillo, *Incidenti in ambiente chimico, guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*, Stazione sperimentale per i combustibili, San Donato Milanese, (1998).

Conclusioni

Questo lavoro si proponeva di indagare le possibili cause di un incidente avvenuto in Inghilterra in uno stabilimento dove si producevano resine a base di metilmetacrilato. Dall'indagine preliminare è emerso che proprio da uno dei miscelatori contenenti metilmetacrilato è vaporizzata parte della sostanza che successivamente si è incendiata.

Obiettivo dello studio era determinare se le condizioni di lavoro attuate potessero causare l'innesco di una reazione fuggitiva e quindi un innalzamento di temperatura all'interno del miscelatore.

Si è quindi studiata la cinetica di polimerizzazione in massa del metilmetacrilato con iniziazione termica e con la presenza di sostanze acceleranti, sostanze in grado di far avvenire la reazione anche a temperatura ambiente previa aggiunta degli iniziatori chimici. Questione fondamentale dello studio è l'effetto gel, effetto che si verifica nelle polimerizzazioni e che causa un brusco aumento della velocità di reazione a causa dell'aumento della viscosità del sistema e quindi dalla temperatura.

Si sono utilizzati dati ricavati da tecniche calorimetriche isoterme tramite calorimetria differenziale a scansione e da calorimetria adiabatica per ottenere informazioni riguardo la cinetica di polimerizzazione di cinque campioni differenti, in particolare MMA puro ed MMA con quattro tipi differenti di accelerante.

Si è quindi ricercato un modello matematico in grado di descrivere l'effetto gel e quindi poter simulare il comportamento termico del miscelatore coinvolto nell'incidente. Il modello scelto per lo studio è denominato modello ai volumi liberi, ed è risultato avere una buona affidabilità, semplicità di implementazione e flessibilità sia per la descrizione di fenomeni isotermi che adiabatici.

Sebbene molteplici siano gli studi condotti per la polimerizzazione del metilmetacrilato, pochi sono stati condotti nelle condizioni di questo studio soprattutto per quanto riguarda la presenza degli acceleranti. Difficoltà quindi si sono incontrate nella ricerca di un modello adeguato per la descrizione dell'effetto gel. In più i dati a disposizione dalla calorimetria coprivano un intervallo limitato di temperature, imponendo un limite al funzionamento del modello.

Lo studio ha portato alla luce la pericolosità della polimerizzazione del metilmetacrilato ad alte temperature anche in assenza di iniziatori chimici, ed ha confermato l'effetto degli acceleranti durante tutte le fasi di reazione, non solo quindi nel velocizzare la decomposizione degli iniziatori. In particolare si è visto dalle tecniche calorimetriche che gli acceleranti sono in grado di anticipare la reazione, di renderla possibile anche a temperature più basse e di aumentare la conversione finale raggiunta dalla reazione sia in condizioni adiabatiche che in condizioni isoterme. Si è visto tuttavia

che la presenza degli inibitori comporta alti tempi di stabilità del monomero anche alle temperature a cui era mantenuto il sistema (50°C). Le ipotesi formulate sull'incidente sono state quindi essenzialmente due: temperature più elevate nel sistema che hanno causato un consumo accelerato dell'inibitore o assenza dell'inibitore dal sistema. Sono state effettuate quindi due simulazioni del reattore, una con temperature più elevate (80 e 90°C) e una con assenza di inibitore a 50°C. Entrambe le simulazioni hanno confermato la maggior pericolosità del sistema con accelerante DIPPT, con uno sviluppo della reazione in tempi comparabili con quelli registrati nella perizia.

Le due ipotesi sull'incidente possono quindi essere ritenute plausibili, la mancanza di misure di sicurezza, inoltre, ha contribuito a rendere impossibile qualunque azione di mitigazione del fenomeno. Questo studio ha inoltre messo in luce la pericolosità dell'uso degli acceleranti in fase di stoccaggio anche in assenza di iniziatori chimici.

Uno sviluppo futuro dello studio potrebbe prendere in considerazione l'utilizzo di un modello più preciso per la descrizione dell'effetto gel, una comprensione più approfondita del meccanismo di iniziazione termica e del meccanismo di reazione degli acceleranti.

Appendice A

Espressioni utilizzate per il modello ai volumi liberi

$$v_f = v_{f,m}\Phi_m + v_{f,p}\Phi_p$$

$$v_{f,m} = 0.025 + \alpha_p(T - T_{gp})$$

$$v_{f,p} = 0.025 + \alpha_m(T - T_{gm})$$

$$T_{gp} = 387^\circ K \quad T_{gm} = 167^\circ K \quad \alpha_p = 0.00048 \quad \alpha_m = 0.001$$

$$\Phi_m = \frac{1 - X}{1 + \varepsilon X}$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \quad \text{per} \quad v_f \leq v_{f,cr}$$

$$g_t = e^{[A(T)(v_f - v_{f,cr})]}$$

$$g_t = 1 \quad \text{per} \quad v_f > v_{f,cr}$$

$$v_{f,cr} = 0.2709 - 0.0004T$$

$$A(T) = -0.4142T + 95.198 \quad \text{per MMA puro}$$

$$A(T) = -0.7017T + 117.48 \quad \text{per MMA con acceleranti}$$

$$g_p = C e^{(Dv_f)} \quad \text{per} \quad v_f \leq v'_{f,cr}$$

$$g_p = 1 \quad \text{per} \quad v_f > v'_{f,cr}$$

$$C = 0.000853 \quad D = 101.3807$$

$$v'_{f,cr} = 0.0697$$

$$k_{app}^0 = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Appendice B

Trasformata in sigmaplot® 8.0

Trasformata per la normalizzazione dei tempi a 1 secondo

```
'          ***** Input Variables *****
cx=1          'x data column number
cy=2          'y data column number
xbegin=0,0    'first x value for interpolation
xend=8221,2000 'last x value for interpolation
xstep=1,0     'x interval for interpolation

'          ***** PROGRAM *****
cr4=cr+4      'column for "a" spline coefficients
cr5=cr+5      'column for "b" spline coefficients
cr6=cr+6      'column for "c" spline coefficients
cr7=cr+7      'column for "d" spline coefficients
cr8=cr+8      'working column
n=size(col(cx))
cell(cr8;1)=cx
cell(cr8;2)=cy
cell(cr8;3)=cr
cell(cr8;4)=xbegin
cell(cr8;5)=xend
cell(cr8;6)=xstep

'compute S for n-2 rows
nm1=n-1
nm2=n-2
cell(cr8;7)=cell(cx;2)-cell(cx;1)          'dx1
cell(cr8;8)=(cell(cy;2)-cell(cy;1))/
/cell(cr8;7)*6                             'dy1
for i=1 to nm2 do
    dx2=cell(cx;i+2)-cell(cx;i+1)          'dx2
    dy2=(cell(cy;i+2)-cell(cy;i+1))/dx2*6   'dy2
    cell(cr4;i)=cell(cr8;7)                 'dx1
    cell(cr5;i)=2*(cell(cr8;7)+dx2)         '2(dx1+dx2)
    cell(cr6;i)=dx2                        'dx2
    cell(cr7;i)=dy2-cell(cr8;8)             'dy2-dy1
    cell(cr8;7)=dx2                        'dx1=dx2
    cell(cr8;8)=dy2                        'dy1=dy2
end for

'adjust first and last rows for end condition
dx11=cell(cx;2)-cell(cx;1)
dx1n=cell(cx;n)-cell(cx;nm1)
if iend=2 then
    cell(cr5;1)=cell(cr5;1)+dx11
    cell(cr5;nm2)=cell(cr5;nm2)+dx1n
else if iend = 3 then
    dx12=cell(cx;3)-cell(cx;2)
    cell(cr5;1)=(dx11+dx12)*(dx11+2*dx12)/dx12
    cell(cr6;1)=(dx12*dx12-dx11*dx11)/dx12
    dx2n=cell(cx;nm1)-cell(cx;nm2)
```

```

    cell(cr4;nm2)=(dx2n*dx2n-dx1n*dx1n)/dx2n
    cell(cr5;nm2)=(dx1n+dx2n)*(dx1n+2*dx2n)/dx2n
end if
end if

'solve the tridiagonal system
'first reduce
for j = 2 to nm2 do
    jml=j-1
    cell(cr4;j)=cell(cr4;j)/cell(cr5;jml)
    cell(cr5;j)=cell(cr5;j)-cell(cr4;j)*cell(cr6;jml)
    cell(cr7;j)=cell(cr7;j)-cell(cr4;j)*cell(cr7;jml)
end for

' next back substitute
cell(cr7;nm1)=cell(cr7;nm2)/cell(cr5;nm2)
for k =nm2-1 to 1 step -1 do
    cell(cr7;k+1)=(cell(cr7;k)-cell(cr6;k)*
        cell(cr7;k+2))/cell(cr5;k)
end for

' specify the end conditions

if iend = 1 then                                'linear ends
    cell(cr7;1)=0,0
    cell(cr7;n)=0,0
else if iend = 2 then                            'quadratic ends
    cell(cr7;1)=cell(cr7;2)
    cell(cr7;n)=cell(cr7;nm1)
else if iend = 3 then                            'cubic ends
    cell(cr7;1)=((dx11+dx12)*cell(cr7;2)-
        dx11*cell(cr7;3))/dx12
    cell(cr7;n)=((dx2n+dx1n)*cell(cr7;nm1)-
        dx1n*cell(cr7;nm2))/dx2n
end if
end if
end if

' compute coefficients of cubic polynomial
for m = 1 to nm1 do
    mpl=m+1
    h=cell(cx;mpl)-cell(cx;m)
    cell(cr4;m)=(cell(cr7;mpl)-cell(cr7;m))/
        (6*h)                                'a(i)
    cell(cr5;m)=cell(cr7;m)/2                'b(i)
    cell(cr6;m)=((cell(cy;mpl)-cell(cy;m))/h)-
        ((2*h*cell(cr7;m)+h*cell(cr7;mpl))/6) 'c(i)
end for

```

Appendice C

Listato del codice in “basic” per risoluzione del bilancio termico

Modulo 1: Ciclo d’integrazione

Option Explicit

```
Dim ooo, G, tprev, tstep, Tempprev, Tempstep, mGRP, CpGRP, H, Awet, U, Text,
rol, txremp, X, Xini, t, dt, Temp, Tempini, wvent, R, cpl, m, i, V0, vl, j, D,
tend, Phi, CpSS, mSSDewar, m112m3, m40m3, mHDPE, CpGlass, CpHDPE, mGlassDewar,
vfp, vfm, kap0, alfap, alfam, Tgp, Tgm, eps, vm, vp, rom, rop, vf, A, vfcr, gt,
vfcr1, gp, alfa, qr, dXdt1, m5m3 As Double
```

Sub progprin()

```
'*****
      Eliminazione dati ciclo precedente
'*****
Sheets("Data").Select
    Range("A2:AG2").Select
    Range(Selection, Selection.End(xlDown)).Select
    Selection.ClearContents

Sheets("All").Select
    Range("B3:L3").Select
    Range(Selection, Selection.End(xlDown)).Select
    Selection.ClearContents

'*****
      'Dati e costanti
'*****
cpl = 2050          'Heat capacity (J.kg-1.K-1)
rol = 936           'Density (kg.m-3)

CpSS = 477          'SS Heat capacity (J.kg-1.K-1)
rol = 914           'Density (kg.m-3)
vl = 1 / rol        'Specific volume (m3/kg)
m5m3 = 1000         'Tank mass (kg)

dt = 100            'passo temporale (s)
tend = 300000       'fine tempo (s)
Xini = 0.00001

'**** dati per modello volumi liberi****
alfap = 0.00048
alfam = 0.001
Tgp = 387
Tgm = 167
rop = 1170 'densità polimero
vfcr = 0.2 'volume libero critico
vfcr1 = 0.0697 'volume libero critico primo
Tempini = Sheets("Input").Cells(4, 2) + 273
```

```

Text = Sheets("Input").Cells(6, 2) + 273

'****Altro****
R = 8.314          'costante universale dei gas (J.mol-1.K-1)

tstep = 0.5
Tempstep = 0.5

txremp = 0.6      'Livello riempimento (-)

'*****
'      Reattore perfettamente miscelato
'*****
H = 2#            'Altezza (m)
G = 1.8 / 2#      'Geometric factor: Diameter = G * Height (D=xH)
V0 = 3.14 * G ^ 2 * H ^ 3 / 4      'Volume reattore (m3)
Awet = 3.14 * G * H ^ 2 * (txremp + G / 4) 'Superficie bagnata/di scambio (m2)
U = 500 'Coefficiente globale di scambio (W/m2/K)
m = V0 * txremp * rol 'massa reagente (kg)
Phi = (m * cpl + m5m3 * CpSS) / (m * cpl) 'fattore correttivo adiabaticità

'*****
'      inizializzazione ciclo a t=0
'*****

Temp = Tempini    'Temperatura iniziale (K)
X = Xini          'Conversione iniziale (-)

i = 1             'compteur (-)
Sheets("Data").Cells(2, 1) = 0
Sheets("Data").Cells(2, 2) = Xini
Sheets("Data").Cells(2, 3) = Tempini - 273
Sheets("All").Cells(3, 2) = V0
Sheets("All").Cells(4, 2) = Awet
Sheets("All").Cells(5, 2) = m
Sheets("All").Cells(6, 2) = U
Sheets("All").Cells(7, 2) = U * Awet / (m * Phi)
Sheets("All").Cells(8, 2) = Phi
Sheets("All").Cells(9, 2) = alfap
Sheets("All").Cells(10, 2) = alfam
Sheets("All").Cells(11, 2) = Tgp
Sheets("All").Cells(12, 2) = Tgm
Sheets("All").Cells(13, 2) = rom
Sheets("All").Cells(14, 2) = rop
Sheets("All").Cells(15, 2) = vfcr

ooo = 0
tprev = 0
Tempprev = Tempini

For t = 0 To tend Step dt

If Abs(Temp - Tempprev) > Tempstep Then
ooo = 1
Else
End If

If Abs(t - tprev) > tstep Then
ooo = 1
Else
End If

If ooo = 1 Then
Sheets("Data").Cells(i + 2, 1) = t

```

```

Sheets("Data").Cells(i + 2, 2) = X
Sheets("Data").Cells(i + 2, 3) = Temp - 273
Sheets("Data").Cells(i + 2, 6) = vm 'frazione volumetrica monomero
Sheets("Data").Cells(i + 2, 7) = vp 'frazione volumetrica polimero
Sheets("Data").Cells(i + 2, 8) = vf 'volume libero
Sheets("Data").Cells(i + 2, 9) = A 'parametro esponenziale gt
Sheets("Data").Cells(i + 2, 10) = gt
Sheets("Data").Cells(i + 2, 11) = gp
Sheets("Data").Cells(i + 2, 12) = alfa
Sheets("Data").Cells(i + 2, 13) = dXdt1
Sheets("Data").Cells(i + 2, 14) = rom 'densità monomero

i = i + 1

ooo = 0
tprev = t
Tempprev = Temp
Else
End If

'*****
'          Ciclo d'integrazione
'*****
Temp = Temp + dTdt(m, qr, U, Awet, Temp, Text, cpl, Phi) * dt 'Temperatura (K)
X = X + dXdt(alfa, kap0, X) * dt 'Conversione (-)
kap0 = fkap0(Temp)
rom = from(Temp)
eps = feps(rom, rop)
vm = fvm(X, eps)
vp = fvp(vm)
vfm = fvm(Temp)
vfp = fvp(Temp)
vf = fvf(vm, vp, vfm, vfp)
A = fA(Temp)
vfcr = fvfcr(Text)
gt = fgt(vf, vfcr, A)
gp = fgp(vf, vfcr1)
alfa = falfa(gt, gp)
dXdt1 = dXdt(alfa, kap0, X)
qr = fqr(dXdt1)

'*****
'          Condizioni d'arresto
'*****
If Temp >= 1000 Then
Exit For
Else
End If
If X > 1 Then
X = 1
Else
End If
Next t
Sheets("Input").Select
End Sub

```

Modulo 2: Modello ai volume liberi

```
Option Explicit
Dim f As Double
```

```
Public Function fkap0(Temp) As Double
If Sheets("All").Cells(20, 3) = 1 Then fkap0 = 422523 * Exp(-71201 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("All").Cells(20, 3) = 2 Then fkap0 = 469530924357# * Exp(-115157 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("All").Cells(20, 3) = 3 Then fkap0 = 159730727 * Exp(-89434 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("All").Cells(20, 3) = 2 Then fkap0 = 469530924357# * Exp(-115157 / (8.314 * Temp)) Else If Sheets("All").Cells(20, 3) = 4 Then fkap0 = 798109 * Exp(-71606 / (8.314 * Temp)) Else fkap0 = 3782894 * Exp(-77526 / (8.314 * Temp))
'calcolo della kap0 a seconda del tipo di accelerante scelto
End Function
```

```
Public Function from(Temp) As Double
from = 0.7761 * 100.116 / (0.25068 ^ (1 + (1 - Temp / 566) ^ 0.2973))
'calcolo densità monomero al variare della temperatura
End Function
```

```
Public Function feps(rom, rop) As Double
feps = (rom / rop) - 1
'calcolo coefficiente espansione volumetrica monomero/polimero
End Function
```

```
Public Function fvm(X, eps) As Double
fvm = (1 - X) / (1 + eps * X)
'calcolo frazione volumetrica monomero
End Function
```

```
Public Function fvp(vm) As Double
fvp = 1 - vm
'calcolo frazione volumetrica polimero
End Function
```

```
Public Function fvmf(Temp) As Double
fvmf = 0.025 + 0.001 * (Temp - 167)
'calcolo volume libero monomero
End Function
```

```
Public Function fvpf(Temp) As Double
fvpf = 0.025 + 0.00048 * (Temp - 387)
'calcolo volume libero polimero
End Function
```

```
Public Function fvf(vm, vp, vfm, vfp) As Double
fvf = vm * vfm + vp * vfp
'calcolo volume libero miscela
End Function
```

```
Public Function fA(Temp) As Double
If Sheets("All").Cells(20, 3) = 1 Then fA = -0.4142 * (Temp - 273) + 95.198 Else fA = -0.7017 * (Temp - 273) + 117.48
'calcolo coefficiente esponenziale per gt
End Function
```

```
Public Function fvfc(Text) As Double
fvfc = ((0.025 + 0.001 * (Text - 167)) * 0.84) + ((0.025 + 0.00048 * (Text - 387)) * 0.16)
'calcolo volume libero critico
End Function
```

```
Public Function fgt(vf, vfcr, A) As Double
If vf < vfcr Then fgt = Exp(A * (vf - vfcr)) Else fgt = 1
```

```
'calcolo gt
End Function

Public Function fgp(vf, vfcr1) As Double
If vf < vfcr1 Then fgp = 0.000853 * Exp(101.3807 * vf) Else fgp = 1
'calcolo gp
End Function

Public Function falfa(gt, gp) As Double
falfa = gp / (gt ^ 0.5)
'calcolo alfa
End Function

Public Function fqr(dXdt) As Double
fqr = 543350 * dXdt
'qr [W/kg] = DHreaz [J/kg] * dXdt [1/s]
End Function

Public Function dXdt(alfa, kap0, X) As Double
dXdt = alfa * kap0 * (1 - X)
End Function

Function dTdt(m, qr, U, Awet, Temp, Text, cpl, Phi) As Double
dTdt = (m * qr - (U * Awet * (Temp - Text))) / (Phi * m * cpl)
End Function
```