

7
2 of



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

APLICACION DEL MODELO DE FLORY PARA
LA DESCRIPCION DE LA SOLUBILIDAD DE
POLIMEROS EN SOLVENTES DE BAJO
PESO MOLECULAR.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JUANA GUADALUPE MINOR MORALES

MEXICO, D. F.

1990



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

APLICACION DEL MODELO DE FLORY PARA LA DESCRIPCION DE LA
SOLUBILIDAD DE POLIMEROS EN SOLVENTES DE BAJO PESO MOLECULAR

INDICE

Introducción

Lista de Ilustraciones

CAPITULO 1

Pags.

Generalidades

1

1.1.- Solubilidad Crítica

2

1.2.- Solubilidad en Polimeros

6

CAPITULO 2

Termodinámica de Soluciones

2.1.- Solución Ideal de Líquidos Simples

12

2.2.- Solución Ideal de Polimeros

15

2.3.- Solución Regular

18

2.4.- Sistemas Polímero-Solvente

20

2.4.1.- Ecuación de Flory-Huggins

23

2.4.2.- Ecuación de Estado de Flory

25

2.4.3.- Ecuación de Sánchez-Lacombe

27

2.5.- Sistemas Polímero-Polímero

31

CAPITULO 3

Descripción de Parámetros para Obtener

Diagramas de Fase del Sistema PS-DOP

35

3.1.- Diagrama de Bloques

42

3.2.- Diagrama de Flujo

44

3.3.- Programa de Computación

50

3.4.- Nomenclatura del programa

54

CAPITULO 4	
Resultados del Programa de Computación para la Ecuación de Flory	56
4. 1.- Diagramas de solubilidad	59
4. 2.- Hipótesis de Trabajo	71
CAPITULO 5	
Conclusiones	72
Nomenclatura	75
Bibliografía	77

LISTA DE ILUSTRACIONES

	Pags.
Fig.1.1 Diagrama de temperatura contra concentración con una solubilidad crítica superior	3
Fig.1.2 Diagrama de temperatura contra concentración con una solubilidad crítica inferior	4
Fig.1.3 Diagrama de temperatura contra concentración con una solubilidad crítica superior e inferior	5
Fig.1.4 Representación esquemática de un sistema que muestra condiciones de 1 y 2 fases con sus temperaturas críticas de disolución	9
Fig.2.1 Ilustración esquemática de los posibles ar- reglos de mezclas	17
Fig.3.1 Diagramas de solubilidad para seis muestras di- ferentes de PS-DOP	37
Fig.3.2 Diagrama de bloques	42
Fig.3.3 Diagrama de Flujo	44
Fig.4.1 Diagrama de solubilidad del poliestireno ($H_v=2 \times 10^5$) en DOP	60

Fig.4.2 Diagrama de solubilidad del poliestireno ($M_w=2.8 \times 10^5$) en DOP	62
Fig.4.3 Diagrama de solubilidad del poliestireno ($M_w=4.7 \times 10^5$) en DOP	64
Fig.4.4 Diagrama de solubilidad del poliestireno ($M_w=9 \times 10^5$) en DOP	66
Fig.4.5 Diagrama de solubilidad del poliestireno (1.8×10^6) en DOP	68

INTRODUCCIÓN

Este trabajo se realizó bajo los siguientes objetivos principales:

- Conocer un modelo que permita la descripción de la solubilidad de un polímero en un disolvente.
- Generar diagramas de fase, mediante el modelo escogido utilizando un algoritmo sencillo.
- Conocer los parámetros que determinan y definen al sistema, en la obtención de diagramas.
- Generar un conjunto de conclusiones y recomendaciones acerca de los resultados obtenidos.

Para cumplir con los objetivos el trabajo se dividió en 5 capítulos.

El capítulo 1 consiste en la presentación de generalidades acerca de la solubilidad en sistemas con dos o más componentes, así como la solubilidad crítica en sistemas de bajo peso molecular y la solubilidad en polímeros.

El capítulo 2 comprende las expresiones termodinámicas de: so-

soluciones ideales de líquidos simples, soluciones ideales de polímeros, soluciones regulares, soluciones de sistemas polímero-solvente y soluciones de sistemas polímero-polímero.

Sobre el capítulo 3 describe el procedimiento para generar un programa de computación que permita obtener diagramas de fase de diferentes pesos moleculares de PS en DOP (Poliestireno en Ftalato de Dioctilo) utilizando el Modelo de Ecuación de Estado de Flory descrito en el capítulo 2.

En el capítulo 4 La contrastación de los resultados obtenidos por el programa de computación con los datos experimentales se presentan en el capítulo 4 y, por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones, en el que se mencionan la dependencia del modelo en los parámetros χ_{12} , Q_{12} y S_1/S_2 para la obtención de diagramas de solubilidad.

CAPITULO I

GENERALIDADES

La solubilidad es una medida cualitativa de la facilidad con la que una sustancia se disuelve en un líquido para formar un sistema homogéneo.

Las sustancias pueden clasificarse en insolubles, poco solubles y muy solubles según la cantidad que un determinado líquido pueda admitir en disolución.

En la práctica se consideran insolubles aquellas sustancias que no alcanzan a disolverse aún ni en cantidades pequeñas.

Cuando un disolvente ha incorporado toda la cantidad posible de sustancia soluble que para aquella temperatura pueda disolver, se dice que la solución resultante está saturada y en caso contrario no saturada.

Se llama soluto a la sustancia disuelta, y disolvente a la que alberga en su seno al soluto¹⁰.

1.1) Solubilidad Crítica

En sistemas líquidos, la temperatura tiene un efecto pronunciado sobre la solubilidad, mientras que el efecto de la presión es pequeño⁽²⁾.

Cuando la solubilidad aumenta con la temperatura, se llega a un punto en el que es posible lograr la miscibilidad en todas las proporciones. A este punto se le llama solubilidad crítica Fig. (1.1).

Existen algunos sistemas para los que la solubilidad disminuye con la temperatura, y en algunos casos, hasta existe una mínima temperatura crítica de solubilidad por debajo de la cual el soluto es miscible en todas proporciones Fig.(1.2).

Se conocen algunos otros casos en que los líquidos muestran a la vez una máxima temperatura crítica de solubilidad y otra mínima dentro de esas curvas, los sistemas son parcialmente miscibles y fuera de la curva son miscibles en todas las proporciones⁽³⁾, como lo muestra en la Fig.(1.3).

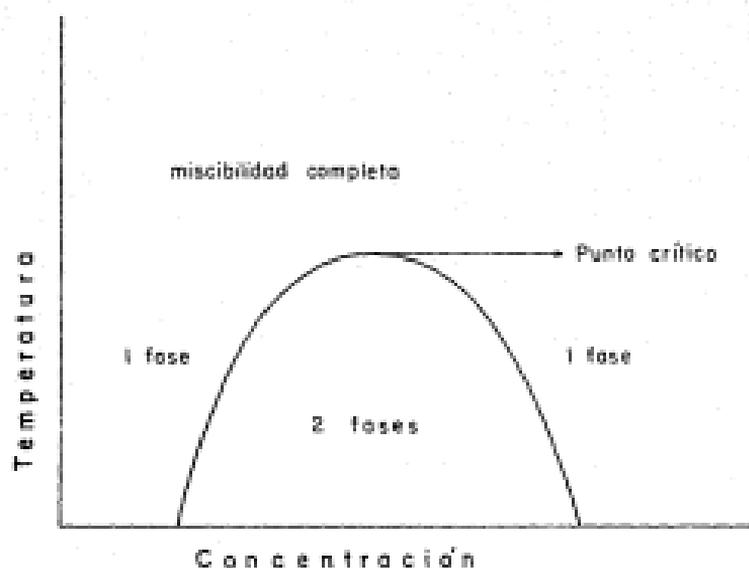


Fig (1.1) Diagrama de temperatura vs concentración para un sistema que muestra dos fases dentro de la región delimitada por la curva y una sola fase en el exterior de la misma.

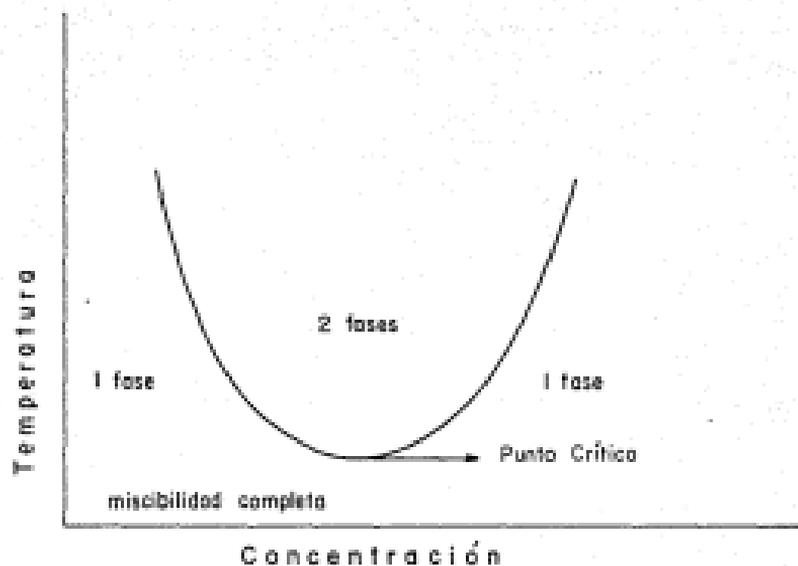


Fig.(1.2) Diagrama de temperatura vs concentración para un sistema que muestra dos fases dentro de la región delimitada por la curva y una sola fase en el exterior de la misma.

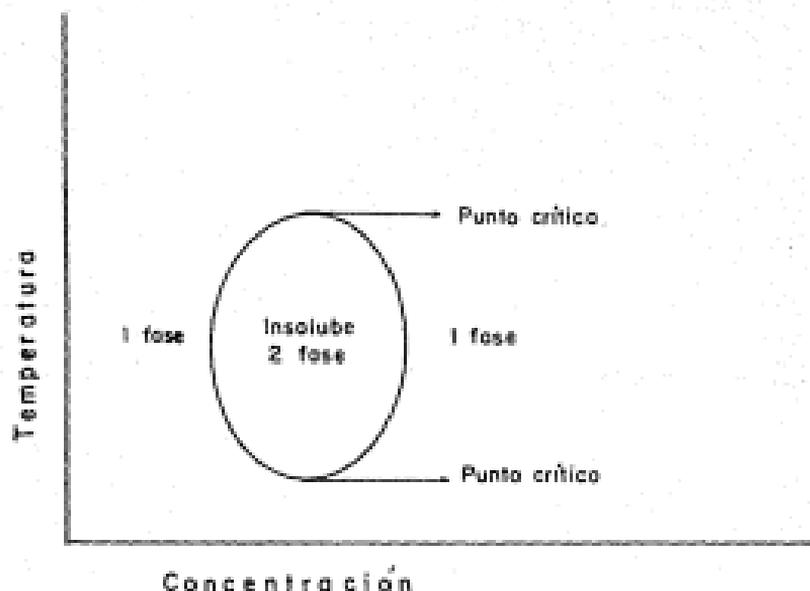


fig. (L3) Diagrama de temperatura vs concentración para un sistema que muestra dos fases dentro de la región limitada por la curva y una sola fase en el exterior de la misma.

1.23 Solubilidad en Polímeros

El proceso de disolución ó de solubilización de una sustancia polimérica en un disolvente de bajo peso molecular es un proceso muy lento, dentro del mismo pueden observarse dos etapas principalmente:

- 1) Un polímero absorbe el disolvente para dar un gel ó una muestra hinchada y,
- 2) Esta gel se dispersa lentamente para dar una solución.

Con algunos líquidos el proceso se detiene en la etapa de hinchado sin que la macromolécula llegue a estar completamente en solución. Con otros líquidos ni siquiera se alcanza esta solubilidad parcial. Para estos casos a esos líquidos se les llama no disolventes y se utilizan para precipitar al polímero de la solución⁽³⁾. De tal manera que este fenómeno es conocido y se lleva a cabo de forma empírica principalmente.

Las relaciones de solubilidad en los sistemas poliméricos son más complejas que las existentes entre compuestos de bajo peso molecular debido a, la diferencia de tamaños entre las moléculas

del polímero y el disolvente, la viscosidad del sistema y el peso molecular del polímero.

El comportamiento de los polímeros respecto a los disolventes es característico a las dos etapas descritas anteriormente ya que son diferente de las sustancias de bajo peso molecular. Para tener una idea cuantitativa del tamaño y las conformaciones de las moléculas del polímero en solución se requiere de tratamientos teóricos especiales, para de ahí partir a la explicación de sus propiedades en disolución. Recíprocamente, es posible obtener información acerca del tamaño y conformación de las moléculas del polímero a partir del estudio de sus propiedades en disolución.

En el equilibrio entre dos fases líquidas, ambas conteniendo un polímero y uno o más disolventes, la temperatura de una disolución de polímero se sube ó baja, el disolvente ó los disolventes y el polímero irán cambiando sus propiedades termodinámicas.

Cuando al bajar la temperatura existe separación de fases se tiene el diagrama de fase un aspecto similar a la parte inferior de la Fig.(1.4). La temperatura máxima para la separación de fases

se designa como temperatura crítica superior indicada con la letra (a) y la parte sombreada muestra la insolubilidad por abajo.

Cuando la temperatura se eleva se observa separación de fase como en el diagrama de la parte superior de la fig.(1.4). La temperatura mínima para la separación de fase se designa como temperatura crítica inferior de disolución indicada con la letra (b) siendo la parte sombreada zona de insolubilidad por arriba¹⁴¹.

Estos conceptos serán ampliamente utilizados en los capítulos subsiguientes para la descripción de los datos experimentales del sistema PS en DOP.

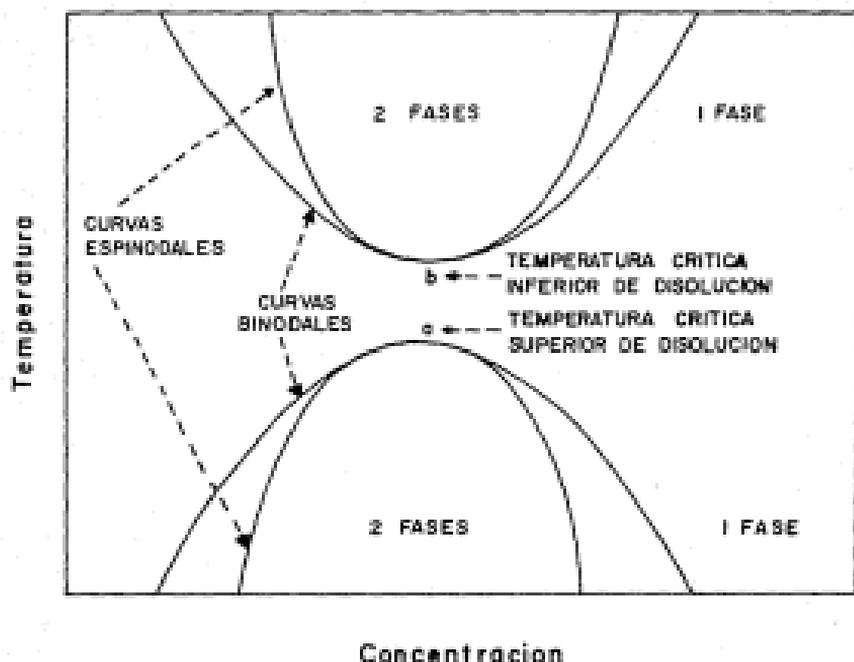


Fig. 1.4 Representación esquemática de un sistema que muestra condiciones de 1 y 2 fases con sus temperaturas críticas de disolución.

En soluciones ideales de mezclas binarias de bajo peso molecular, el potencial químico de cada componente es expresado como ⁽²²⁾:

$$\Delta\mu^M = RT \ln(n_A) + RT \ln(n_B) \quad (1.1)$$

donde n_A es la fracción mol del componente A y n_B es la fracción mol del componente B.

Cuando el potencial químico $\Delta\mu^M$ es igual a cero obtendremos los puntos críticos de las Figuras 1.1, 1.2 y 1.3.

Para soluciones ideales de polímeros, el potencial químico de cada componente se escribe como ⁽²⁴⁾:

$$\Delta\mu^M = \frac{\int \Delta\bar{G}^M}{\int N_i} \Big|_{P, T, M_1} \quad (1.2)$$

En el equilibrio el potencial químico de cada componente es igual en ambas fases, obteniéndose la curva binodal (Fig. 1.4) con las siguientes condiciones:

$$\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1'' \quad (1.3)$$

$$\Delta\mu_2' = \Delta\mu_2'' \quad (1.4)$$

donde $\Delta\mu_1'$ es el componente químico del componente 1 en la fase

diluida, $\Delta\mu_1^d$ es el potencial químico del componente 1 en la fase concentrada, $\Delta\mu_2^c$ es el potencial químico del componente 2 en la fase diluida y $\Delta\mu_2^d$ es el potencial químico del componente 2 en la fase concentrada.

Para la curva Espinodal y el punto crítico para un sistema binario (Fig.1.4), se efectúa con la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial x_1} \Big|_{T,P} = 0 \quad (1.51)$$

Esta curva representa el límite de estabilidad de un sistema homogéneo para pequeñas variaciones de composición.

CAPITULO 2

TÉRMODINAMICA DE SOLUCIONES

2.12 Solución Ideal de Líquidos Simples

Es el tipo más simple de mezcla, las moléculas de sus dos componentes A y B tienen aproximadamente el mismo tamaño, forma y presentan campos de fuerza similares. Bajo estas condiciones A y B pueden formar entonces, una disolución ideal, definida como una solución en la que la presión de vapor total sigue la Ley de Raoult, con la que la presión parcial de vapor de cada componente en la mezcla es proporcional a su fracción molar⁽²¹⁾. Esta ley puede representarse como:

$$P_i = X_i P_i^* \quad (2.1)$$

donde X_i es la fracción molar del componente i ($X_i = n_i / n^T$) y P_i^* es la presión de vapor del componente i puro. Como ya se indicó anteriormente este comportamiento lo siguen las mezclas líquidas en la que los dos componentes son muy parecidos.

En el equilibrio entre la solución y el vapor, se establece que el potencial químico del líquido tenga el mismo valor en el vapor

teniendo la siguiente expresión:

$$\mu_{Liq} = \mu_{Vap} \quad (2.2)$$

donde μ_{Liq} es el potencial químico del solvente en la fase líquida y μ_{Vap} es el potencial químico en la fase vapor.

Para la energía libre de mezcla de una solución binaria, viene dado por la siguiente expresión:

$$\Delta G^M = N_A RT \ln(P_A/P_A^*) + N_B RT \ln(P_B/P_B^*) \quad (2.3)$$

donde N_A son las moles de la sustancia pura A, N_B son las moles de la sustancia pura de B, P_A es la presión de vapor del componente A sobre la solución y P_A^* es la presión de vapor del componente A puro.

Substituyendo la presión parcial en la ecuación de energía libre por $n_A = P_A/P_A^*$ y $n_B = P_B/P_B^*$, que son las fracciones molares de los componentes A y B respectivamente en la solución, se obtiene la siguiente expresión de energía libre:

$$\Delta G^M = N_A RT \ln(n_A) + N_B RT \ln(n_B) \quad (2.4)$$

Las condiciones de mezcla ideal implican que el valor de mezcla $\Delta H^M = 0$, es decir los componentes se mezclan sin cambio de energía.

Dado que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ la entropía de mezcla viene dado por⁽¹⁴⁾:

$$\Delta S^M = -R(N_A \ln(n_A) + N_B \ln(n_B)) \quad (2.5)$$

que es positivo en todas las composiciones, de modo que, por la segunda ley, la mezcla espontánea ocurre en todas las proporciones.

2.3. Solución Ideal de Polímeros

El comportamiento de los polímeros como se mencionó anteriormente es muy característico y muy diferente del de las sustancias de bajo peso molecular.

Las disoluciones de polímeros invariablemente muestran grandes desviaciones de la Ley de Raoult. Las desviaciones de la idealidad son tan grandes que la Ley es de poco valor para predecir o correlacionar las propiedades termodinámicas de las disoluciones de polímeros.

Por lo que respecta a la solución ideal ésta ocurre raramente. Una solución ideal se forma cuando dos componentes dan una energía libre menor que cero y una entropía mayor que cero.

El cálculo de la entropía de mezcla para un sistema molecular débil, con moléculas de igual tamaño está dado por la siguiente expresión¹⁶:

$$\Delta S^M = -K(N_1 + N_2) [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad (2.8)$$

donde x_1 es la fracción molar del componente 1, N_1 es el número de moléculas del componente 1. La solubilidad ideal excluye el cam-

bio de volúmenes de la mezcla, y la entalpía de mezcla ΔH^M debe ser cero. Esto sólo sucede cuando mezclas de dos materiales son efectivamente idénticas. Cambiando el tamaño relativo reducirá las posibles combinaciones y la entropía será menor que en la Ec.(2.6)

Estas ideas están ilustradas en la Fig.(2.1) donde se muestra el dibujo de rejilla(un concepto que es muy utilizado en el campo de las macromoléculas) con un tamaño de celda igual al volumen ocupado por estas moléculas idénticas. Estos conceptos ayudan en la derivación de la Ec.(2.6), lo cual se fundamenta en la ley de Boltzman para la entropía de mezcla $\Delta S^M = k \ln \Omega$, donde Ω es el número total de arreglos de las moléculas N_1 y N_2 sobre una rejilla regular donde $N=N_1+N_2$. Como resultado general de todo esto se tiene que los compuestos que forman una solución ideal son siempre completamente miscibles.

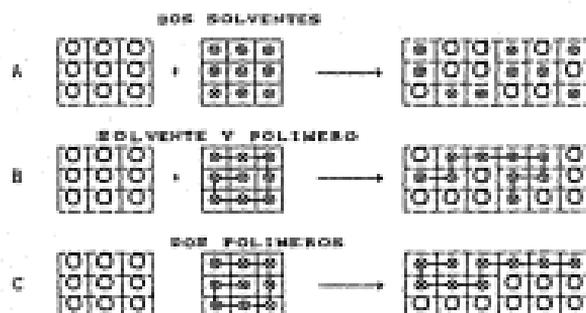


Fig.(2.1) Ilustración esquemática de los posibles arreglos de mezcla de pequeñas moléculas (A), un polímero en solución (B), y una mezcla de polímeros.

2.32 Solución Regular

El concepto de solución regular fue introducido por Hildebrand⁽⁷⁾, y con este concepto se puede realizar el manejo de soluciones que se desvían de la idealidad. El concepto es que aún algunas moléculas en solución interactúan en algún camino, y que la favorabilidad de interacción produce baja actividad y la no-favorabilidad produce mayor actividad a la ideal, aunque éste este modulado por la energía cinética, en aquellas combinaciones de posiciones, serán constantes para todos si la solución fuera ideal. Entonces la entropía de solución regular estaría dada por la misma expresión que la solución ideal Eq.(2.6). Y otra vez se excluye el cambio de volumen de mezcla e interacciones fuertes que producen agrupamientos.

En la solución regular la energía libre de mezcla es la ideal más un término de entalpía, este último término se desarrolla más simple en la expresión de energía de cambio u^{id} ,

$$u^R = \frac{1}{2} \epsilon_{11} + \frac{1}{2} \epsilon_{22} - \epsilon_{12} \quad (2.7)$$

donde ϵ_{ij} es la energía de contacto entre los componentes i y j .

La entalpía total está calculada por la expresión:

$$\Delta H^M = (N_1 + N_2) z v x_1 x_2 \quad (2.8)$$

donde z es el número de coordenadas. Entonces la separación al azar tiene considerables simplificaciones en la materia para dar la siguiente expresión ^(2.9):

$$\Delta G^M = (N_1 + N_2) z v x_1 x_2 + KT(N_1 + N_2) (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2.9)$$

Para líquidos vaporizables esta teoría se recomienda para medir la presión de vapor en función de T y x_1 observando la conducta de fase.

La naturaleza exacta de esta dependencia se predice con cierta exactitud para teorías del Estado Líquido.

2.43 Sistema Polímero-Solvente

El comportamiento particular de mezclas de alto peso molecular con solventes de bajo peso molecular ha sido discutido por Flory¹⁰⁰.

En estos casos la presión de vapor encontrada es más baja que la predicha por relación de energía libre de la Ec.(2.9). Tales soluciones son de esperarse del tipo a térmico, donde w será cero y la presión de vapor del solvente sobre la solución polimérica, será proporcional a la fracción mol del solvente multiplicada por la presión de vapor del líquido puro (Ley de Raoult). Sin embargo, esto está muy lejos de lo observado.

La presión de vapor de un solvente de bajo peso molecular se predice por la Ley de Raoult. Es evidente que por consiguiente la fracción podría ser reemplazada por alguna especie de fracción característica de la cadena molecular. Para este caso se ha introducido el concepto de una rejilla en donde para calcular la entropía de una mezcla binaria los sitios representan unidades intercambiables. La molécula del polímero concuerda con esta

concepto y puede ocupar cualquiera de los sitios adyacentes en la rejilla. Es decir los r sitios mostrados en el esquema de la Fig. (2.1B). Tomando en cuenta que el segmento del polímero puede tener por lo menos dos sitios adyacentes ocupados por los segmentos del polímero. Esto ha dado lugar a la famosa expresión de Flory-Huggins para la entropía de mezcla de un polímero en un disolvente, en donde la fracción volumen es definida como $\phi_2 = N_2 V_2 / (N_1 V_1 + N_2 V_2)$ donde N es el número de moléculas y V es volumen, dando como resultado que:

$$\Delta S^M = -R(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (2.10)$$

En este caso, la fracción volumen es reemplazada por la fracción mol en términos de logaritmo natural en contraste con la entropía ideal de mezclas expresado en la Ec. (2.6).

La entalpía de mezcla tiene modificaciones similares para segmentos de polímeros cuando interacciones de acuerdo a la expresión de la Ec. (2.7). El número de sitios ocupados en la rejilla por el polímero es N_2 , ahora la razón de tamaño de la cadena de polímero con respecto al solvente es V_2/V_1 . Esto es

equivalente a lo dicho anteriormente, ya que el tamaño de rejilla es determinado por el solvente y el polímero ocupado en la rejilla, esto es sugerido en la Fig(2.18). La entalpia es entonces obtenida a partir de la Ec.(2.8) por simple sustitución :

$$\phi_2 \text{ por } X_2 \quad \phi_1 \text{ por } X_1 \quad \text{ y } (N_2V_2)/V_1 \text{ por } N_2$$

Para dar el siguiente resultado:

$$\Delta H^M = (N_1 + \frac{N_2V_2}{V_1}) z\phi_1\phi_2 \quad (2.11)$$

La energía libre de mezcla viene dada por:

$$\Delta S^M = (N_1 + \frac{N_2V_2}{V_1}) \left[\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 (V_1/V_2) \ln \phi_2 + z\phi_1\phi_2/KT \right] \quad (2.12)$$

y se escribe en esta forma porque el término del paréntesis rectangular es idéntico con la energía libre por sitio de rejilla en unidades de KT . Con esto obviamente decrece la entropía (negativa) con V_2 . La energía libre puede ser calculada en base al volumen, dividiendo ambos lados de la Ec.(2.12) por $N_1V_1 + N_2V_2$ lo cual es el volumen total V :

$$\frac{\Delta G^M}{V} = \frac{\Delta G^M}{N_1V_1 + N_2V_2} = KT \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + z\phi_1\phi_2/V_1KT \right] \quad (2.13)$$

La cantidad $z\phi_1\phi_2/KT$ es calculada por Flory como el parámetro de interacción χ ⁽¹⁾.

TEORIAS DE SISTEMAS POLIMERO-DISOLVENTE

Estudios más profundos y recientes del comportamiento de sistemas que involucran polimero-disolvente están analizados por las siguientes teorías sugeridas por sus respectivos autores:

2.4.12 Ecuación de Flory-Huggins

La descripción de la separación de fase de un polimero en un solvente de bajo peso molecular ha sido una técnica útil para caracterizar sistemas poliméricos desde un punto de vista termodinámico. Esta implicación se debe al hecho de que algunas características tales como la solubilidad del polimero y diagramas de fase son particularmente explicadas por la teoría de Flory-Huggins(F-H), en la cual la energía libre de mezcla comprende una entropía y un cambio de entalpía denotada por la interacción del parámetro χ_{F-H} . En esta teoría la energía libre de mezcla es expresada como⁽²³⁾:

$$\Delta G^M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{F-H} \phi_1 \phi_2) \quad (2.14)$$

donde n_1 son las moles del componente 1, n_2 son las moles del componente 2, ϕ_1 es la fracción volumen del componente 1, observando

que χ_{F-H} no depende de la concentración, solamente es una función recíproca de la temperatura definida como:

$$\chi_{F-H} = 1/2 + w(\frac{\theta}{T} - 1) \quad (2.15)$$

donde θ es la temperatura Theta del Modelo de Flory y w es el parámetro entrópico.

Evidencias experimentales y propiedades teoricas muestran que χ_{F-H} no es una constante para algunas parejas disolvente-polímero en condiciones isotérmicas, sino que es una función de la concentración y del peso molecular del soluto.

Adicionalmente a esta variación de χ con la concentración y peso molecular también se observan fenómenos como los que ocurren a temperaturas de solución crítica bajas y cambios de volumen de mezcla, que van más allá del alcance de la descripción de la teoría de Flory-Huggins. Sin embargo la Ec.(2.14) puede describir en su mayor parte los rasgos más importante de las teorías de las disoluciones regulares de las moléculas pequeñas.

2.4.23 Ecuación de Estado de Flory

Flory y colaboradores⁽¹²⁻¹⁴⁾ desarrollaron nuevas características en la ecuación de Estado de Flory donde han sido superados muchos resultados de la Teoría de Flory-Huggins. Por ejemplo, en el modelo de la Ecuación de Estado de Flory(FES), en el parámetro de interacción χ_1 , esta implícito su dependencia con la concentración y la temperatura comprendidas en los términos de las propiedades de ecuación de estado de sustancias puras y de sus interacciones.

El modelo de Ecuación de Estado de Flory esta expresado en los siguientes términos:

$$\frac{\tilde{p} \tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{(\tilde{v}^{1/3} - 1)} - 1/\tilde{v} \tilde{T} \quad (2.18)$$

donde $\tilde{p}=p/p^*$; $\tilde{v}=v/v^*$ y $\tilde{T}=T/T^*$, son presión reducida, volumen reducido y temperatura reducida, siendo p^* , v^* , y T^* cantidades características obtenidas a partir de los coeficientes de expansión térmica α , del volumen específico V_{sp} y del coeficiente de presión térmica γ .

La extensión del modelo FES para mezclas de líquidos binarios,

ha sido fundamentada a través de segmentos elegidos de igual volumen para ambos componentes en una caída semejante a la ya discutida. Con esto la Ec. (2.16) se obtiene para sistemas formados por N_1z_1 -meros y N_2z_2 -meros y por definición de T^* y p^* se tiene:

$$T^* = (\phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \phi_2 X_{12}) / (\phi_1 p_1^* / T_1^* \phi_2 p_2^* / T_2^*) \quad (2.17)$$

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \phi_2 X_{12} \quad (2.18)$$

donde: $X_{12} = (S_1 \Delta \eta) / (2 r_1 v_1^*)^2 \quad (2.19)$

$$\phi_2^* = \phi_2^* (r_2 N_2) / (r_1 N_1 + r_2 N_2) \quad (2.20)$$

Con esta definición de parámetros, el modelo FES puede ser utilizado para obtener la energía libre de mezcla para un sistema binario dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^M}{KT} = & N_1 \ln \phi_1^* + N_2 \ln \phi_2^* + 3 r_1 N_1 C_1 \ln \left(\frac{\tilde{v}_1^{1/\delta} - 1}{\tilde{v}^{1/\delta} - 1} \right) + 3 r_2 N_2 C_2 \ln \left(\frac{\tilde{v}_2^{1/\delta} - 1}{\tilde{v}^{1/\delta} - 1} \right) \\ & + \frac{r_1 v_1^*}{KT} \left\{ \phi_1 p_1^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \phi_2 p_2^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \phi_1 \phi_2 \left(\frac{X_{12}}{\tilde{v}} - T Q_{12} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

En cuyo caso, en este nuevo modelo de Flory el parámetro χ_F se calcula como:

$$\chi_F = \frac{p_1^* v_1^*}{KT \phi_2^*} \left\{ 3 T \ln \left(\frac{\tilde{v}_2^{1/\delta} - 1}{\tilde{v}^{1/\delta} - 1} \right) + \left(\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \frac{\phi_2^*}{p_1^*} \left(\frac{X_{12}}{\tilde{v}} - T Q_{12} \right) \right\} \quad (2.22)$$

2.4.32 Ecuación de Sánchez-Lacoste

Como complemento informativo se reseñarán a continuación otras cuantas teorías semejantes a la FES pero que no serán usadas en este trabajo.

Recientemente una nueva teoría de Ecuación de Estado para fluidos puros^{113,114} y soluciones¹¹⁵ fue formulada por Sánchez y Lacoste¹¹⁶. A esta teoría se le conoce actualmente como la Teoría de rejilla de fluidos. En general, esta teoría está marcadamente influenciada por la Ley de los Estados Correspondientes, y además no requiere la separación de grados de libertad externos e internos, como la requiere la teoría de Flory. Sin embargo la Teoría de Rejillas de Fluidos tiene como común con la teoría de Flory que ambas requieren de tres ecuaciones de parámetros de estados para cada componente puro.

Ecuaciones que expresen una de las variables reducidas en función de las otras dos variables son expresiones de la Ley de los Estados Correspondientes, es decir, dos sustancias bajo la misma temperatura reducida y bajo la misma presión reducida se

encuentra en estados correspondientes, según la Ley de los Estados Correspondientes deben ocupar el mismo volumen reducido^[26].

Otras teorías^[25-30] se han desarrollado para la determinación de la ecuación de Estado para Polímeros Puros. Estas teorías requieren una separación de grados de libertad externos e internos. Los grados de libertad externos son atribuibles a cadenas de un mero (a un r-mero) para moléculas pequeñas y similares. Los grados de libertad externos dependen solamente de fuerzas intermoleculares, mientras los grados de libertad internos son asociados con fuerza de enlace químico intramolecular.

La teoría de S-L parte de la ecuación de estado, para un fluido dado:

$$\tilde{p}^* + \tilde{p} + T^* (\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}) = 0 \quad (2.23)$$

donde $\tilde{\rho}$ es la densidad reducida ($\tilde{\rho} = \rho/\rho^*$), \tilde{p} es la presión reducida ($\tilde{p} = p/p^*$), T^* es la temperatura reducida ($T^* = T/T^*$) y r es el número de rejillas de sitios ocupados por los r-meros. Estos parámetros de ecuación de estado son relacionados por el peso molecular (M) por la ecuación:

$$RT^* \rho^* / P^* = H / r \quad (2.24)$$

donde R es la constante de la ley de los gases.

Puesto que el parámetro r permanece en la ecuación reducida de estado, el principio de Estados Correspondientes, no es satisfecha. Sin embargo para un liquido polimerico, $r = \infty$ y la ecuación de estado se reduce a:

$$\bar{p}^2 + \bar{p} \cdot \bar{T} (\ln(1 - \bar{p})) \cdot \bar{p} = 0 \quad (2.25)$$

Entonces todo liquido polimérico de un alto peso molecular satisface los principios de Estados Correspondientes. La aplicación de la ecuación anterior es sugerida por consiguiente para líquidos que satisfagan el principio de los Estados Correspondientes. Para líquidos de bajo peso molecular la ecuación de estado es obtenida mas facilmente a partir de los datos de presión de vapor saturado.

La energia libre de Gibbs se da en términos de variables reducidas:

$$\begin{aligned} \bar{G} = -\bar{p} \cdot \bar{v} \cdot \bar{T} & \left\{ (\bar{v} - 1) \ln(1 - \bar{p}) + (1/r) \ln \bar{p} + (\phi_2/r_2) \ln(\phi_2/\omega_2) \right. \\ & \left. + (\phi_2/r_2) \ln(\phi_2/\omega_2) \right\} \quad (2.26) \end{aligned}$$

donde \bar{T} es la temperatura reducida, \bar{v} es el volumen reducido, \bar{p} es

la presión reducida y w es el número de configuraciones probables para cada r -mero en el paquete unido.

El potencial químico para mezclas viene dado por:

$$\mu_i^* = \frac{\partial G}{\partial N_i} \Big|_{T, pN_2} \quad (2.27)$$

$$\mu_i^* = KT \left\{ \ln \phi_i + (1-\phi_i/r_1) \phi_2 + r_1 \tilde{\rho} \left[\chi + (1-\phi_i^*/w_2^*) \lambda_{12} \right] \phi_2^2 \right\} \\ + r_1^0 kT_1^* \left\{ -\tilde{\rho} + \tilde{\rho} \tilde{v} + T_1 \left[(1-\tilde{\rho}) \ln(1-\tilde{\rho}) + (1/r_1^0) \ln(\tilde{\rho}/w_2) \right] \right\} \quad (2.28)$$

donde:

$$\lambda_{12} = 1/T_1 - 1/T_2 + (\phi_2 - \phi_2^*) \chi^* - k\lambda_1 \quad (2.29)$$

$$\chi^* = (\epsilon_{11}^* + \epsilon_{22}^* - 2\epsilon_{12}^*) / KT \quad (2.30)$$

siendo ϵ_{ij}^* la energía de interacción de un mero, perteneciente a cada componente i cuando es circundante z -meros perteneciente al componente j ($\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ji}^*$).

2.5) Sistemas Polímero-Polímero

La extrapolación de los conceptos sobre el funcionamiento de un sistema solvente(1)-polímero(2) a un sistema polímero(1)-polímero(2) puede ser no trivial. El concepto de rejilla no puede ser reemplazado por el momento, por lo riesgoso de usar una rejilla de tamaño del solvente sin dejar muchos sitios vacantes en ambos componentes que, pueden retener sus características de cadena. Aunque el parámetro de rejilla no ingresa directamente a la Ec.(2.9), esta puede ser escrita en términos de Interacción de segmentos de volumen V_s , lo cual convenientemente preserva la energía de interacción w dada en la Ec.(2.7), alrededor del mismo valor ¹⁰⁰ tenemos las siguientes expresiones;

$$\Delta H^M = V_2 v_2 \phi_2 / V_s \quad \text{y} \quad \Delta G^M = -k_1 K_1 \ln \phi_1 - K_2 \ln \phi_2 \quad (2.31)$$

La combinación para dar energía libre en base al volumen es:

$$\frac{\Delta G^M}{V} = KT \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 \right] + v_2 \phi_2 \phi_1 / V_s \quad (2.32)$$

De donde se advierte que la magnitud de la entropía de mezcla es ahora disminuida en ambos términos por causa del volumen del polímero V_i , que hace una contribución a la mezcla de energía libre. El

valor de V_e puede ser mucho mayor comparado con el típico volumen molecular del disolvente porque, la conectividad de la cadena polimérica conduce hacia la exclusión de la molécula vecina de polímero en el dominio de otros. Usualmente la organización ocurre si las moléculas interactúan fuertemente y se deriva la conclusión cualitativa que los extremos polímero-polímero podrían ser solubles. Las fuerzas intermoleculares de corto alcance y la naturaleza del polímero, sugieren que superficie y segmentos estén en lugar de volumen, esto es más apropiado en sistemas polímero-polímero.

Analizando las diferentes teorías presentadas para soluciones polímero-solvente, se presentan las siguientes consideraciones:

Hay diferentes tipos de limitaciones en la teoría de F-H. En esta teoría se supone que no hay arreglos energéticos de los segmentos y las moléculas del solvente en el enrejado; es decir, los efectos energéticos se consideran muy pequeños para la asociación solvente-solvente ó segmento-solvente. Los efectos energéticos se suponen independientes de la concentración y pueden ser adecuadamente descritos por el parámetro χ_{r-m} . La interpretación empírica de χ_{r-m} , deja intacta la noción de que los términos $n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2$ son derivadas de la entropía de la descripción al azar de las cadenas a través de la solución.

Otra limitación es que la ecuación de Flory-Huggins se aplica sólo a soluciones suficientemente concentradas, considerando que tienen una densidad uniforme de segmentos. Esto contradice con las soluciones que son suficientemente diluidas cada molécula de polímero individual, separado a su alrededor por una gran cantidad de solvente puro.

Respecto a la ecuación de Sánchez-Lacombe tiene estructura usualmente de rejilla regular y requiere de datos como energía de interacción z_{ij} .

En la teoría de Flory se añaden variables termodinámicas sobre la teoría de F-H, por ejemplo el parámetro de interacción λ , que depende de la concentración y temperatura y es expuesta en términos de propiedad de la Ecuación de Estado de la sustancia pura. Por lo que conviene a utilizarlo para obtener los diagramas de separación de fase del PS en DOP.

CAPITULO 3

DESCRIPCION DE PARAMETROS PARA OBTENER EL DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DEL SISTEMA PS-DOP

Los datos de solubilidad para diferentes soluciones de Poliestireno en Estato de dioctilo (PS-DOP) están reportados en la referencia (11) y mostrados en la Tabla (3.1). La Fig.(3.1) muestra los datos experimentales de cada una de las soluciones investigadas. Las curvas definen el diagrama de fase para sus diferentes ejemplos, de los cuales algunos tienen un maximo bien definido de Temperatura (ejemplo de peso molecular bajo). En contraste con los ejemplos de alto peso molecular, que muestran muy pequeños cambios de temperatura de solubilidad con respecto a la concentración. Es útil el diagrama de solubilidad para proveer mediciones experimentales de temperatura de solución critica. De los datos reportados cada ejemplo es analizado por un ajuste polinomial de segundo orden, reportados en la Tabla (3.1). Con estos datos de solubilidad se procede a la evaluación del modelo de sistemas de solubilidad por la Ecuación de Estado de Flory (FES).

Tabla (3.1) Reporte de datos experimentales de condiciones críticas de temperatura y concentración, descritos por un ajuste polinomial. Ref.(11)

PESO MOLECULAR	COEFICIENTE DE 2 ^º ORDEN POLINOMIA			CONDICIONES CRITICAS	
	g/g	g/g x 10 ⁻²	g/g x 10 ⁻³	CONCENTRACION g/g x 10 ⁻²	TEMPERATURA °C
2	-2.69	2.69	2.69	6.41	5.9
2.8	2.24	1.61	-1.225	6.42	7.4
3.35	5.37	1.04	-1.04	5.02	8.0
4.7	7.39	0.57	-0.59	4.65	8.8
9.0	9.78	0.14	-0.31	2.28	9.9
18.0	13.14	-0.44	0.00058	----	12.0

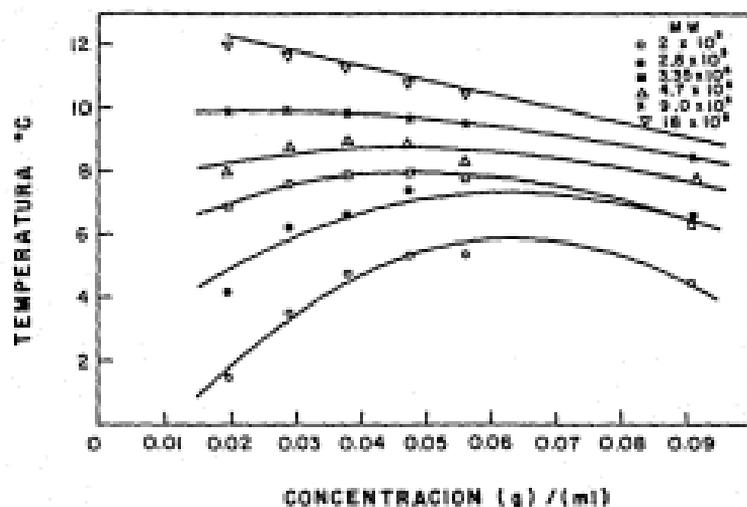


Fig. 3.1 Diagrama de solubilidad para seis muestras -- diferentes de poliestireno en THF, definiendo la Temperatura Crítica Superior de la solución

En el modelo FES la energía libre de mezcla se obtiene mediante la Ec. (2.21) para una solución polimérica.

Para determinar el diagrama de solubilidad las condiciones experimentales de la solución polimérica deben obedecer las condiciones de equilibrio de potenciales químicos que a continuación se enunciam:

$$\Delta\mu_1^* = \Delta\mu_1^{**} \quad (3.0)$$

$$\Delta\mu_2^* = \Delta\mu_2^{**} \quad (3.1)$$

donde la prima simple denota la fase diluida y la prima doble denota la fase concentrada, el $\Delta\mu_1$ y $\Delta\mu_2$ son obtenidos de derivar la energía libre de Gibbs con respecto al número de moles del disolvente y del soluto. Por este proceso se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln\phi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right)\phi_2 + 3r_2C_2 \ln \left(\frac{\frac{v_1}{v_2} \phi_1^{1/2} - 1}{\frac{v_1}{v_2} \phi_1^{1/2} - 1} \right) + \frac{r_1 v_1^*}{KT} \left[p_1^* \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v} \right) + \alpha_1^2 \left(\frac{X_{12}}{v} - T\tilde{V}_1 \alpha_2 \right) \right] \quad (3.2)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln\phi_2 + \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right)\phi_1 + 3r_1C_1 \ln \left(\frac{\frac{v_2}{v_1} \phi_2^{1/2} - 1}{\frac{v_2}{v_1} \phi_2^{1/2} - 1} \right) + \frac{r_2 v_2^*}{KT} \left[p_2^* \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v} \right) + \alpha_2^2 \left(\frac{X_{12}}{v_1} - T\tilde{V}_2 \alpha_1 \right) \right] \quad (3.3)$$

La expresión para la curva espinodal se tiene de derivar el potencial químico con respecto al polímero (P2), que representa el límite de estabilidad de un sistema homogéneo para pequeñas variaciones de composición, teniendo la siguiente expresión:

$$\frac{d(\Delta\mu_1/KT)}{d\phi_2} = 0 = -\frac{1}{\phi_1} + (1 - \frac{r_1}{r_2})\phi_2 + \frac{r_1 Q_1 D}{\bar{v}^2 v^2 (\bar{v}^{-1/3} - 1)} + \frac{r_1 v^2 p_2^* D}{KT \bar{v}^2} - \frac{r_1 v^2 \phi_2^2 X_{12} D}{KT \bar{v}^2} - \frac{r_1 v^2 2\phi_1^2 v^2 \phi_2^2}{KT \phi_1 \phi_2} \left(\frac{X_{12}}{\bar{v}} - T \bar{v} Q_{12} \right) \quad (3.4)$$

donde:

$$D = \frac{\partial \bar{v}}{\partial \phi_2} = \frac{\partial \bar{v}}{\partial \phi_2} = \frac{\left\{ \frac{\partial \bar{v}}{\partial \phi_2} - \frac{\partial T}{\partial \phi_2} \left[\frac{\bar{v}}{T} - \frac{1}{T \bar{v}^2} \right] \right\}}{\left\{ \frac{2}{\bar{v}^2} - \frac{\bar{v}}{T} (\bar{v}^{-1/3} - 2/3) \right\}} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial \phi_2} = \frac{p}{(p^*)^2} \left(p_1^* - p_2^* - \alpha X_{12} \left(1 - \frac{\phi_1}{\phi_2} \right) \right) \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \phi_2} = -\frac{T}{p^*} \left\{ -\frac{1}{T^*} \left(p_1^* - p_2^* - \alpha X_{12} \left(1 - \frac{\phi_1}{\phi_2} \right) \right) + \left(\frac{p_1^*}{T_1^*} - \frac{p_2^*}{T_2^*} - \frac{C_{12} K}{v^*} (\phi_2 - \phi_1) \right) \right\} \quad (3.7)$$

Para generar los valores del potencial químico y la curva espinodal es necesario evaluar $\alpha, \gamma, \bar{v}, \delta$ y v_i^* .

Para esto, la densidad del solvente se estima por la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{P_c M}{T_c} \left(\frac{0.0853}{Z_c} - (0.087/T_c) \right) \quad (3.8)$$

donde p_c es la presión crítica, T_c es la temperatura crítica, Z_c es el factor de compresibilidad crítica.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = (\rho_{T_1}^2 - \rho_{T_2}^2) / 2(T_2 - T_1) \rho_{T_1} \rho_{T_2} \quad (3.9)$$

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\gamma = \delta^2 / T \quad (3.11)$$

En la Tabla (3.2) se reportan los valores de V_{sp} , α y γ a tres diferentes temperaturas, mediante los resultados de las ecuaciones (3.9 a 3.12).

Para el soluto los valores V_{sp} , α y γ son obtenidos de la literatura y mostrados en la Tabla (3.2) ⁽¹⁸⁾.

En las ecuaciones (3.2 a 3.8) los índices 1 denotan el solvente y 2 denotan el soluto.

Con los datos de la tabla (3.1 y 3.2), pueden resolverse las ecuaciones (3.9 a 3.12). A su vez, con estos datos sustituidos en las ecuaciones (3.5 a 3.8), finalmente se resuelve, por el método

iterativo, la Ec.(3.14) para así obtener la curva espinodal.

Para generar la curva binodal se resuelven las Ecs.(3.2 y 3.3), también por el método iterativo, obteniéndose así los puntos del diagrama de fase del PS en DOP.

TABLA (3.2)

DATOS PARA OBTENER LAS CURVAS ESPINODAL Y BINODAL

T/C	Y ₉₉₁₉₈ (%)		X ₉₉₁₉₈ (%)		Y ₁₂₅₅₈ (%)		X ₁₂₅₅₈ (%)	
	PS	DOP	PS	DOP	PS	DOP	PS	DOP
4	0.9225	1.1181	5.7030	5.8385	15.2870	9.5615	1.1428	1.1458
12	0.9287	1.1233	5.7090	5.8841	14.6192	9.2932	1.1416	1.1502
15	0.9283	1.1263	5.7113	5.8744	14.3841	9.1865	1.1481	1.1519

Para resolver las curvas anteriores por el método iterativo se utilizó un programa de computación en Basic y para plantear la lógica de este programa se presentan a continuación el Diagrama de Bloques y, después el Diagrama de flujo que es la representación gráfica del algoritmo ideado para resolver las ecuaciones correspondientes.

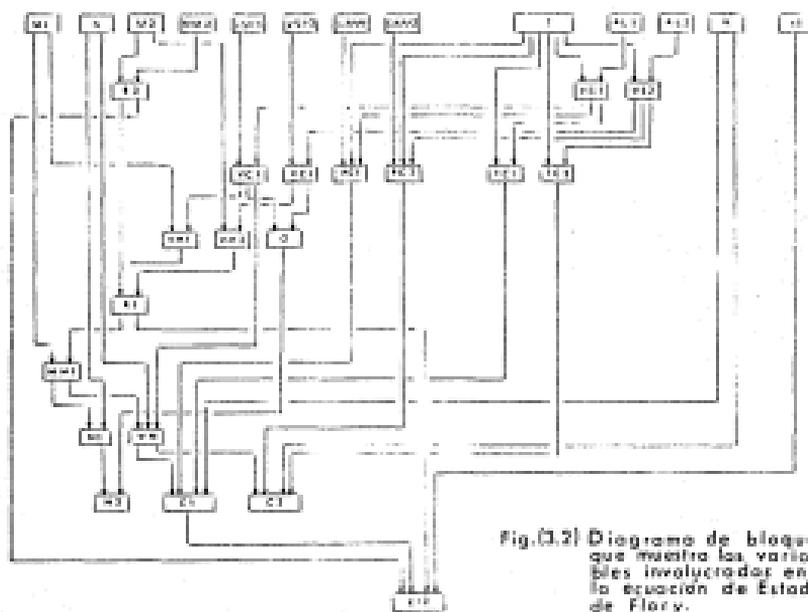


Fig.(3.2) Diagrama de bloques que muestra las variables involucradas en la ecuación de Estado de Flory.

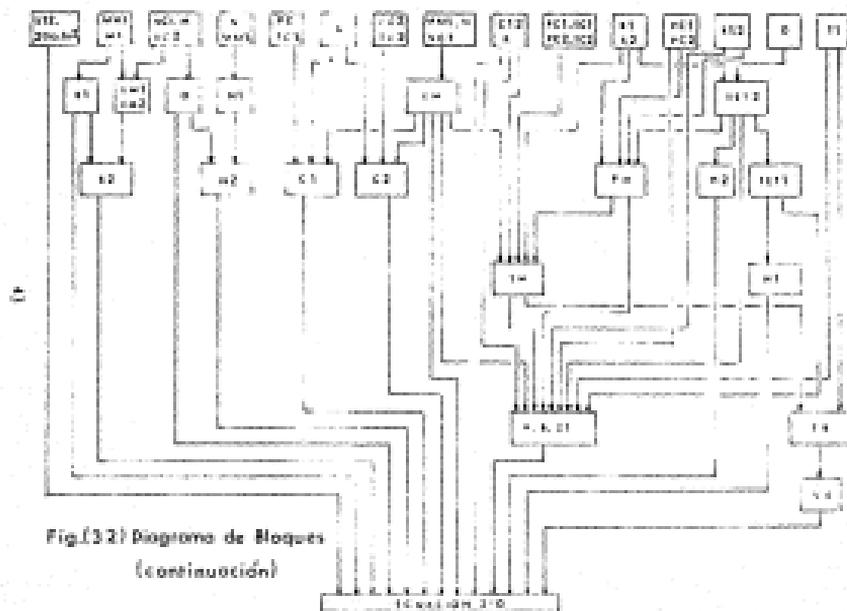
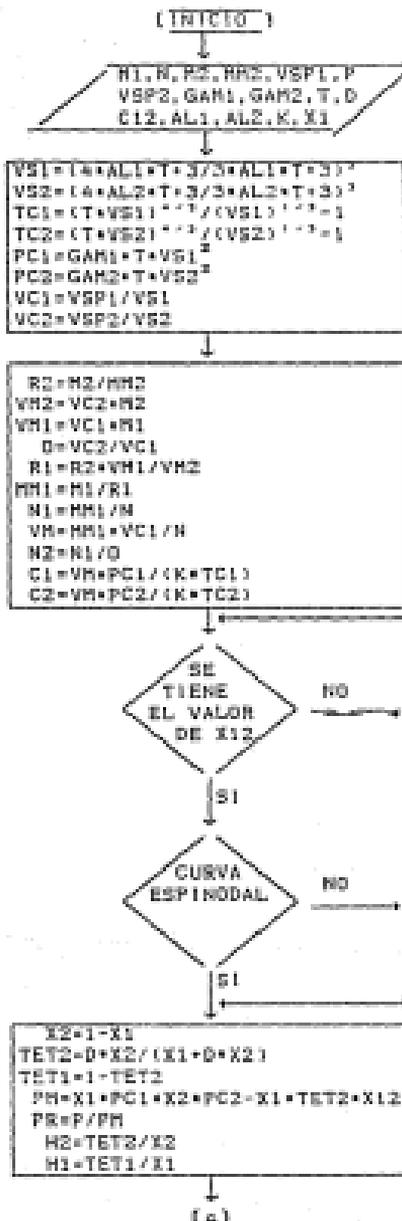


Fig.(33) Diagrama de Hoques
(continuación)



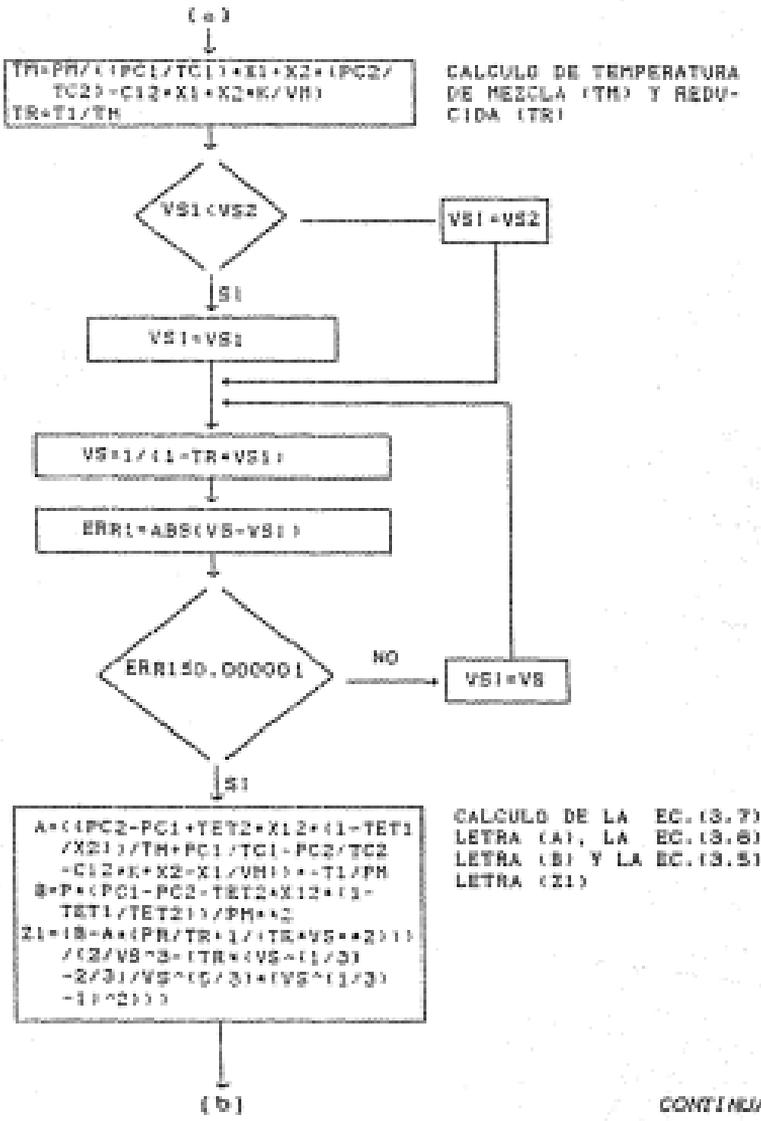
INFORMACION QUE DEBE SER ALIMENTADA AL PROGRAMA

BLOQUE DE CALCULO DE CONDICIONES CRITICAS

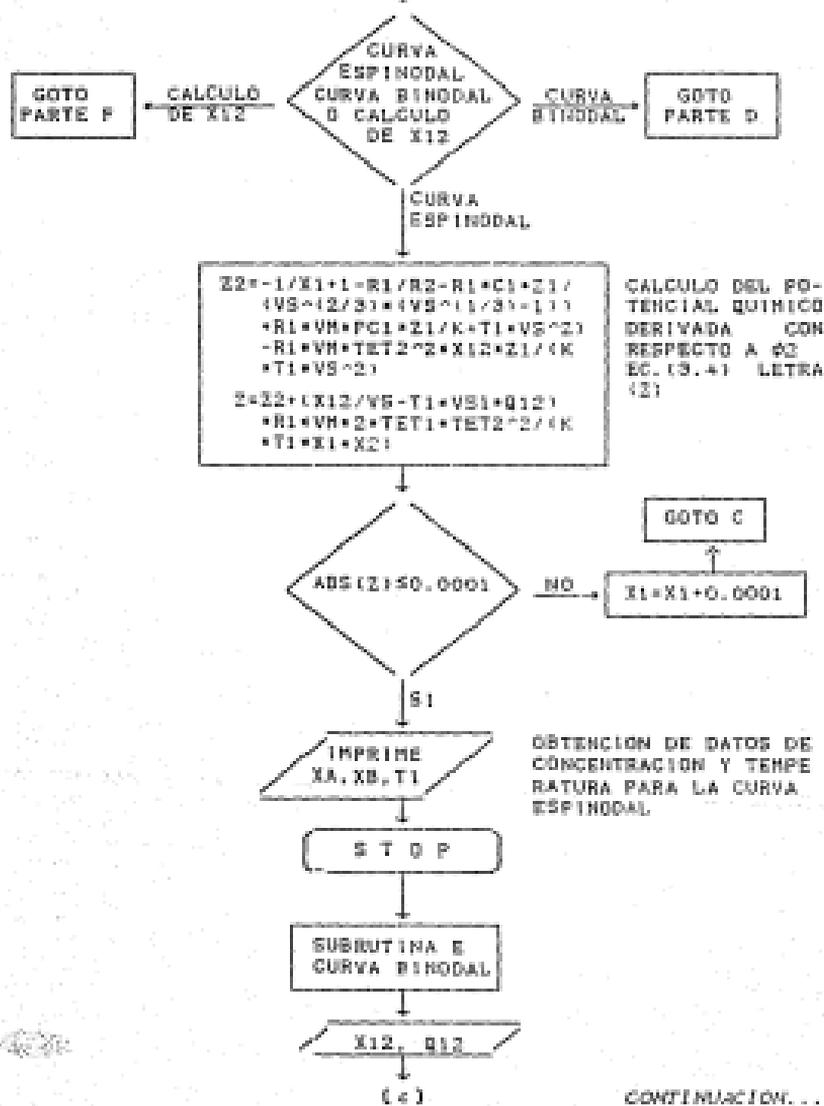
CALCULO DE VARIABLES QUE SE NECESITAN PARA OBTENER EL PARAMETRO DE INTERACCION (X12)

CALCULO DE VARIABLES PARA RESOLVER LA EC. (3.4)

FIG. (3.4)
 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA DEDICADO A RESOLVER LAS ECS. (3.2 a 3.7)

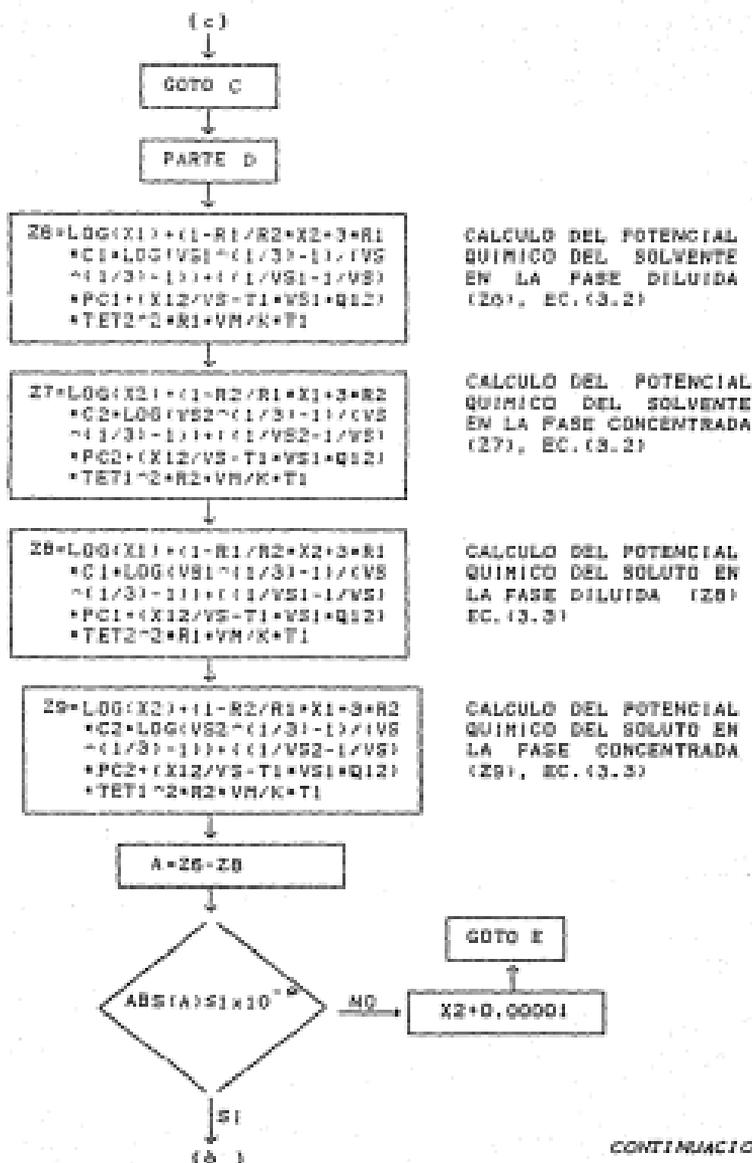


(b)

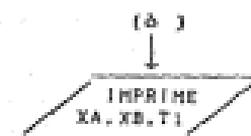


(c)

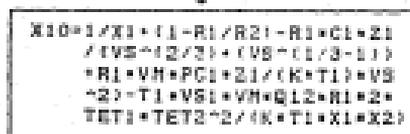
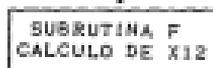
CONTINUACION...



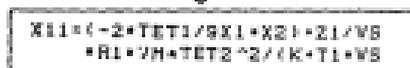
CONTINUACION...



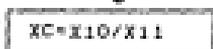
DATOS OBTENIDOS DE CONCENTRACION
Y TEMPERATURA PARA LA CURVA
BINODAL



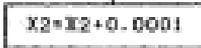
CALCULO DEL PARAMETRO
DE ENERGIA DE INTE-
RACCION X12
(PRIMERA PARTE)



CALCULO DEL PARAMETRO
DE ENERGIA DE INTE-
RACCION X12.
(SEGUNDA PARTE)

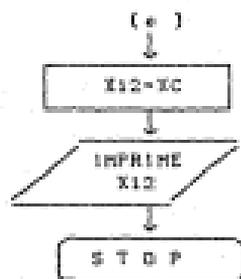


CALCULO DEL PARAMETRO DE
ENERGIA DE INTERACCION X12
(TERCERA PARTE)



(e)

CONTINUACION ...



CALCULO DEL PARAMETRO
DE ENERGIA INTERACCIONAL
X12

{ CONTINUACION ... }

```
210 V51=V51
220 GOTO 240
230 V51=V52
240 V51=(PR+V51)*2-31/(PR+V51)*2-3-TR+V51;.13
250 IF ABS(V51-V511)*.000001 THEN 260 ELSE 240
260 V51=V5
270 GOTO 240
280 A=(PC2-PC1)*TET2*X12+(1-TET1)*X24L)/TR+(PC1/TC1)*PC2/PC2-Q12*K+(X24L)*X11L)/
VMB14-T11L)/PR
290 B=(PC1-PC2)*TET2*X12+(1-TET1)*TET2)/PR*2)
300 Z1=(B-A)/(PR*TR+1);TR=V5*Z1+(12/V5)*3-4TR+(V5*11/3)-2/31/V5*15/3+(V5*11/3)-
51*Z1)1
310 ON V GOTO 310,320,330,340,370,370
320 Z2=(1/3)*L1*(1-B1/PR2-B1*Q1+Z1)*V5*(2/3)+V5*(1/3)+1/3-B1*WH*PC1-Z1/3*(T1L1)*W
330 Z1-B1*WH*TET2-Z*X12-Z1/3*(K*T1L1)*V5*3)
340 Z2-Z1*(12/V5-T1L1)*V5+Q12*(B1*WH+Q1*TET1)*TET2/3*(K*T1L1)*X11L)*X21L)1)
350 IF Z20 AND ZR=0 THEN 410 ELSE 400
400 IF Z20 AND ZR=0 THEN 410 ELSE 400
410 ZR=Z
412 IF J22 THEN 470 ELSE 420
420 X41L=X24L)
430 J=J+1
440 IF ABS(Z-ZR)*.0001 THEN 441
441 ZR=Z
442 X21L=X24L)*.001
443 GOTO 449
445 X21L=X24L)*.0001
449 ZR=Z
450 IF X21L)*.1 GOTO 400
460 GOTO 100
470 X81L=X24L)
475 LPRINT "BA=";X41L,"XB=";X81L,"T=";T1L1)
480 T1L1=13-T11L1)*.5
490 NEXT L
492 STOP
494 END
500 GOTO 510
511 A3=.0001;A2=.03
512 INPUT "DAME X12";X12)
513 INPUT "DAME Q12";Q12)
514 INPUT "DAME CONDA LA FRONTERA 1";A4)
515 INPUT "DAME TEM. INICIAL 1";T111)
516 TP=205.65;R=(TP-T111)/.5;A1=A4-.01
520 FOR L=1 TO N
530 X24L=A4
532 V=4
534 I=3
546 GOTO 100
```

(CONTINUATION...)

```
670 Z6=1-LOG(X1/L1)+1-R1/R2+Z5/L1+3-R1+Q1-LOG(V5/11/3-11/R1+V5/R1)
/V51-1/V51+PC1+X1/V5-T1/L1+R3+Q31+TET2*2+R1+V5/R1/T1/L1
680 Z7=1-LOG(X2/L1)+1-R2/R1+R1/L1+3-R2+Q2-LOG(V52/11/3-11/R2+V52/R1)
/V52-1/V52+PC2+X2/V5-T1/L1+R3+Q31+TET1*2+R2+V52/R1/T1/L1
690 X21=Z2/L1
690 IF Z2<1+41 THEN 640 ELSE 610
610 X2/L1=Z2/1+.00005
612 I=1+I
620 GOTO 660
640 X2/L1=41
650 I=1+I
660 V=5
662 J=1
664 R=J-1
666 GOTO 100
676 Z6=1-LOG(Z2/L1)+1-R1/R2+Z5/L1+3-R1+Q1-LOG(V51/11/3-11/R1+V51/R1)
/V51-1/V51+PC1+Z2/V5-T1/L1+V51+Q12+TET2*2+R1+V51/R1/T1/L1
686 Z7=1-LOG(X2/L1)+1-R2/R1+X1/L1+3-R2+Q2-LOG(V52/11/3-11/R2+V52/R1)
/V52-1/V52+PC2+Z2/V5-T1/L1+V52+Q12+Q0+TET1*2+R2+V52/R1/T1/L1
692 X21=Z2/L1
694 I=I
696 A=Z7/J+Z7/11
698 IF ABS(A)-1E-09 THEN 740
700 I=I+5
702 IF I=6 THEN 710 ELSE 680
710 X2/L1=Z2/1+.00005
712 IF X2/L1=41 THEN 760
712 J=J+5
714 GOTO 660
716 LPKINT "A=";X21;"X3=";Z2/11;"T1=";T1/L1
718 A=X2/1+.001
718 A=X2/1+.0005
718 A=X2/1+.01
718 A=X2/1+.01
718 T1/L1=T1/L1+.5
718 NEXT L
718 STOP
718 END
900 GOTO 100
910 X30=1-X1/L1+1-R1/R2-R1+Q1+Q1/V5+Q2/3+V5/11/3-11/R1+V5/R1+Z1/R1+T1/L1
+V5*2+T1/L1+V51+V5+Q32+R1+2+TET1+TET2*2+R1+T1/L1+X2/L1
920 X11=1-2*TET1/X1/L1+Z2/L1+21/V51+R1+V5+TET2*2+R1+T1/L1+V5
930 Z6=X1/R1
932 PRINT "Z1=";Z1;"Z2=";Z2;"Z3=";Z3;"Z4=";Z4;"Z5=";Z5;"Z6=";Z6;"Z7=";Z7;"Z8=";Z8;"Z9=";Z9;"Z10=";Z10;"Z11=";Z11;"Z12=";Z12;"Z13=";Z13;"Z14=";Z14;"Z15=";Z15;"Z16=";Z16;"Z17=";Z17;"Z18=";Z18;"Z19=";Z19;"Z20=";Z20;"Z21=";Z21;"Z22=";Z22;"Z23=";Z23;"Z24=";Z24;"Z25=";Z25;"Z26=";Z26;"Z27=";Z27;"Z28=";Z28;"Z29=";Z29;"Z30=";Z30;"Z31=";Z31;"Z32=";Z32;"Z33=";Z33;"Z34=";Z34;"Z35=";Z35;"Z36=";Z36;"Z37=";Z37;"Z38=";Z38;"Z39=";Z39;"Z40=";Z40;"Z41=";Z41;"Z42=";Z42;"Z43=";Z43;"Z44=";Z44;"Z45=";Z45;"Z46=";Z46;"Z47=";Z47;"Z48=";Z48;"Z49=";Z49;"Z50=";Z50;"Z51=";Z51;"Z52=";Z52;"Z53=";Z53;"Z54=";Z54;"Z55=";Z55;"Z56=";Z56;"Z57=";Z57;"Z58=";Z58;"Z59=";Z59;"Z60=";Z60;"Z61=";Z61;"Z62=";Z62;"Z63=";Z63;"Z64=";Z64;"Z65=";Z65;"Z66=";Z66;"Z67=";Z67;"Z68=";Z68;"Z69=";Z69;"Z70=";Z70;"Z71=";Z71;"Z72=";Z72;"Z73=";Z73;"Z74=";Z74;"Z75=";Z75;"Z76=";Z76;"Z77=";Z77;"Z78=";Z78;"Z79=";Z79;"Z80=";Z80;"Z81=";Z81;"Z82=";Z82;"Z83=";Z83;"Z84=";Z84;"Z85=";Z85;"Z86=";Z86;"Z87=";Z87;"Z88=";Z88;"Z89=";Z89;"Z90=";Z90;"Z91=";Z91;"Z92=";Z92;"Z93=";Z93;"Z94=";Z94;"Z95=";Z95;"Z96=";Z96;"Z97=";Z97;"Z98=";Z98;"Z99=";Z99;"Z100=";Z100;"Z101=";Z101;"Z102=";Z102;"Z103=";Z103;"Z104=";Z104;"Z105=";Z105;"Z106=";Z106;"Z107=";Z107;"Z108=";Z108;"Z109=";Z109;"Z110=";Z110;"Z111=";Z111;"Z112=";Z112;"Z113=";Z113;"Z114=";Z114;"Z115=";Z115;"Z116=";Z116;"Z117=";Z117;"Z118=";Z118;"Z119=";Z119;"Z120=";Z120;"Z121=";Z121;"Z122=";Z122;"Z123=";Z123;"Z124=";Z124;"Z125=";Z125;"Z126=";Z126;"Z127=";Z127;"Z128=";Z128;"Z129=";Z129;"Z130=";Z130;"Z131=";Z131;"Z132=";Z132;"Z133=";Z133;"Z134=";Z134;"Z135=";Z135;"Z136=";Z136;"Z137=";Z137;"Z138=";Z138;"Z139=";Z139;"Z140=";Z140;"Z141=";Z141;"Z142=";Z142;"Z143=";Z143;"Z144=";Z144;"Z145=";Z145;"Z146=";Z146;"Z147=";Z147;"Z148=";Z148;"Z149=";Z149;"Z150=";Z150;"Z151=";Z151;"Z152=";Z152;"Z153=";Z153;"Z154=";Z154;"Z155=";Z155;"Z156=";Z156;"Z157=";Z157;"Z158=";Z158;"Z159=";Z159;"Z160=";Z160;"Z161=";Z161;"Z162=";Z162;"Z163=";Z163;"Z164=";Z164;"Z165=";Z165;"Z166=";Z166;"Z167=";Z167;"Z168=";Z168;"Z169=";Z169;"Z170=";Z170;"Z171=";Z171;"Z172=";Z172;"Z173=";Z173;"Z174=";Z174;"Z175=";Z175;"Z176=";Z176;"Z177=";Z177;"Z178=";Z178;"Z179=";Z179;"Z180=";Z180;"Z181=";Z181;"Z182=";Z182;"Z183=";Z183;"Z184=";Z184;"Z185=";Z185;"Z186=";Z186;"Z187=";Z187;"Z188=";Z188;"Z189=";Z189;"Z190=";Z190;"Z191=";Z191;"Z192=";Z192;"Z193=";Z193;"Z194=";Z194;"Z195=";Z195;"Z196=";Z196;"Z197=";Z197;"Z198=";Z198;"Z199=";Z199;"Z200=";Z200;"Z201=";Z201;"Z202=";Z202;"Z203=";Z203;"Z204=";Z204;"Z205=";Z205;"Z206=";Z206;"Z207=";Z207;"Z208=";Z208;"Z209=";Z209;"Z210=";Z210;"Z211=";Z211;"Z212=";Z212;"Z213=";Z213;"Z214=";Z214;"Z215=";Z215;"Z216=";Z216;"Z217=";Z217;"Z218=";Z218;"Z219=";Z219;"Z220=";Z220;"Z221=";Z221;"Z222=";Z222;"Z223=";Z223;"Z224=";Z224;"Z225=";Z225;"Z226=";Z226;"Z227=";Z227;"Z228=";Z228;"Z229=";Z229;"Z230=";Z230;"Z231=";Z231;"Z232=";Z232;"Z233=";Z233;"Z234=";Z234;"Z235=";Z235;"Z236=";Z236;"Z237=";Z237;"Z238=";Z238;"Z239=";Z239;"Z240=";Z240;"Z241=";Z241;"Z242=";Z242;"Z243=";Z243;"Z244=";Z244;"Z245=";Z245;"Z246=";Z246;"Z247=";Z247;"Z248=";Z248;"Z249=";Z249;"Z250=";Z250;"Z251=";Z251;"Z252=";Z252;"Z253=";Z253;"Z254=";Z254;"Z255=";Z255;"Z256=";Z256;"Z257=";Z257;"Z258=";Z258;"Z259=";Z259;"Z260=";Z260;"Z261=";Z261;"Z262=";Z262;"Z263=";Z263;"Z264=";Z264;"Z265=";Z265;"Z266=";Z266;"Z267=";Z267;"Z268=";Z268;"Z269=";Z269;"Z270=";Z270;"Z271=";Z271;"Z272=";Z272;"Z273=";Z273;"Z274=";Z274;"Z275=";Z275;"Z276=";Z276;"Z277=";Z277;"Z278=";Z278;"Z279=";Z279;"Z280=";Z280;"Z281=";Z281;"Z282=";Z282;"Z283=";Z283;"Z284=";Z284;"Z285=";Z285;"Z286=";Z286;"Z287=";Z287;"Z288=";Z288;"Z289=";Z289;"Z290=";Z290;"Z291=";Z291;"Z292=";Z292;"Z293=";Z293;"Z294=";Z294;"Z295=";Z295;"Z296=";Z296;"Z297=";Z297;"Z298=";Z298;"Z299=";Z299;"Z300=";Z300;"Z301=";Z301;"Z302=";Z302;"Z303=";Z303;"Z304=";Z304;"Z305=";Z305;"Z306=";Z306;"Z307=";Z307;"Z308=";Z308;"Z309=";Z309;"Z310=";Z310;"Z311=";Z311;"Z312=";Z312;"Z313=";Z313;"Z314=";Z314;"Z315=";Z315;"Z316=";Z316;"Z317=";Z317;"Z318=";Z318;"Z319=";Z319;"Z320=";Z320;"Z321=";Z321;"Z322=";Z322;"Z323=";Z323;"Z324=";Z324;"Z325=";Z325;"Z326=";Z326;"Z327=";Z327;"Z328=";Z328;"Z329=";Z329;"Z330=";Z330;"Z331=";Z331;"Z332=";Z332;"Z333=";Z333;"Z334=";Z334;"Z335=";Z335;"Z336=";Z336;"Z337=";Z337;"Z338=";Z338;"Z339=";Z339;"Z340=";Z340;"Z341=";Z341;"Z342=";Z342;"Z343=";Z343;"Z344=";Z344;"Z345=";Z345;"Z346=";Z346;"Z347=";Z347;"Z348=";Z348;"Z349=";Z349;"Z350=";Z350;"Z351=";Z351;"Z352=";Z352;"Z353=";Z353;"Z354=";Z354;"Z355=";Z355;"Z356=";Z356;"Z357=";Z357;"Z358=";Z358;"Z359=";Z359;"Z360=";Z360;"Z361=";Z361;"Z362=";Z362;"Z363=";Z363;"Z364=";Z364;"Z365=";Z365;"Z366=";Z366;"Z367=";Z367;"Z368=";Z368;"Z369=";Z369;"Z370=";Z370;"Z371=";Z371;"Z372=";Z372;"Z373=";Z373;"Z374=";Z374;"Z375=";Z375;"Z376=";Z376;"Z377=";Z377;"Z378=";Z378;"Z379=";Z379;"Z380=";Z380;"Z381=";Z381;"Z382=";Z382;"Z383=";Z383;"Z384=";Z384;"Z385=";Z385;"Z386=";Z386;"Z387=";Z387;"Z388=";Z388;"Z389=";Z389;"Z390=";Z390;"Z391=";Z391;"Z392=";Z392;"Z393=";Z393;"Z394=";Z394;"Z395=";Z395;"Z396=";Z396;"Z397=";Z397;"Z398=";Z398;"Z399=";Z399;"Z400=";Z400;"Z401=";Z401;"Z402=";Z402;"Z403=";Z403;"Z404=";Z404;"Z405=";Z405;"Z406=";Z406;"Z407=";Z407;"Z408=";Z408;"Z409=";Z409;"Z410=";Z410;"Z411=";Z411;"Z412=";Z412;"Z413=";Z413;"Z414=";Z414;"Z415=";Z415;"Z416=";Z416;"Z417=";Z417;"Z418=";Z418;"Z419=";Z419;"Z420=";Z420;"Z421=";Z421;"Z422=";Z422;"Z423=";Z423;"Z424=";Z424;"Z425=";Z425;"Z426=";Z426;"Z427=";Z427;"Z428=";Z428;"Z429=";Z429;"Z430=";Z430;"Z431=";Z431;"Z432=";Z432;"Z433=";Z433;"Z434=";Z434;"Z435=";Z435;"Z436=";Z436;"Z437=";Z437;"Z438=";Z438;"Z439=";Z439;"Z440=";Z440;"Z441=";Z441;"Z442=";Z442;"Z443=";Z443;"Z444=";Z444;"Z445=";Z445;"Z446=";Z446;"Z447=";Z447;"Z448=";Z448;"Z449=";Z449;"Z450=";Z450;"Z451=";Z451;"Z452=";Z452;"Z453=";Z453;"Z454=";Z454;"Z455=";Z455;"Z456=";Z456;"Z457=";Z457;"Z458=";Z458;"Z459=";Z459;"Z460=";Z460;"Z461=";Z461;"Z462=";Z462;"Z463=";Z463;"Z464=";Z464;"Z465=";Z465;"Z466=";Z466;"Z467=";Z467;"Z468=";Z468;"Z469=";Z469;"Z470=";Z470;"Z471=";Z471;"Z472=";Z472;"Z473=";Z473;"Z474=";Z474;"Z475=";Z475;"Z476=";Z476;"Z477=";Z477;"Z478=";Z478;"Z479=";Z479;"Z480=";Z480;"Z481=";Z481;"Z482=";Z482;"Z483=";Z483;"Z484=";Z484;"Z485=";Z485;"Z486=";Z486;"Z487=";Z487;"Z488=";Z488;"Z489=";Z489;"Z490=";Z490;"Z491=";Z491;"Z492=";Z492;"Z493=";Z493;"Z494=";Z494;"Z495=";Z495;"Z496=";Z496;"Z497=";Z497;"Z498=";Z498;"Z499=";Z499;"Z500=";Z500;"Z501=";Z501;"Z502=";Z502;"Z503=";Z503;"Z504=";Z504;"Z505=";Z505;"Z506=";Z506;"Z507=";Z507;"Z508=";Z508;"Z509=";Z509;"Z510=";Z510;"Z511=";Z511;"Z512=";Z512;"Z513=";Z513;"Z514=";Z514;"Z515=";Z515;"Z516=";Z516;"Z517=";Z517;"Z518=";Z518;"Z519=";Z519;"Z520=";Z520;"Z521=";Z521;"Z522=";Z522;"Z523=";Z523;"Z524=";Z524;"Z525=";Z525;"Z526=";Z526;"Z527=";Z527;"Z528=";Z528;"Z529=";Z529;"Z530=";Z530;"Z531=";Z531;"Z532=";Z532;"Z533=";Z533;"Z534=";Z534;"Z535=";Z535;"Z536=";Z536;"Z537=";Z537;"Z538=";Z538;"Z539=";Z539;"Z540=";Z540;"Z541=";Z541;"Z542=";Z542;"Z543=";Z543;"Z544=";Z544;"Z545=";Z545;"Z546=";Z546;"Z547=";Z547;"Z548=";Z548;"Z549=";Z549;"Z550=";Z550;"Z551=";Z551;"Z552=";Z552;"Z553=";Z553;"Z554=";Z554;"Z555=";Z555;"Z556=";Z556;"Z557=";Z557;"Z558=";Z558;"Z559=";Z559;"Z560=";Z560;"Z561=";Z561;"Z562=";Z562;"Z563=";Z563;"Z564=";Z564;"Z565=";Z565;"Z566=";Z566;"Z567=";Z567;"Z568=";Z568;"Z569=";Z569;"Z570=";Z570;"Z571=";Z571;"Z572=";Z572;"Z573=";Z573;"Z574=";Z574;"Z575=";Z575;"Z576=";Z576;"Z577=";Z577;"Z578=";Z578;"Z579=";Z579;"Z580=";Z580;"Z581=";Z581;"Z582=";Z582;"Z583=";Z583;"Z584=";Z584;"Z585=";Z585;"Z586=";Z586;"Z587=";Z587;"Z588=";Z588;"Z589=";Z589;"Z590=";Z590;"Z591=";Z591;"Z592=";Z592;"Z593=";Z593;"Z594=";Z594;"Z595=";Z595;"Z596=";Z596;"Z597=";Z597;"Z598=";Z598;"Z599=";Z599;"Z600=";Z600;"Z601=";Z601;"Z602=";Z602;"Z603=";Z603;"Z604=";Z604;"Z605=";Z605;"Z606=";Z606;"Z607=";Z607;"Z608=";Z608;"Z609=";Z609;"Z610=";Z610;"Z611=";Z611;"Z612=";Z612;"Z613=";Z613;"Z614=";Z614;"Z615=";Z615;"Z616=";Z616;"Z617=";Z617;"Z618=";Z618;"Z619=";Z619;"Z620=";Z620;"Z621=";Z621;"Z622=";Z622;"Z623=";Z623;"Z624=";Z624;"Z625=";Z625;"Z626=";Z626;"Z627=";Z627;"Z628=";Z628;"Z629=";Z629;"Z630=";Z630;"Z631=";Z631;"Z632=";Z632;"Z633=";Z633;"Z634=";Z634;"Z635=";Z635;"Z636=";Z636;"Z637=";Z637;"Z638=";Z638;"Z639=";Z639;"Z640=";Z640;"Z641=";Z641;"Z642=";Z642;"Z643=";Z643;"Z644=";Z644;"Z645=";Z645;"Z646=";Z646;"Z647=";Z647;"Z648=";Z648;"Z649=";Z649;"Z650=";Z650;"Z651=";Z651;"Z652=";Z652;"Z653=";Z653;"Z654=";Z654;"Z655=";Z655;"Z656=";Z656;"Z657=";Z657;"Z658=";Z658;"Z659=";Z659;"Z660=";Z660;"Z661=";Z661;"Z662=";Z662;"Z663=";Z663;"Z664=";Z664;"Z665=";Z665;"Z666=";Z666;"Z667=";Z667;"Z668=";Z668;"Z669=";Z669;"Z670=";Z670;"Z671=";Z671;"Z672=";Z672;"Z673=";Z673;"Z674=";Z674;"Z675=";Z675;"Z676=";Z676;"Z677=";Z677;"Z678=";Z678;"Z679=";Z679;"Z680=";Z680;"Z681=";Z681;"Z682=";Z682;"Z683=";Z683;"Z684=";Z684;"Z685=";Z685;"Z686=";Z686;"Z687=";Z687;"Z688=";Z688;"Z689=";Z689;"Z690=";Z690;"Z691=";Z691;"Z692=";Z692;"Z693=";Z693;"Z694=";Z694;"Z695=";Z695;"Z696=";Z696;"Z697=";Z697;"Z698=";Z698;"Z699=";Z699;"Z700=";Z700;"Z701=";Z701;"Z702=";Z702;"Z703=";Z703;"Z704=";Z704;"Z705=";Z705;"Z706=";Z706;"Z707=";Z707;"Z708=";Z708;"Z709=";Z709;"Z710=";Z710;"Z711=";Z711;"Z712=";Z712;"Z713=";Z713;"Z714=";Z714;"Z715=";Z715;"Z716=";Z716;"Z717=";Z717;"Z718=";Z718;"Z719=";Z719;"Z720=";Z720;"Z721=";Z721;"Z722=";Z722;"Z723=";Z723;"Z724=";Z724;"Z725=";Z725;"Z726=";Z726;"Z727=";Z727;"Z728=";Z728;"Z729=";Z729;"Z730=";Z730;"Z731=";Z731;"Z732=";Z732;"Z733=";Z733;"Z734=";Z734;"Z735=";Z735;"Z736=";Z736;"Z737=";Z737;"Z738=";Z738;"Z739=";Z739;"Z740=";Z740;"Z741=";Z741;"Z742=";Z742;"Z743=";Z743;"Z744=";Z744;"Z745=";Z745;"Z746=";Z746;"Z747=";Z747;"Z748=";Z748;"Z749=";Z749;"Z750=";Z750;"Z751=";Z751;"Z752=";Z752;"Z753=";Z753;"Z754=";Z754;"Z755=";Z755;"Z756=";Z756;"Z757=";Z757;"Z758=";Z758;"Z759=";Z759;"Z760=";Z760;"Z761=";Z761;"Z762=";Z762;"Z763=";Z763;"Z764=";Z764;"Z765=";Z765;"Z766=";Z766;"Z767=";Z767;"Z768=";Z768;"Z769=";Z769;"Z770=";Z770;"Z771=";Z771;"Z772=";Z772;"Z773=";Z773;"Z774=";Z774;"Z775=";Z775;"Z776=";Z776;"Z777=";Z777;"Z778=";Z778;"Z779=";Z779;"Z780=";Z780;"Z781=";Z781;"Z782=";Z782;"Z783=";Z783;"Z784=";Z784;"Z785=";Z785;"Z786=";Z786;"Z787=";Z787;"Z788=";Z788;"Z789=";Z789;"Z790=";Z790;"Z791=";Z791;"Z792=";Z792;"Z793=";Z793;"Z794=";Z794;"Z795=";Z795;"Z796=";Z796;"Z797=";Z797;"Z798=";Z798;"Z799=";Z799;"Z800=";Z800;"Z801=";Z801;"Z802=";Z802;"Z803=";Z803;"Z804=";Z804;"Z805=";Z805;"Z806=";Z806;"Z807=";Z807;"Z808=";Z808;"Z809=";Z809;"Z810=";Z810;"Z811=";Z811;"Z812=";Z812;"Z813=";Z813;"Z814=";Z814;"Z815=";Z815;"Z816=";Z816;"Z817=";Z817;"Z818=";Z818;"Z819=";Z819;"Z820=";Z820;"Z821=";Z821;"Z822=";Z822;"Z823=";Z823;"Z824=";Z824;"Z825=";Z825;"Z826=";Z826;"Z827=";Z827;"Z828=";Z828;"Z829=";Z829;"Z830=";Z830;"Z831=";Z831;"Z832=";Z832;"Z833=";Z833;"Z834=";Z834;"Z835=";Z835;"Z836=";Z836;"Z837=";Z837;"Z838=";Z838;"Z839=";Z839;"Z840=";Z840;"Z841=";Z841;"Z842=";Z842;"Z843=";Z843;"Z844=";Z844;"Z845=";Z845;"Z846=";Z846;"Z847=";Z847;"Z848=";Z848;"Z849=";Z849;"Z850=";Z850;"Z851=";Z851;"Z852=";Z852;"Z853=";Z853;"Z854=";Z854;"Z855=";Z855;"Z856=";Z856;"Z857=";Z857;"Z858=";Z858;"Z859=";Z859;"Z860=";Z860;"Z861=";Z861;"Z862=";Z862;"Z863=";Z863;"Z864=";Z864;"Z865=";Z865;"Z866=";Z866;"Z867=";Z867;"Z868=";Z868;"Z869=";Z869;"Z870=";Z870;"Z871=";Z871;"Z872=";Z872;"Z873=";Z873;"Z874=";Z874;"Z875=";Z875;"Z876=";Z876;"Z877=";Z877;"Z878=";Z878;"Z879=";Z879;"Z880=";Z880;"Z881=";Z881;"Z882=";Z882;"Z883=";Z883;"Z884=";Z884;"Z885=";Z885;"Z886=";Z886;"Z887=";Z887;"Z888=";Z888;"Z889=";Z889;"Z890=";Z890;"Z891=";Z891;"Z892=";Z892;"Z893=";Z893;"Z894=";Z894;"Z895=";Z895;"Z896=";Z896;"Z897=";Z897;"Z898=";Z898;"Z899=";Z899;"Z900=";Z900;"Z901=";Z901;"Z902=";Z902;"Z903=";Z903;"Z904=";Z904;"Z905=";Z905;"Z906=";Z906;"Z907=";Z907;"Z908=";Z908;"Z909=";Z909;"Z910=";Z910;"Z911=";Z911;"Z912=";Z912;"Z913=";Z913;"Z914=";Z914;"Z915=";Z915;"Z916=";Z916;"Z917=";Z917;"Z918=";Z918;"Z919=";Z919;"Z920=";Z920;"Z921=";Z921;"Z922=";Z922;"Z923=";Z923;"Z924=";Z924;"Z925=";Z925;"Z926=";Z926;"Z927=";Z927;"Z928=";Z928;"Z929=";Z929;"Z930=";Z930;"Z931=";Z931;"Z932=";Z932;"Z933=";Z933;"Z934=";Z934;"Z935=";Z935;"Z936=";Z936;"Z937=";Z937;"Z938=";Z938;"Z939=";Z939;"Z940=";Z940;"Z941=";Z941;"Z942=";Z942;"Z943=";Z943;"Z944=";Z944;"Z945=";Z945;"Z946=";Z946;"Z947=";Z947;"Z948=";Z948;"Z949=";Z949;"Z950=";Z950;"Z951=";Z951;"Z952=";Z952;"Z953=";Z953;"Z954=";Z954;"Z955=";Z955;"Z956=";Z956;"Z957=";Z957;"Z958=";Z958;"Z959=";Z959;"Z960=";Z960;"Z961=";Z961;"Z962=";Z962;"Z963=";Z963;"Z964=";Z964;"Z965=";Z965;"Z966=";Z966;"Z967=";Z967;"Z968=";Z968;"Z969=";Z969;"Z970=";Z970;"Z971=";Z971;"Z972=";Z972;"Z973=";Z973;"Z974=";Z974;"Z975=";Z975;"Z976=";Z976;"Z977=";Z977;"Z978=";Z978;"Z979=";Z979;"Z980=";Z980;"Z981=";Z981;"Z982=";Z982;"Z983=";Z983;"Z984=";Z984;"Z985=";Z985;"Z986=";Z986;"Z987=";Z987;"Z988=";Z988;"Z989=";Z989;"Z990=";Z990;"Z991=";Z991;"Z992=";Z992;"Z993=";Z993;"Z994=";Z994;"Z995=";Z995;"Z996=";Z996;"Z997=";Z997;"Z998=";Z998;"Z999=";Z999;"Z1000=";Z1000;"Z1001=";Z1001;"Z1002=";Z1002;"Z1003=";Z1003;"Z1004=";Z1004;"Z1005=";Z1005;"Z1006=";Z1006;"Z1007=";Z1007;"Z1008=";Z1008;"Z1009=";Z1009;"Z1010=";Z1010;"Z1011=";Z1011;"Z1012=";Z1012;"Z1013=";Z1013;"Z1014=";Z1014;"Z1015=";Z1015;"Z1016=";Z1016;"Z1017=";Z1017;"Z1018=";Z1018;"Z1019=";Z1019;"Z1020=";Z1020;"Z1021=";Z1021;"Z1022=";Z1022;"Z1023=";Z1023;"Z1024=";Z1024;"Z1025=";Z1025;"Z1026=";Z1026;"Z1027=";Z1027;"Z1028=";Z1028;"Z1029=";Z1029;"Z1030=";Z1030;"Z1031=";Z1031;"Z1032=";Z1032;"Z1033=";Z1033;"Z1034=";Z1034;"Z1035=";Z1035;"Z1036=";Z1036;"Z1037=";Z1037;"Z1038=";Z1038;"Z1039=";Z1039;"Z1040=";Z1040;"Z1041=";Z1041;"Z1042=";Z1042;"Z1043=";Z1043;"Z10
```

(CONTINUACION...)

```
960 X12=XC
970 V=2
980 GOTO 85
990 X12=XC
1000 X2(L)=X2(L)+.0001
1010 GOTO 900
1020 X12=XC
1030 X2(L)=X2(L)+.000025
1040 GOTO 900
```

NOMENCLATURA DEL PROGRAMA

- AL1 Coeficiente de expansión térmica del componente 1
- AL2 Coeficiente de expansión térmica del componente 2
- GAM1 Coeficiente de presión térmica del componente 1
- GAM2 Coeficiente de presión térmica del componente 2
- H1 Relación de superficie de contacto intermolecular por cada
suro del componente 1
- H2 Relación de superficie de contacto intermolecular por cada
suro del componente 2
- K Constante de Boltzmann
- M1 Peso molecular del componente 1
- M2 Peso molecular del componente 2
- MM1 Peso molecular del monómero 1
- MM2 Peso molecular del monómero 2
- N Número de Avogrado
- N1 Número de moléculas del componente 1
- N2 Número de moléculas del componente 2
- PC1 Presión crítica del componente 1

- PC2 Presión crítica del componente 2
- PH Presión característica de la mezcla
- Q12 Parámetro de entropía
- TC1 Temperatura crítica del componente 1
- TH Temperatura característica de la mezcla
- VS1 Volumen específico del componente 1
- VS2 Volumen específico del componente 2
- VC1 Volumen crítico del componente 1
- VC2 Volumen crítico del componente 2
- VH1 Volumen característico del componente 1
- VH2 Volumen característico del componente 2
- E12 Parámetro de energía interaccional
- X1 Fracción volumen del componente 1
- X2 Fracción volumen del componente 2
- A Derivada parcial de la temperatura con respecto a X2
- B Derivada parcial de la presión reducida con respecto a X2
- Z1 Derivada parcial del volumen reducido con respecto a X2
- Z Derivada parcial del potencial químico con respecto a X2

CAPITULO 4

RESULTADOS DEL PROGRAMA DE COMPUTACION

PARA LA ECUACION DE ESTADO DE FLORY

Para generar el diagrama de fase de PS en DOP se obtiene la curva espinodal mediante la Ec.(3.4), esta ecuacion como observamos es el potencial químico μ , derivado con respecto a ϕ_2 , que se encuentra en función del coeficiente de expansión térmica α Ec.(3.10), el coeficiente de presión térmica β y Ec.(3.12), el peso molecular del polímero M_v , temperatura del sistema T , volumen específico V_{sp} , sitios ocupados en la mezcla v_1 , volumen molecular del paquete-límite V^* .

Para generar cada una de las curvas de solubilidad se trabajó con un grupo de parámetros específicos que son S_1/S_2 , Q_{12} , Q_{12} , siendo la relación de superficie de contacto de la fase diluida y de la fase concentrada, parámetro de energía interaccional y parámetro de entropía respectivamente. Estos parámetros son muy importantes para las ecuaciones utilizadas que generan las curvas espinodal y binodal. En los cálculos se implementó un valor fijo

fijo para $S1/S2 = 1.2$ ya que por argumentos geométricos los valores límites encontrados fluctúan entre 0.41 y 2.4^{100} .

Los valores de $X12$ no tienen un área de restricción, pero se encuentra que guardan cierta relación con la escala de temperatura siendo de 51.09033 para todas las curvas de solubilidad excepto para las curvas de UCST que varían.

Los valores de $Q12$ no tienen tampoco intervalo de restricción dentro de las curvas de solubilidad que se ajustan en forma óptima al modelo. Sin embargo puede tener un intervalo muy amplio, por lo que para cada peso molecular diferente tuvo que ser variada.

Para generar las curvas espinoideas para diferentes pesos moleculares se utiliza la Ec.(3.4), mostrados en las Figs.(4.1), (4.2), (4.3), (4.4), (4.5).

Para obtener las curvas binodales se utilizan las Ecs.(3.2) y (3.3), que son el potencial químico de la fase diluida y de la fase concentrada y que se encuentra en función de las mismas variables que la Ec.(3.4). Para generar las curvas binodales se utilizan las condiciones de equilibrio de la Ec.(3.0) y la Ec.(3.1). Estas con-

diciones proporcionan los puntos de dicha curva mostrados en las Figs. 14.11, 14.21, 14.31, 14.41 y 14.51 para diferentes pesos moleculares.

Los puntos obtenidos de cada curva de solubilidad se encuentran en la TABLA 14.11 en donde se comparan los datos experimentales con los datos obtenidos del programa de computación resultantes de la aplicación de la ecuación de Estado de Flory

**TABLA (4.2) RESULTADOS OBTENIDOS DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA
 EMPLEANDO EL MODELO DE ESTADO DE FLORY PARA GENERAR
 LAS CURVAS ESPINODALES Y BINODALES**

Peso molecular del PS=200000

$K12=51.09033 \text{ atm}$

$Q12=-0.004993 \text{ atm}^2/\text{K}$

CURVA ESPINODAL

Concentración ϕ_A	ϕ_B	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
0.0318	0.1238	1.0
0.0331	0.1195	1.5
0.0345	0.1150	2.0
0.0361	0.1103	2.5
0.0380	0.1053	3.0
0.0402	0.1000	3.5
0.0428	0.0943	4.0
0.0462	0.0877	4.5
0.0510	0.0797	5.0

CURVA BINODAL

0.01135	0.1600	1.0
0.01324	0.1544	1.5
0.01488	0.1488	2.0
0.01658	0.1382	2.5
0.01882	0.1270	3.0
0.02189	0.1160	3.5
0.02524	0.1088	4.0
0.03139	0.0988	4.5
0.03988	0.0901	5.0

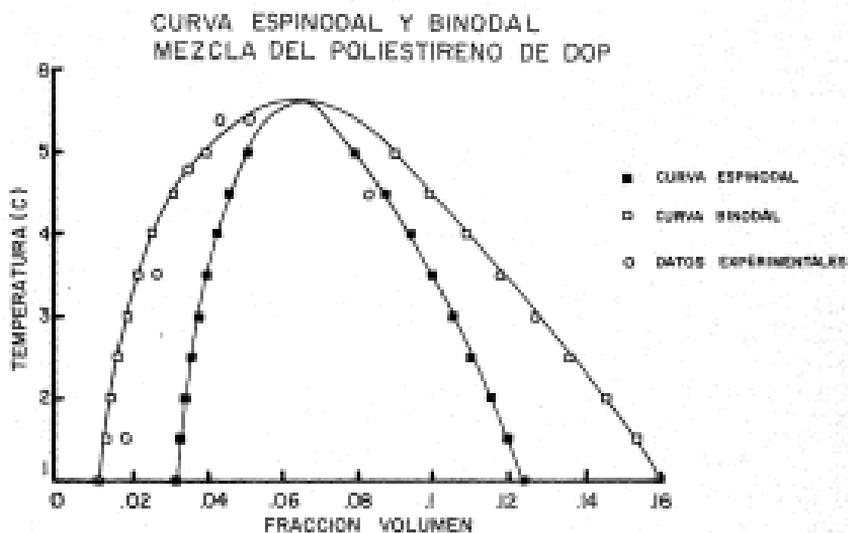


Fig. 4.1 DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DEL POLIESTIRENO ($M_w = 2 \times 10^5$) EN DOP.

TABLA (4.3) RESULTADOS OBTENIDOS DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA

EMPLEANDO EL MODELO DE ESTADO DE FLORY PARA GENERAR

LAS CURVAS ESPINODALES Y BINODALES

Peso molecular del PS=280000

$K_{12}=51.09039 \text{ atm}$

$Q_{12}=-0.004367 \text{ atm/}^{\circ}\text{K}$

CURVA ESPINODAL

Concentración		Temperatura
ϕ_A	ϕ_B	$^{\circ}\text{C}$
0.0294	0.0992	4.0
0.0309	0.0943	4.5
0.0329	0.0892	5.0
0.0353	0.0836	5.5
0.0383	0.0773	6.0
0.0427	0.0696	6.5

CURVA BINODAL

0.0130	0.1293	4.0
0.0147	0.1205	4.5
0.0175	0.1107	5.0
0.0209	0.1012	5.5
0.0259	0.0923	6.0
0.0343	0.0844	6.5

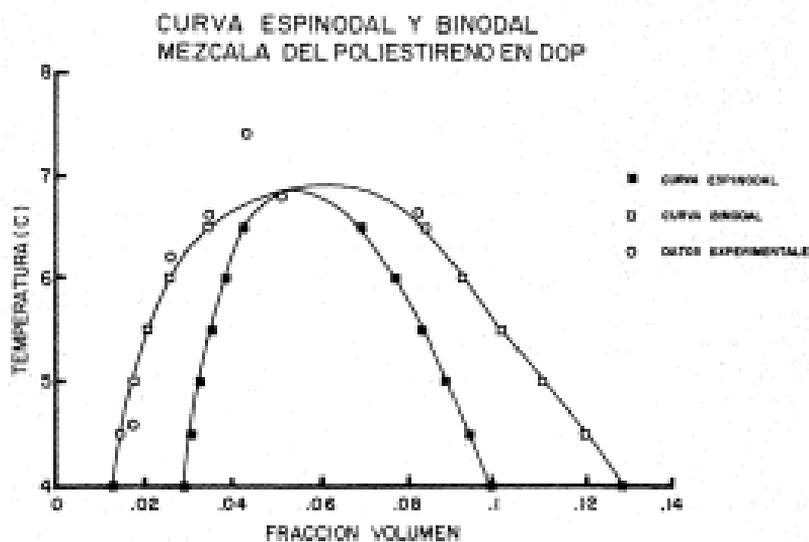


Fig. 4.2 DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DEL POLIESTIRENO ($M_w = 2.8 \times 10^5$) EN DOP.

TABLA (4.4) RESULTADOS OBTENIDOS DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA

EMPLEANDO EL MODELO DE ESTADO DE FLORY PARA GENERAR

LAS CURVAS ESPINODALES Y BINODALES

Peso molecular del PS=470000

K12=31.09033 atm.

Q12=-0.003663 atm/°K

CURVA ESPINODAL

Concentración φA	φB	Temperatura °C
0.0224	0.0799	6.5
0.0234	0.0749	7.0
0.0259	0.0696	7.5
0.0285	0.0637	8.0
0.0323	0.0585	8.5

CURVA BINODAL

0.0086	0.0100	6.5
0.0104	0.0910	7.0
0.0130	0.0826	7.5
0.0167	0.0745	8.0
0.0207	0.0662	8.5

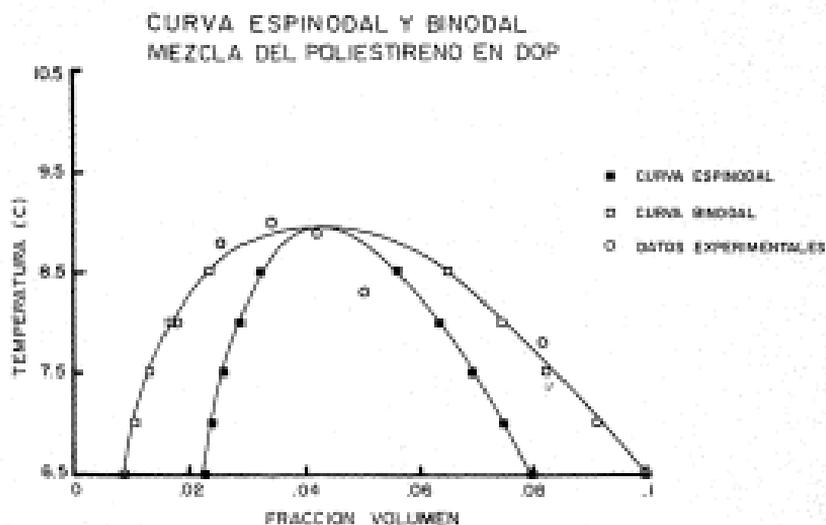


Fig. 4.3 DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DEL POLIESTIRENO ($M_w = 4,7 \times 10^5$) DOP.

TABLA (A.5) RESULTADOS OBTENIDOS DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA

EMPLEANDO EL MODELO DE ESTADO DE FLORY PARA GENERAR

LAS CURVAS ESPINODALES Y BINODALES.

Peso Molecular del PS=900000

$K_{12}=5.09033 \text{ atm}$

$Q_{12}=-0.002482 \text{ atm}^2/\text{K}$

CURVA ESPINODAL

Concentración	ϕ_B	Temperatura °C
0.0138	0.0697	7.0
0.0148	0.0652	7.5
0.0159	0.0604	8.0
0.0176	0.0553	8.5
0.0197	0.0496	9.0
0.0229	0.0428	9.5

CURVA BINODAL

0.00308	0.0902	7.0
0.00399	0.0817	7.5
0.00540	0.0735	8.0
0.00708	0.0638	8.5
0.00907	0.0552	9.0
0.01230	0.0453	9.5

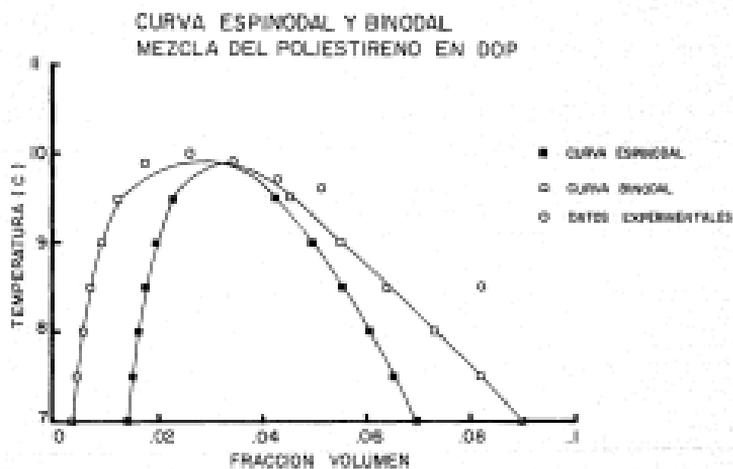


Fig. 4.4 DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DEL POLIESTIRENO ($M_w=9 \times 10^5$) EN DOP

TABLA (A.6) RESULTADOS OBTENIDOS DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA

EMPLEANDO EL MODELO DE ESTADO DE FLORY PARA GENERAR

LAS CURVAS ESPINODALES Y BINODALES

Peso Molecular del P6=1800000

$K_{12}=51.09033 \text{ atm}$

$Q_{12}=-0.002161 \text{ atm}^2/\text{K}$

CURVA ESPINODAL

Concentración ϕ_A	ϕ_B	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
0.0076	0.0840	8.0
0.0082	0.0599	8.5
0.0089	0.0556	9.0
0.0097	0.0512	9.5
0.0107	0.0465	10.0
0.0119	0.0415	10.5
0.0139	0.0358	11.0
0.0177	0.0284	11.5

CURVA BINODAL

0.00076	0.09115	8.0
0.00131	0.08695	8.5
0.00194	0.07965	9.0
0.00247	0.07265	9.5
0.00346	0.06314	10.0
0.00512	0.05325	10.5
0.00760	0.04434	11.0
0.00970	0.03510	11.5

CURVA ESPINODAL Y BINODAL
MEZCLA DEL POLIESTIRENO EN DOP

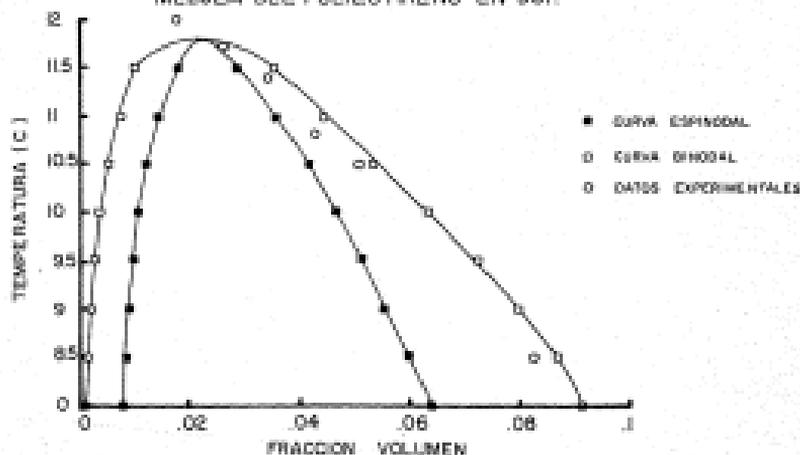


Fig.4.5 DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DEL POLIESTIRENO ($M_w = 1.8 \times 10^5$) EN DOP

TABLA (4.1)

RESULTADOS DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACION CON EL MODELO
DE FLORY CONTRA LOS DATOS EXPERIMENTALES
Y LA DIFERENCIAS DE RESIDUOS

$M_w=2 \times 10^5$				
Concentracion		Temp.	T_r	Residuo ₂
g/ml	ϕ_2			$(T_{exp}-T_r)^2$
0.0195	0.0177	1.81	2.75	1.5625
0.0288	0.0263	3.5	4.1	0.36
0.0381	0.0348	4.8	4.75	0.0025
0.0474	0.0432	5.4	5.2	0.04
0.0562	0.0512	5.4	5.5	0.1
0.0608	0.0528	4.5	5.44	0.8836
				2.8588

$M_w=2.8 \times 10^5$				
Concentracion		Temp.	T_r	Residuo ₂
g/ml	ϕ_2			$(T_{exp}-T_r)^2$
0.0195	0.0177	4.82	5.0	0.18
0.0288	0.0263	6.2	6.05	0.0225
0.0381	0.0348	6.6	6.51	0.0081
0.0474	0.0432	7.4	6.8	0.36
0.0562	0.0512	6.8	6.91	0.0121
0.0608	0.0528	6.6	6.54	0.09
				0.6227

$M_w=4.7 \times 10^5$				
Concentracion		Temp.	T_r	Residuo ₂
g/ml	ϕ_2			$(T_{exp}-T_r)^2$
0.0195	0.0177	8.05	8.58	0.0064
0.0288	0.0263	8.8	8.59	0.0441
0.0381	0.0348	9.0	8.76	0.0576
0.0474	0.0432	8.9	8.8	0.01
0.0562	0.0512	8.3	8.78	0.2116
0.0608	0.0528	7.8	7.5	0.09
				0.4197

CONTINUACION... TABLA 4.12

Nu=9x10 ⁵				Residuo
Concentracion		Temp.	Tf	(Temp-Tf) ²
g/l	φs			-----
0.0195	0.0177	9.57	9.75	0.0225
0.0288	0.0263	10.0	9.79	0.0441
0.0381	0.0348	9.9	9.73	0.0289
0.0474	0.0432	9.7	9.55	0.0225
0.0562	0.0512	9.6	9.32	0.1444
0.0608	0.0528	9.5	7.44	1.1236
				1.386

Nu=18x10 ⁵				Residuo
Concentracion		Temp.	Tf	(Temp-Tf) ²
g/l	φs			-----
0.0195	0.0177	12.0	11.7	0.09
0.0288	0.0263	11.7	11.69	0.0001
0.0381	0.0348	11.4	11.51	0.0121
0.0474	0.0432	10.8	11.05	0.0876
0.0562	0.0512	10.5	10.83	0.0169
0.0608	0.0528	9.5	8.78	0.0784
				0.1975

4.2.- Hipótesis de Trabajo

Como puede observarse de la suma de residuos al cuadrado de la temperatura la mayor desviación reportada corresponde la que tiene el peso molecular de 2×10^5 con una desviación cuadrática de 2.0588 la siguiente es de peso molecular de 9×10^5 con una desviación de 1.388, la que sigue es el de peso molecular de 2.8×10^5 con una desviación de 0.6227, la penúltima de peso molecular de 4.7×10^5 con una desviación de 0.4197 y por último la de peso molecular de 1.8×10^5 con una desviación de 0.1975.

Con los resultados puede concluirse que la desviación no es grande y que por lo mismo podemos decir que es confiable la utilización de la ecuación de Estado de Flory para generar diagramas de fase de solubilidad, en este caso fué el PS en DOP, que se cuenta con un método iterativo y que resulta accesible para computadoras de tipo personal.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

1.-Este trabajo ha hecho uso con buenos resultados de la expresiones termodinámicas del Modelo de Estado de Flory para describir el comportamiento de solubilidad de un polímero en un disolvente. En este caso se analiza el PS en DOP (poliestireno en ftalato de dietilo), ya que se contaba con datos experimentales.

Desde el punto de vista termodinámico, este modelo contempla un mayor número de parámetros termodinámicos con lo cual amplía sus límites de aplicación y permite explorar condiciones mucho más sofisticadas como las que miden los parámetros S_1/S_2 y Q_{12} .

2.-Cuantitativamente, la desviación de los datos obtenidos a través del Modelo de Estado de Flory para diferentes pesos moleculares del sistema estudiado, la desviación de los datos teóricos contra los datos experimentales es baja ya que la desviación cuadrática de temperaturas la más alta fué de 2.8506 y la más baja de 0.1975.

Por lo anterior se considera que, el modelo de Estado de Flory

junto con su técnica de evaluación predice de manera aceptable el comportamiento de solubilidad de mezclas binarias de polímero con solvente de bajo peso molecular.

3.-Los parámetros de $S1/S2$, $X12$, $Q12$ son valores que en forma experimental no pueden ser obtenidos directamente, por lo que se usaron criterios de argumentos geométricos para determinar $S1/S2$, y valor de ajuste para $Q12$. Con estos valores ya fué posible determinar el valor de $X12$. Por lo que no teniendo criterios muy detallados para determinar estos parámetros, son necesarios estudios más profundos del comportamiento que guardan las relaciones antes mencionadas, desde un punto de vista termodinámico y con otros sistemas caracterizados experimentalmente.

4.-La solución de las ecuaciones Espinodal y Binodal fué realizado por un método de programación en Basic, por lo de requerirse que no se descarta la posibilidad de realizarlo en Fortran, Pascal ó cualquier otro lenguaje, así como de aplicarlo en un tipo de computadoras más sofisticadas que la computadora personal, para obtener una mayor rapidez en la obtención de resultados o una

forma más expedita de interacción con el programa.

NOMENCLATURA

G_i^g Energía libre molar del componente i en la fase gaseosa

\bar{G}_i Energía libre molar del componente i en la solución

ΔG^M Energía libre de mezcla de una solución binaria

ΔH^M Entalpía de mezcla

N_A Moles de la sustancia A

N_B Moles de la sustancia B

N_1 Número de moléculas del componente 1

N_2 Número de moléculas del componente 2

n_A Fracción molar del componente A en la solución

n_B Fracción molar del componente B en la solución

\bar{p} Presión reducida

p^* Presión característica

P_A Presión de vapor del componente A

P_t Presión de vapor total

Q_{12} Parámetro entrópico

r_i Longitud de cadena de la molécula i

S_1/S_2 Relación de superficie de contacto de la fase diluida y

de la fase concentrada

ΔS^M Entropía de mezcla

\tilde{T} Temperatura reducida

T^* Temperatura característica

V_s Segmentos de volumen

\tilde{V} Volumen reducida

v^* Volumen característica

u Energía de cambio

U_{12} Parámetro de energía interaccional

Z Número de coordenadas

α Expansión térmica

γ Coeficiente de presión térmica

χ_s Parámetro entrópico en la teoría de Flory-Huggins

ϵ_{ij} Energía de contacto entre los componentes i y j .

ϕ_1 Fracción volumen del componente 1

ϕ_2 Fracción volumen del componente 2

μ_{10} Potencial químico del componente 1

μ_{20} Potencial químico del componente 2

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Diccionario Enciclopédico UTSHA. Edit.Hispano-Americana, México 1953, pp. 864-865.
- 2.-Ferry, E.H.; and Chilton, C.H. Chemical Engineer's Handbook McGraw-Hill, N.Y., 5th Ed., 1960, pp. 475-476.
- 3.-Batllido V. José A., Macromoléculas, EDINEX-UNAM 1981, Cap.1.
- 4.-Fred W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science , Edit. John-Wiley and Sons. Inc., 2th Ed., N.Y., 1971, pp. 32-36
- 5.-Baith E. Brian, Termodinámica Química , Edit.El Manual Moderno S.A., México. 1977, pp.97-98.
- 6.-Giabisi G.,Robeson and Shaw, Polymer-Polymer Miscibility Edit. Academic Press N.Y., 1979. (cap.2)
- 7.-J.N.Hildebrand and R.L.Scott, The Solubility of Non-Electrolytes. Dover, N.Y., 1964.
- 8.-L.Bohn, Rubber Chemical Technol., 41, 496(1968).
- 9.-P.J. Flory, Principles of polimer Chemistry , Edit.Cornell Univ. Press. Ithaca, N.Y., 1953.
- 10.-D. Patterson, J. Paint Technol., 45, 37(1973).

- 11.-C. Rangel-Nafalile y J.J. Muñoz Lara, Chem. Eng. Cosm.,
Vol. 53,1987.
- 12.-P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 49,7(1970).
- 13.-Eichinger B.E. and Flory P.J., Trans. Faraday Soc., 64,
2035(1968).
- 14.-P.J. Flory, Discuss. Faraday Soc., 49,7(1970).
- 15.-I.C. Sánchez and R.H. Lacombe, J.Phys. Chem., 80,2352(1976).
- 16.-I.C. Sánchez and R.H. Lacombe, J. Polym. Sci. Polym.Lett,
Edit.15,71(1977).
- 17.-R.H. Lacombe and I.C.Sánchez, J. Phys. Chem., 80, 2588
(1976).
- 18.-I.C. Sánchez, Polymer Blend , Vol.1, Academic Press Inc.
(1978).
- 19.-R.Sihsa and Soszynsky, Macromolecules 2, 342(1969).
- 20.-T. Soszynsky and R. Sihsa, J. Appl. Phys. 42, 4548(1971).
- 21.-T. Nose, Polym. J. 2, 124(1971).
- 22.-T. Nose, Polym. J. 2, 427(1971).
- 23.-J.G. Curro, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 11,

321(1974).

24.-S. Beret and J.M. Prausnitz, *Macromolecules* , 878(1975).

25.-George Diehr, *Programación Básica* , Edit. Continental,
México, 1981.

26.-Castellán Gilbert W.; *Fisicoquímica*, Edit. Fondo Educativo
Interamericano, México, 1974, pp. 43-44.