

7 00579
29



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

CALCULO TEORICO PREDICTIVO DE LA COMPOSICION
QUIMICA Y LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA
DE COPOLIMEROS AL AZAR (ESTIRENO-CO-ACRILATO
2 ETIL HEXILO)

T E S I S
Que para obtener el Grado de
Maestría en Ingeniería Química
(P R O C E S O S)
p r e s e n t a

I. Q. GERARDO DEL RIO CASTILLO



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1990



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.

INDICE

| INDICE | Pag. |
|---|------|
| Introducción | 1 |
| Objetivos | 3 |
| Metodología | 4 |
| Capítulo 1 | |
| 1.1 Antecedentes | 5 |
| 1.2 Aspectos económicos | |
| 1.2.1 Poliestireno | 7 |
| 1.2.2 Mercado internacional | 11 |
| 1.2.3 Perspectiva del mercado nacional | 12 |
| 1.2.4 Acrilato de 2 etil hexilo | 12 |
| Capítulo 2 | |
| 2.1 Propiedades de los monómeros | 13 |
| 2.2 Propiedades del poliestireno | 14 |
| Capítulo 3 | |
| 3.1 Polimerización en emulsión | 20 |
| 3.2 Copolimerización | 26 |
| 3.3 Cinética de copolimerización en emulsión | 29 |
| 3.4 Velocidad de desaparición de monómeros | 39 |
| 3.5 Composición del copolímero | 42 |
| 3.6 Distribución de longitud de secuencias | 43 |
| Capítulo 4 | |
| 4.1 Reactor semicontinuo | 45 |
| 4.1.1 Modelo | 46 |
| 4.2 Composición instantánea y distribución de composición instantánea | 52 |
| 4.3 Varianza estadística de la composición química | 57 |
| Capítulo 5 | |
| 5.1 Temperatura de transición vítrea | 59 |
| 5.1.1 Aspectos relacionados a T _g | 62 |
| 5.1.2 Temperatura de transición vítrea en copolímeros | 63 |
| 5.1.2.1 Johnston | 63 |
| 5.1.2.2 Wood | 64 |
| 5.1.2.3 Gibbs-diMarzio | 65 |
| 5.1.2.4 Barton | 65 |
| 5.1.2.5 Kubayashi | 67 |
| 5.1.2.6 Hirooka | 69 |

| | |
|--|----|
| Capitulo 6 | |
| 6.1 Modelos para el calculo de Tg del copolimero | 71 |
| 6.1.1 Modelo 1o. | 71 |
| 6.1.2 Modelo 2o. | 72 |
| 6.1.3 Modelo 3o. | 73 |
| 6.1.4 Modelo 4o. | 75 |
| Capitulo 7 | |
| 7.1 Procedimientos y diagramas de flujo | 78 |
| 7.1.1 Reactor semicontinuo | 78 |
| 7.1.2 Distribucion de composicion quimica y composicion quimica promedio de copolimeros al azar | 80 |
| 7.1.3 Temperatura de transicion vitrea para copolimeros | 81 |
| Discucion y Resultados | 82 |
| Nomenclatura | 87 |
| Proposicion de trabajo futuro..... | 93 |
| Bibliografia | 94 |

INTRODUCCION.-

Este trabajo consiste en un estudio desde el punto de vista teórico de un copolímero y su propiedad fisicoquímica de temperatura de transición vítrea.

Se revisan los aspectos económicos y tabla de propiedades de los monómeros en cuestión, que son el estireno (S) y el acrilato de 2 etil hexilo (A2EH).

Debido a que el estireno es un monómero muy comercial por su bajo costo, entonces por consiguiente es importante su homopolímero y su gran mercado creciente que se presenta actualmente, existiendo varios fabricantes que lo producen según las necesidades del consumidor, por lo que aquí se reportan rangos en las propiedades físicas y mecánicas del poliestireno dependiendo del fabricante y aplicación.

El sistema de copolimerización a estudiar es (S-A2EH), con un porcentaje muy alto de estireno, así que se puede considerar que el producto es un poliestireno modificado por el acrilato de 2 etil hexilo, para mejorar las propiedades de flexibilidad y deslizamiento del poliestireno.

La forma de producción de este copolímero en nuestro caso es en un reactor semicontinuo donde se van adicionando los monómeros a una velocidad deseada para obtener las características que nosotros queremos en uniformidad de la composición.

La reacción se lleva a cabo por polimerización en emulsión y consideramos todos los componentes de la misma en su totalidad al inicio a excepción de los monómeros que se van adicionando en función del tiempo.

Se estudia este tipo de reacción basándose en la teoría clásica hasta hoy propuesta y aceptada; se modela esta copolimerización obteniendo la cinética de la reacción en emulsión.

Posteriormente se resuelve el sistema de ecuaciones para poder obtener resultados de la simulación, la cual se logra por métodos numéricos, arrojando datos aceptables y representativos, los cuales se comparan con los experimentales logrados en otro proyecto del laboratorio de fisicoquímica de la división de estudios de posgrado de la facultad de química.

Se obtiene por inducción y posteriormente por afinación una función de alimentación de monómeros, la cual nos proporciona un copolímero con suficientemente buena homogeneidad en su estructura, tal que podemos mediante cálculos, obtener su distribución y varianza en la composición.

Para lograr esto es preciso mencionar que la concentración de la mezcla monomérica reaccionante no es muy diferente de la concentración azeotrópica del sistema de copolimerización.

En el cálculo de la composición y varianza estadística de la composición química, nos basamos en los estudios hechos por el Dr. Kratochvíl tomando las suposiciones y consideraciones propias de su teoría, la cual es estudiada y reportada en este trabajo.

Una vez que se conoce cual es la estructura de nuestro material mediante los valores de composición química, longitud de secuencias y la distribución de las mismas, entonces abordamos el estudio de la temperatura de transición vítrea.

Se estudia la teoría de temperatura de transición vítrea, se entiende este concepto y abarcamos específicamente la temperatura de transición vítrea en copolímeros, estudiando las diferentes teorías que relacionan la composición y la microestructura del copolímero con la propiedad característica de cada material polimérico amorfo.

Se logra comparar y simular varias teorías para nuestro copolímero en cuestión (S-A2EH).

Proponemos parámetros que relacionan la atracción y repulsión de unidades monoméricas dentro de la cadena polimérica. Así estudiamos y calculamos los parámetros de solubilidad de Flory-Huggins como una aproximación para poder predecir la temperatura de transición vítrea de nuestro sistema, los comparamos con valores de parámetros de ajuste para varios sistemas de copolímeros y se revisan las correlaciones.

Se puede observar que en sistemas semicontinuos podemos obtener productos con mayor uniformidad en su composición, determinando su distribución.

Se propone un modelo de aditividad de propiedades donde el término de ajuste viene siendo la interacción de un monómero con otro monómero dentro de la cadena polimérica, pudiendo caracterizarse cualitativamente en teoría de atracción y repulsión desde un punto de vista químico, considerando también la distribución de longitud de secuencias en copolímeros al azar, la cual por su naturaleza es muy ancha y esto se relaciona con el valor de temperatura de transición vítrea de un copolímero.

Objetivos:

1- Buscar obtener un copolímero con una composición uniforme, se propone el obtenerlo en un reactor semicontinuo, donde se controla la velocidad de adición de los monómeros reaccionantes. (Resolver el modelo).

2- Obtener la composición química y la distribución de la composición química del copolímero formado. (Cálculo teórico).

3- Proponer un modelo el cual relacione la temperatura de transición vítrea de un copolímero al azar, con la microestructura y la composición química.

Metodología:

Para poder relacionar la temperatura de transición vítrea de un copolímero amorfo con la composición química; primero se debe tener una uniformidad en la misma o conocer que tan homogénea es, por lo que se propone obtener el copolímero en un reactor donde vamos controlando la velocidad de adición de los monómeros conociendo que en éste tipo de proceso se obtienen productos más homogéneos en su composición química.

Se estudia el reactor semicontinuo para copolimerización en emulsión, donde solo se va adicionar los monómeros, y todos los demás ingredientes ya se encontrarán dentro del reactor.

Se estudia la cinética y se resuelve el modelo de reactor semicontinuo, para obtener la función de velocidad de adición de cada monómero.

Se estudia el fenómeno de transición vítrea en polímeros amorfos y sus modelos que relacionan la temperatura de transición vítrea de copolímeros con la microestructura y composición química.

Probar varios modelos y comparar con datos experimentales. Observando las diferencias y coincidencias para interpretar la relación de la composición con la temperatura de transición vítrea; posteriormente proponer un modelo e interpretar con datos experimentales.

ANTECEDENTES:

La importancia de estudiar los materiales poliméricos comúnmente conocidos como plásticos, es debido a su gran crecimiento reemplazando materiales tradicionales. Como puede ser en el uso de tuberías, pisos, aislamientos térmicos y eléctricos, recubrimientos, materiales moldeados, muchos artefactos de la vida moderna, etc., como sustitutos de aluminio, hierro, níquel, estano, cinc y madera en diferentes sectores de la industria.

El gran crecimiento de los plásticos se disparó en la segunda Guerra Mundial, fué la industria de polímeros la de mayor crecimiento para los países desarrollados en este período de tiempo, ganándole a la industria de aluminio, cobre y hasta hierro. Se ha estimado que cerca de un 25% de todos los fondos de investigación química se han invertido en la rama de polímeros demostrando la importancia de fabricar y mejorar materiales para diversos usos.

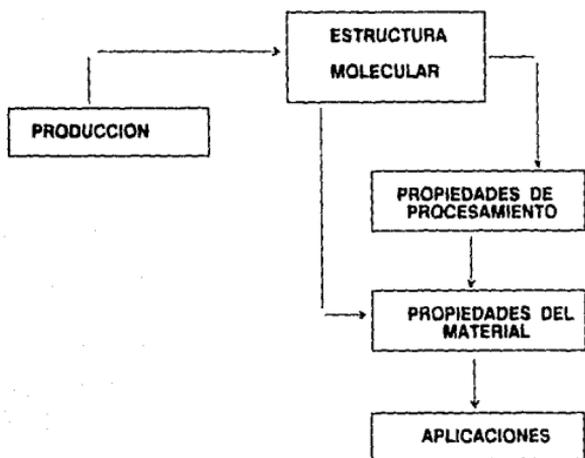
Debido a que casi todos los polímeros tienen su origen en el petróleo, existen argumentos de no fabricar polímeros para poder preservar la reserva de energéticos; sin embargo se ha comprobado que menos de un 2% del petróleo consumido es utilizado para la fabricación de polímeros, así esta cantidad no contribuirá significativamente a conservar el petróleo que existe en la tierra y se buscan otros argumentos que sean cuantitativamente fuertes para mantener la reserva mundial de energéticos.

También se han hecho estudios de costos y cantidad de energía para fabricar ciertos artículos, y se ha observado que es varias veces menor el costo en la fabricación de polímeros que en el artículo en sí, debido a su ya alta tecnología y procesamiento, que los hace muy baratos, comparados con los materiales que se sustituyen; un ejemplo claro sería vasos de vidrio y vasos de poliestireno.

Por otra parte es preciso mencionar que la mayoría de los polímeros sintéticos tienen un tiempo de vida media muy grande y son difíciles de degradar en condiciones normales, por lo que han generado grandes espacios no degradables, creándose un problema agudo en el tratamiento de desechos poliméricos, por lo que se ha investigado sobre el reciclamiento de materiales y disminución de la vida de degradación del polímero.

Se debe hacer la observación que este problema ya se ha resuelto para el polietileno, aunque su precio es aun muy alto para el procesador de este material.

Entocandonos ahora al estudio de estos materiales poliméricos, llegamos a 1920 cuando el Dr. H. Staudinger propuso su "Hipótesis Macromolecular" explicando la formación de estos materiales por lo que obtuvo el Premio Nobel en 1953. Así esta base fundamental fué establecida para continuar los avances tecnológicos. Posteriormente han existido importantes investigadores en esta rama y se ha comprobado la clave que es la estructura molecular en el rol de la tecnología y ciencia de los polímeros.



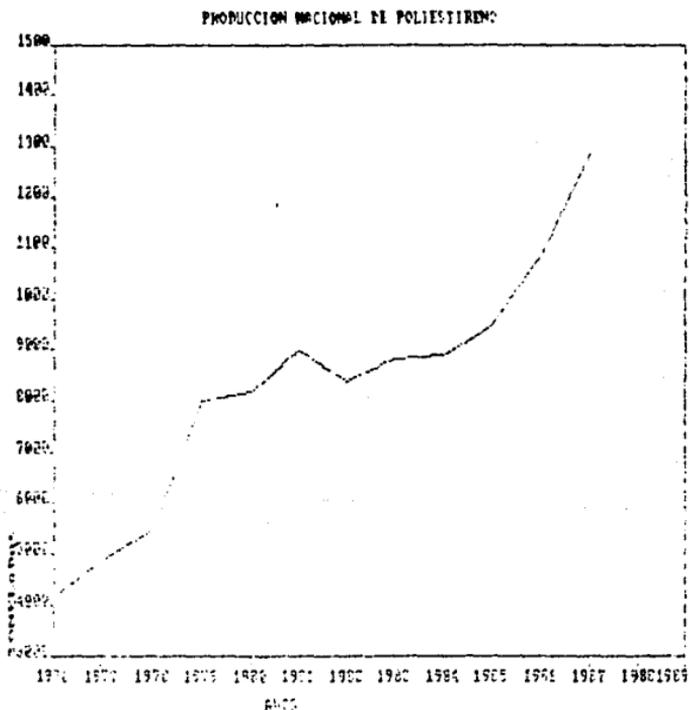
Por lo que este trabajo aborda en gran medida el estudio de la microestructura molecular para obtener sus objetivos.

CAPITULO 1

Aspectos Económicos.

Poliestireno:

Se observa en la formación de este polímero un crecimiento constante de 1976 hasta 1987, el cual mostro en 1982 una tendencia negativa de -6.2%, y en los últimos años aparece un notable incremento hasta de 18.3% debido a esto se triplico la producción en este período.



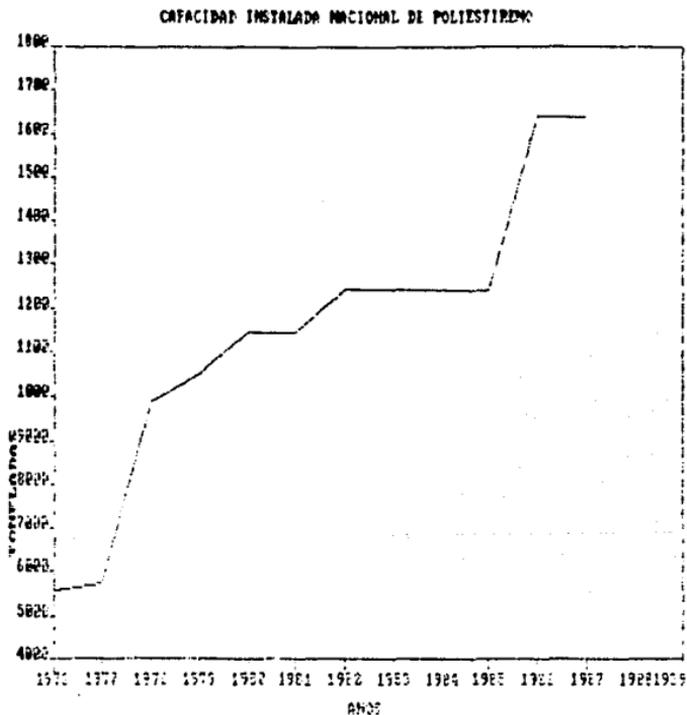
Entre principales fabricantes de poliestireno en Mexico son:

| E m p r e s a | Capacidad ton/año |
|---|--------------------------|
| Alisantes y Acusticos de Monterrey S.A. | 3 000 |
| Industrial Ebroquimex, S.A. de C.V. | 1 800 |
| Industrias Kroylit, S.A. | 2 960 |
| Industrias Resistol S.A. Tlaxcala | 24 000 |
| Industrias Resistol S.A. Veracruz | 41 000 |
| Nacional de Resinas S.A. | 14 000 |
| Poliestireno y Derivados S.A. | 20 000 |
| Productos de Estireno S.A. de C.V. | 19 000 |
| Polioles S.A. | 6 000 |
| Monquimia S.A. | 540 |
| Ing. Mario Orozco Obregon | 720 |
| Películas plasticas transparentes S.A. | |
| Poliespuma de Mexico S.A. de C.V. | |

Las importaciones de este producto son pequeñas; significando no más del 1.5% del consumo.

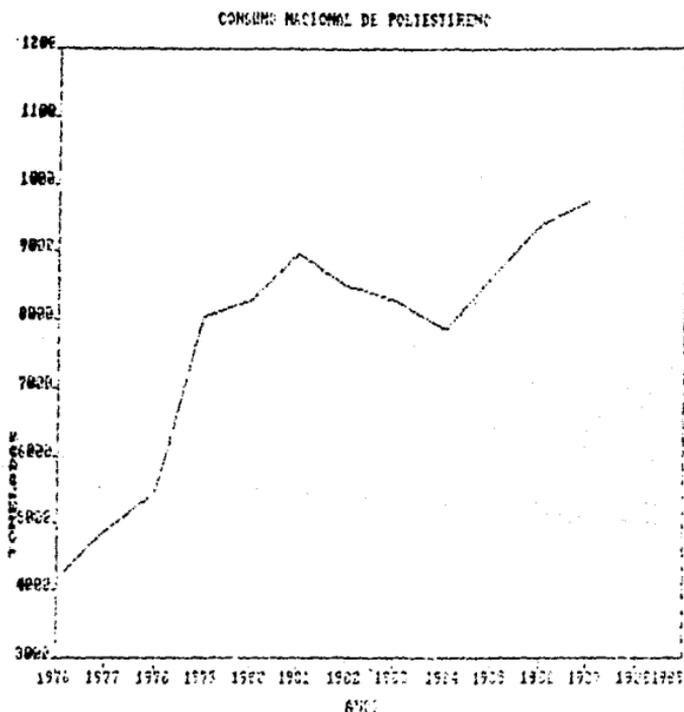
En el renglón de capacidad instalada se muestra hasta 1987 unas 164 020 toneladas-año, distribuidas en once empresas; con tendencia a aumentar, ya que existen proyectos que suman 48 500 toneladas-año más, de cuatro empresas.

En el período de 1976 a 1987 se mostró un incremento en la capacidad de 194.5%.



El consumo nacional del poliestireno mostró crecimiento en el período de 1976 hasta 1981 a una tasa promedio anual de 17.5% existiendo, posteriormente un período recesivo 1982-1984 donde las exportaciones empezaron a ser significativas, después vuelve a crecer el consumo pero en forma más conservadora a una tasa de 7.4% promedio anual.

Este período recesivo observado, es debido a la crisis económica de esos años en México y la incertidumbre del gobierno para apoyo a la industria.

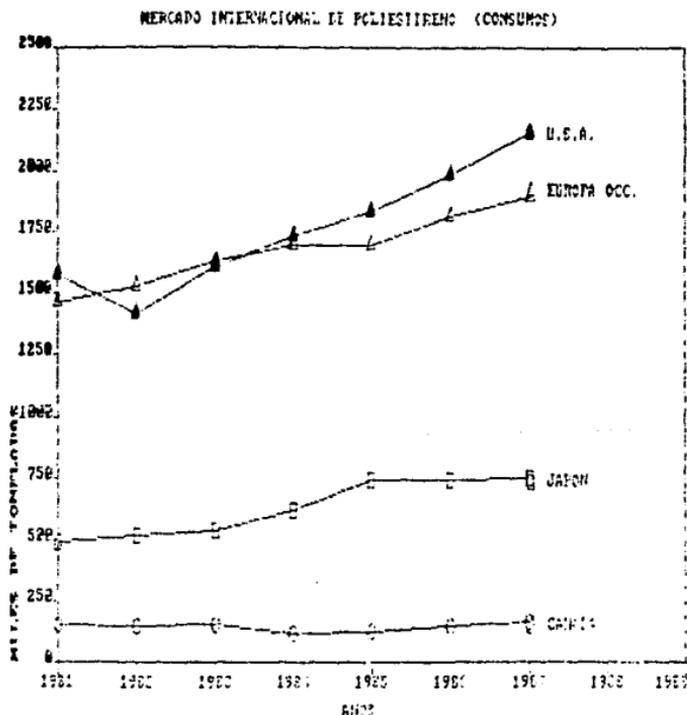


Mercado Internacional:

En Europa Occidental se presentó un consumo de poliestireno cada vez menor debido a sustitución del poliestireno por polipropileno, a la crisis del sector construcción, y a la disminución de materiales de empaque en sectores eléctrico, electrónico y productos ópticos.

Japón mostró de 1981 a 1987 el mayor aumento en el consumo del poliestireno en el mundo, llegando a un incremento de 51.9%; sigue Estados Unidos que aumentó un 37.4% en el mismo período y Europa Occidental mostro un 29.2% de aumento en el mismo lapso, en las estadísticas aparecen Canadá y España con un incremento pequeño en consumo de la resina.

Como se puede ver en la siguiente figura:



Perpespectiva del mercado nacional.

Este mercado está estrechamente ligado a otras industrias como la construcción, empaque, envase y electrodomésticas, si éstas industrias superan la contracción de la demanda interna por mercado externo, será factible un incremento posterior que muestre una lenta recuperación.

Aspecto economico del acrilato de 2 etil hexilo:

Los datos económicos del monómero A2EH y su polímero son pequeños por lo que no se reportan como una línea. Los fabricantes del monómero son básicamente Celanese Mexicana y BASF Mexicana, y hay distribuidores como son Celco S.A., Negociaciones Alvi S.A., Pintuquimia S.A., Quimivan S.A. de C.V.; ninguno de estos muestra sus estadísticas de éste producto, pero sabemos que es muy pequeña su producción, ya que es un monómero caro, y como polímero tiene un uso restringido, así el A2EH se utiliza para modificar polímeros, en un solvente específico.

CAPITULO 2

Propiedades

Tabla de Propiedades de los Monómeros

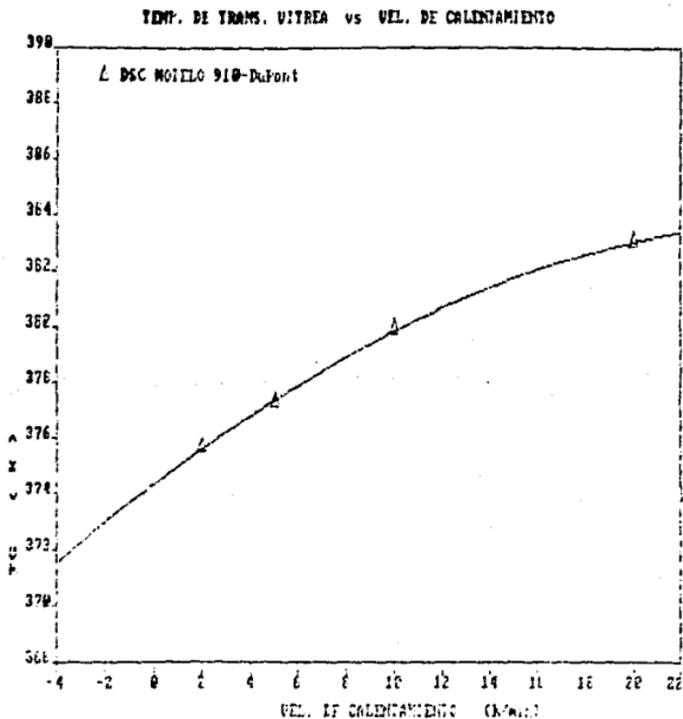
| Propiedad | Estireno | Acrilato 2 etil hexilo |
|--|-----------------------|---------------------------|
| Peso Molecular | 104.15 | 184.28 |
| Densidad (gr/ml) 60 C | 0.9066 | 0.8869 |
| Punto de Fusión C (1 atm) | -30.0 | -90.0 |
| Punto de Ebullición C (1 atm) | 145.2 | 215.0 |
| Índice de refracción | 1.5468 | 1.4350 |
| Solubilidad en agua (gr/100 gr H ₂ O) | 0.032 | 0.01 |
| Calor específico (cal/ gr C) | 0.4039 | 0.46 |
| Presión de vapor a 20 C (mmHg) | 5.02 | 0.1 |
| Calor de Vaporización (cal/gr) | 102.4 | 61.0 |
| Calor de Homopolimerización (cal/mol) | 17.8 | 14.5 |
| Parámetros de Alfrey-Price | Q = 1.0 | Q = 0.41 |
| | e = -0.8 | e = 0.39 |
| Relaciones de Reactividad | r ₁ = 0.96 | r ₂ = 0.26 |

Propiedades del Poliestireno

Temperatura de transición vítrea como función de la velocidad de calentamiento: DSC
Modelo 910-DuPont

| SCAN rate (K/min) | Tg:K |
|-------------------|------|
|-------------------|------|

| | |
|----|-------|
| 20 | 383.0 |
| 10 | 379.9 |
| 5 | 377.3 |
| 2 | 375.7 |



Capacidad calorífica:

$$C_p = A + B (T)$$

| Polímero PS | A J/gr°C | B J/gr°C(10 ⁻³) | Rango de Temp.°C |
|--|-------------|--------------------------------|---------------------|
| ===== | | | |
| Abajo de T _g | | | |
| -Atactico | 1.086 | 4.284 | -50, 65 |
| -Amorfo isotactico | 1.087 | 4.276 | -50, 60 |
| -Semicristalino isotactico (35.6% cristalino) | 1.110 | 4.372 | -40, 70 |
| -Recalentado isotactico (42% cristalino) | 1.075 | 4.527 | 25, 75 |
| Arriba de T _g y abajo de T _m | | | |
| -Atactico | 1.55 | 2.540 | 105, 275 |
| -Recalentado isotactico | 1.159 | 4.853 | 120, 175 |
| Arriba de T _m | | | |
| -Recalentado isotactico | 1.490 | 2.724 | 245, 280 |
| ===== | | | |

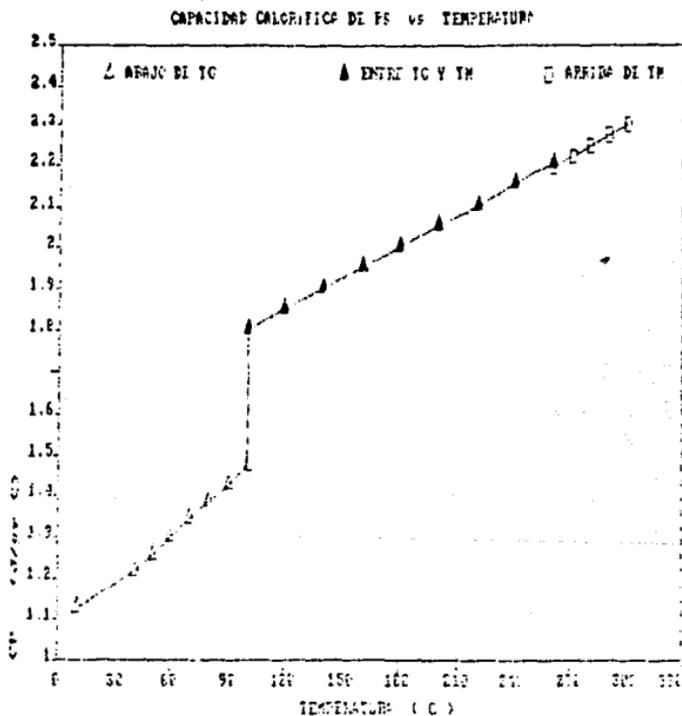
Densidad a 135°C $\rho = 1.0054 \pm 0.0001$ gr/cm³

Densidad en función de la temperatura:

$$\rho = 1.0865 - 6.19 \times 10^{-5} T + 1.36 \times 10^{-6} T^2$$

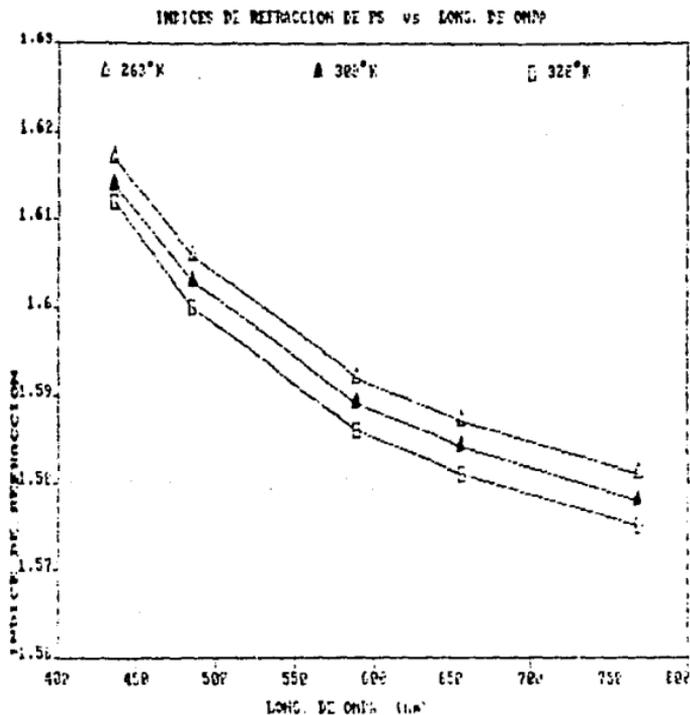
$$T = ^\circ\text{C}$$

$$\rho = \text{gr/cm}^3$$



Índice de retracción del poliestireno

| Long. de Onda (nm) | Índice de Refracción Poliestireno | | |
|-----------------------|-----------------------------------|-------|-------|
| | 263°K | 308°K | 328°K |
| 767.9 | 1.581 | 1.578 | 1.575 |
| 656.3 | 1.587 | 1.584 | 1.581 |
| 589.6 | 1.592 | 1.589 | 1.586 |
| 486.1 | 1.606 | 1.603 | 1.600 |
| 435.8 | 1.617 | 1.614 | 1.612 |



Propiedades Físicas y Mecánicas del Poliestireno:

Coefficiente de expansión térmica (in/in) -- 6-8 { $^{\circ}\text{C} \times 10$ }

Conductividad térmica -- 8 {cal/cm² ($^{\circ}\text{C}$) (cm) (seg)} $\times 10$

Absorción de agua % en 24 hrs -- 0.03-0.05

Rockwell hardness --M65-80

Flamabilidad (in/min) 0.125 in --0.5-2.5

Gravedad específica --1.05-1.06

Mold Shrinkage (in/in) -- 0.002-0.006

Claridad = transparente

Resistencia al Impacto de tipo Isod, ft-lb/in. 1/2 in bar -- 0.25-0.40

Fuerza de Tensión (lb/in²) $\times 10$ --6.0-8.1

Módulo de Tensión (lb/in²) $\times 10$ --400-500

% de elongación -- 1.5-2.5

Fuerza Flexural (lb/in²) $\times 10$ -- 9-15

Fuerza de Compresibilidad (lb/in²) $\times 10$ -- 11.5-16

Modulo de Compresibilidad (lb/in²) $\times 10$ --300-560

Temperatura de distorsión por calor $^{\circ}\text{F}$ (264lb/in²) -- 160-215

El poliestireno es caracterizado por su rigidez, por su brillante claridad y su facilidad de procesar.

El polímero cristal tiende a ser quebradizo; así las propiedades de impacto se mejoran por la copolimerización como es con el butadieno; los niveles típicos van en el rango de 3 a 12 % de polibutadieno.

El rango de resistencia al calor del PS va de 170 a 200 F. Se producen PS con elongación tensil desde cerca de cero hasta un cincuenta por ciento, existen también una gran variedad de viscosidades para el PS fundido.

Como las propiedades pueden variarse muy extensivamente, el uso del PS es en lámina, perfil de extrusión, termoforado, moldeo por soplado por inyección y extrusión, moldeo de inyección de pared gruesa y delgada, inyección directa por extrusión de lámina de espuma, extrusión de lámina orientada biaxialmente, moldeo por inyección, extrusión de espuma estructural y moldeo rotacional.

El PS puede pintarse, imprimirse, metalizarse, estamparse en caliente, por solvente, adhesivo, sónico o soldado; puede atornillarse y engraparse.

El PS es muy atractivo en comparación con otros termoplásticos desde el punto de vista de costo bajo.

CAPITULO 3

Polimerización en Emulsión

Dentro de las polimerizaciones en heterofase en las cuales existe más de una fase presente en la mezcla de reacción, se encuentra la polimerización en emulsión.

Se busca un modelo que se pueda resolver y así poder determinar cursos de reacción y propiedades físicas y químicas del producto, conociendo condiciones y comportamiento de reacción, y con esta información proponer cambios y mejoras a las variables del proceso para llegar a un producto final con características deseadas y esperadas.

Convencionalmente una polimerización en emulsión es esencialmente un proceso en donde una dispersión de agua con un monómero o mezcla de monómeros, se convierte en una dispersión estable, por la conversión de los monómeros por una vía radical libre, dando unas partículas de polímero de diámetro promedio menor a una micra, llamándole a este producto látex sintético.

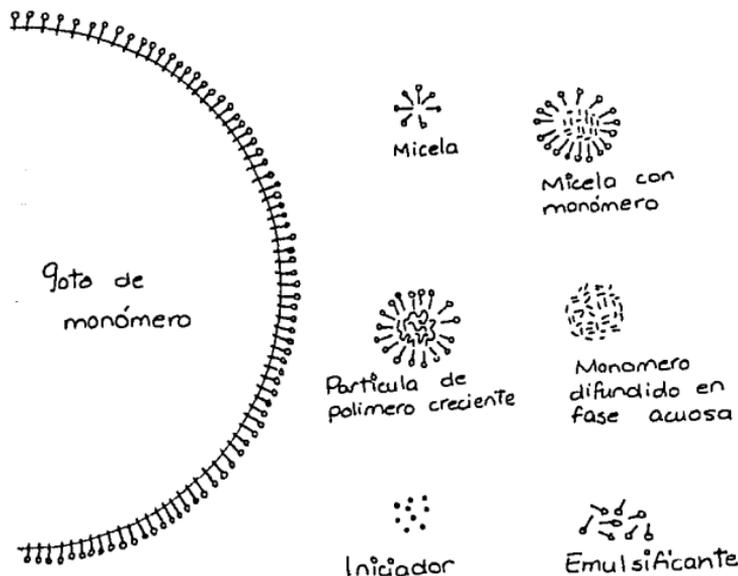
En una polimerización en emulsión se tienen los siguientes ingredientes:

- Medio de dispersión = Agua
- Monómeros - poco solubles en el medio de dispersión.
- Iniciador - soluble en el medio de dispersión.
- Emulsificante - con carácter hidrofóbico e hidrofílico.
- Agente de transferencia - soluble en los monómeros.

La gran mayoría de los monómeros dentro de la emulsión se distribuyen en varios tamaños de gotas del orden de una micra a $10^3 \mu$, estabilizadas por el emulsificante.

Así la acción del emulsificante depende de su facilidad de emulsificar aceites y grasas.

Un sistema en emulsión puede mostrarse por sus estructuras, como se muestra en la siguiente figura.



La selección del sistema de polimerización en emulsión depende de la temperatura de reacción, si utilizamos temperaturas moderadas hasta elevadas (40 C , 90 C), se utiliza iniciadores de disociación como el persulfato de sodio o potasio, pero si se lleva a cabo en el intervalo de (-5 C , 20 C), se utiliza iniciadores redox como metabisulfito de sodio y mezclas de sulfato de hierro.

El emulsificante tiene una parte hidrofóbica (cadena hidrocarbonada) y una parte hidrofílica (grupo carboxil). Los emulsificantes típicos son sales de sodio y potasio de ácidos saturados de cadena larga, tales como los ácidos láurico, palmítico y esteárico.

Tiene varias acciones el emulsificante durante la polimerización, primero éste sirve para estabilizar las gotas de monómero en el medio de dispersión, reduce la tensión superficial entre las dos fases, por lo que la energía requerida para mantener las gotas individuales de monómeros dispersas es baja, así con la agitación se mantiene fácilmente la dispersión estable.

Segundo el emulsificante estabiliza las partículas de polímero que se han formado durante la polimerización.

Tercera, siguiendo la teoría clásica del mecanismo de polimerización en emulsión, se postula que la presencia de emulsificador es esencial para la formación de las partículas de polímero.

Como también el emulsificante puede formar agregados, entonces estos agregados serán pequeños y no tendrán monómero que estabilizar, a estos agregados se les llama micelas, de ahí viene el término de concentración micelar crítica para cada emulsificante y es el momento que se forma una dispersión estable del emulsificante en el medio dispersante.

El agente de transferencia se adiciona para el control del peso molecular del producto, como ejemplo está el lauril mercaptano.

TABLA DE REACCION :

| | (gr) |
|---------------------------------|-------|
| Estireno _____ | 68.3 |
| A2EH _____ | 7.5 |
| Agua _____ | 425.0 |
| Carbonato de Potasio _____ | 1.4 |
| Dodecil Mecaptano _____ | 0.706 |
| Persulfato de Potasio _____ | 0.247 |
| Lauril Sulfato de Potasio _____ | 3.1 |

Harkins (1947) propone un mecanismo que tiene muy buen acercamiento con los datos experimentales.

Basado en los siguientes postulados:

Los radicales libres se producen en la fase acuosa y son capturados por las micelas. El monómero disuelto o unas ciertas partes de monómero dentro de las micelas se polimeriza y así la micela se transforma en una partícula de polímero. Por lo que la micela se transforma en una partícula de polímero. Así la micela es el principal centro de nucleación para las partículas de polímero, siendo este el lugar principal de formación de polímero.

Las gotas de monómero sirven como reservas, de las cuales a través de difusión por fase acuosa las moléculas de monómero se alimentan a la partícula de polímero creciente. Ya que el área total de las gotas de monómero es mucho menor que el área de las micelas y de las partículas de polímero, entonces solo una pequeña fracción de radicales entran a las gotas de monómero, por lo que muy poco polímero es formado en este lugar. Siguiendo el esquema de Harkins se puede considerar la polimerización en emulsión en 3 etapas.

Etapas 1 : Se generan las partículas de polímero. Parte de las micelas se utilizan para nucleación de las partículas de polímero y parte de ellas se desintegran para proporcionar el emulsificante necesario para estabilizar las partículas de polímero creciente.

En general solo una muy pequeña fracción de micelas se utiliza para la nucleación de partículas, la mayoría se utiliza para la estabilización de esas partículas.

Aquí la velocidad de polimerización generalmente aumenta con el tiempo mientras que el número de partículas aumenta.

Al final de la primera estación ya todas las micelas se han consumido y cesa la generación de partículas de polímeros; que se encuentra en el orden de 10^{16} --- 10^{18} partículas/lit. Aparece en muchos casos que el número de partículas permanece constante a una conversión mayor de (10%) hasta conversión final.

Durante la segunda etapa crece el polímero en la partícula. Debido a la difusión rápida del monómero de la gota a la partícula de polímero, entonces las partículas están saturadas de monómeros mientras exista presente la fase separada del monómero.

Por lo que la relación monómero - polímero, y la concentración de monómero dentro de las partículas se mantiene constante.

Durante este período la velocidad de polimerización se mantiene constante o aumenta. Si el crecimiento de las partículas no afecta el número promedio de radicales por partícula, entonces la velocidad de polimerización es constante, debido a que la concentración de monómero en las partículas y el número de las partículas es constante.

Al final de la segunda etapa la fase separada de monómero desaparece, por lo que el monómero que no ha reaccionado es absorbido completamente dentro de las partículas de polímero.

En la etapa 3, la dispersión consiste de dos fases, llamadas fase acuosa y fase polimérica, debido a que en un batch no se suministra nuevo monómero a las partículas, la concentración de monómero en las partículas disminuye durante esta etapa. Aquí la velocidad de polimerización puede aumentar, disminuir o mantenerse dependiendo de la magnitud del efecto gel, y como actúe contrariamente al efecto de la disminución de la concentración de monómero.

Si operamos en un semicontinuo, existirá un suministro de monómero y se mantendrá una concentración de monómero, conservando la segunda etapa.

Los puntos de transición de una etapa a otra, están determinados principalmente a la naturaleza del monómero y del emulsificante. La nucleación de partículas se completa dentro del 1 a 10%, de conversión dependiendo de las mezclas especiales de emulsificantes. Y para la segunda etapa la conversión a la que desaparece toda la fase de gotas de monómeros depende principalmente de la solubilidad del monómero en el polímero.

Si consideramos un equilibrio de partículas de polímero con solvente disuelto en gotas de monómero puro. La concentración de monómero en las partículas de polímero se

Si consideramos un equilibrio de partículas de polímero con solvente disuelto en gotas de monómero puro. La concentración de monómero en las partículas de polímero se determina haciendo un balance entre la energía libre interfacial ganada causada por el incremento en el área de superficie sobre la absorción del monómero a la partícula de polímero y la pérdida de energía libre causada por la mezcla de monómero con el polímero.

Se utilizan diferencias de potenciales químicos, radios de partículas, pesos moleculares, densidades de monómeros, basados en las ecs. de Flory-Huggius y de Morton Raizerman-Aitler, para obtener las fracciones en masa del monómero y polímero en la partícula, utilizando dos parámetros de ajuste:

γ = tensión interfacial entre partículas de polímero y medio de dispersión.

γ_0 = radio de la partícula inchada.

Además de las propiedades físicas del sistema y un parámetro χ = interacción de un par particular del monómero-polímero (0.2 - 0.6) obteniendo:

$$\chi_c = \frac{\phi_p}{\phi_p + (1-\phi_p) \frac{dM}{dP}} = \text{fracc. masa del polímero}$$

$$\frac{1-\phi_p}{(1-\phi_p) + \phi_p \frac{dP}{dM}} = \text{fracc. masa del monómero} = 1 - \chi_c$$

Para un cierto número de monómeros se ha observado experimentalmente que la fracción en masa del monómero en la partícula de polímero se mantiene constante aproximadamente durante las estaciones 1 y 2.

Aunque los parámetros de ajuste pueden variar considerablemente; para cada par monómero-polímero obtenemos valores similares, por ejemplo, si aumentamos el emulsificante entonces se reduce la tensión superficial (γ), pero al mismo tiempo el radio de la partícula disminuye (γ_0), y existe una autocompensación, pudiéndose encontrar valores determinados experimentalmente de χ_c para cada par monómero-polímero. Que vienen reportados en tablas para cada homopolímero.

Copolimerización:

En la copolimerización en emulsión la fase monómero es una mezcla binaria de monómeros A y B, y la fase polímero es una mezcla ternaria de el copolímero y los dos monómeros. A una conversión dada la composición de las dos fases es determinada por las propiedades físicas del copolímero y de los dos monómeros, siendo una función de interacción de parámetros entre los tres componentes.

Si denotamos por V_1 y V_2 la fracción volumen del monómero A y B, en la fase binaria y si ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones volumen correspondientes a la fase ternaria, entonces, se define la relación de composición R como:

$$R = \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right) / \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

El valor de R durante la polimerización irá junto con las relaciones de reactividad y las relaciones de alimentación de los dos monómeros y se define la composición del copolímero que se ha formado.

Si $R = 1$ o cae muy cerca de 1, durante las etapas 1 y 2 de la polimerización, entonces la concentración relativa de monómeros 1 y 2 en la fase ternaria es la misma, tanto como la relación de concentración de monómeros, la cual podría haber sido obtenida, como si se tuviera la polimerización en masa homogénea.

Para un par de monómeros dado, un valor constante de $R = 1$, quiere decir que la distribución de la composición del polímero a cualquier estación durante la polimerización es la misma en masa como en emulsión.

Generalmente R no es igual a uno a través de la polimerización, y esto significa que la distribución de composición del copolímero formado en emulsión y en masa difieren en algo, aunque sea la misma composición de alimentación de ambos sistemas. La diferencia en composición depende de que tanto difiera R de uno durante la polimerización.

Sobre la base de un análisis termodinámico de el hinchamiento de un polímero con una mezcla de dos monómeros. Kriegbaum- Carpenter (1954) obtienen la siguiente expresión para R:

$$-\ln R = (1-J) \ln (\phi_2 / v_2) + 2 \chi_{12} (\phi_2 - v_2) + (\chi_{12} + \chi_{1p} - J \chi_{2p}) \phi_p$$

χ_{12} = parámetro de interacción entre monómeros

ϕ_p = fracción en volumen del polímero

J = relación molar de volúmenes de monómeros A y B

Para expresar R como función de parámetros de fase ternaria solamente se hace uso de las siguientes expresiones, las cuales por definición:

$$v_1 = 1 - v_2$$

$$\phi_1 = 1 - \phi_p - \phi_2$$

$$R = \frac{v_2 (1 - \phi_p - \phi_2)}{\phi_2 (1 - v_2)}$$

Sustituyendo queda:

$$\ln \left(\frac{\phi_2^J}{1 - \phi_p - \phi_2} \right) - 2 \chi_{12} \phi_2 = \ln \left(\frac{v_2^J}{1 - v_2} \right) - 2 \chi_{12} v_2 + (\chi_{12} + \chi_{1p} - J \chi_{2p}) \phi_p$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo de R como función de los parámetros ϕ_2 y ϕ_p , y constantes físicas características χ_{12} , χ_{1p} , χ_{2p} , J.

Valores de R mayores que la unidad corresponden a un enriquecimiento del monómero A en la fase del polímero, mientras que valores menores a la unidad indican un enriquecimiento preferencial del monómero B en la fase polímero.

Según gráficas para R , ésta se mantiene cerca de 1 hasta una conversión de 50 a 60%, donde la fase de monómero separada desaparece en un proceso por lotes y posteriormente existe una disminución drástica de R . Esto quiere decir que en la fase polímero hay una concentración mas alta del monómero B, que la que hubiera existido en el caso similar pero en polimerización en masa de dos monómeros.

Esto se evita en un proceso semicontinuo donde se mantiene la concentración de monómeros constante a lo largo de la reacción.

Cinética de copolimerización en emulsión:

Aun dentro de la copolimerización que involucra dos monómeros, es muy difícil un tratamiento cinético general, de hecho no se ha publicado esto en la literatura abierta.

Podemos sin embargo, dar una discusión cualitativa de las dificultades involucradas y cómo pueden superarse en el desarrollo de un modelo.

Velocidad de desaparición del monomero:

La copolimerización en emulsión, es un sistema de dos fases donde la fase monómero es binaria (monómero A y monómero B) y la fase polímero es ternaria (monomero A, monómero B y polímero), como se había mencionado anteriormente.

La velocidad de polimerización es determinada por la concentración de los monómeros en la fase polímero y por el promedio del número de radicales en la partícula de polímero.

Los radicales libres en la partícula de polímero están distribuidos en cada instante entre las partículas de tal manera que algunas partículas contienen "n" radicales, otras "n + 1", otras "n + 2", etc. Donde "n" es igual a cero o un número entero positivo.

La distribución de radicales libres y de ahí el promedio en número de radicales por partícula, se determinan por los parámetros de reacción, tales como la concentración de iniciador, tamaño de partícula, número de partículas, concentración de polímero y temperatura.

El número promedio de radicales " \bar{n} " por partícula se define:

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N_n n}{N_p}$$

donde N_n = número de partículas que contienen "n" radicales.

N_p = número de partículas por unidad de volumen en la mezcla reaccionante.

Para calcular " \bar{n} ", el número promedio de radicales por partícula, es necesario establecer expresiones de velocidad para varias reacciones las cuales controlan la cinética.

Consideren que se forma un radical primario en fase acuosa por la descomposición del iniciador. El radical puede tanto terminar con otro radical en la fase acuosa o puede difundirse dentro de una partícula de polímero.

Si el radical entra, empieza a crecer una partícula de polímero y el crecimiento continúa hasta que la actividad del radical se pierda por terminación con otro radical en la partícula de polímero o sea transferido a un monómero, a un agente de transferencia o a una molécula de polímero.

En contraste con las reacciones de terminación, las reacciones de transferencia por sí, no cambian el número de radicales en la partícula.

Aunque la transferencia al monómero puede indirectamente reducir el número de radicales en una partícula, debido a que esta reacción es el paso inicial del mecanismo por el cual el radical escapa de la partícula de polímero. Esto se explica como sigue:

Mientras un macroradical tiene una muy baja movilidad traslacional (coeficiente de difusión bajo), en la partícula de polímero viscoso, tendrá entonces una extremadamente poca oportunidad de difundirse saliendo de la partícula de polímero; por otra parte un radical monomérico, formado por la transferencia al monómero es relativamente móvil y consecuentemente se puede difundir hacia afuera de la partícula, antes de que se adicione una molécula de monómero.

Este postulado es apoyado por la teoría de "Caminata al azar". Por supuesto que solo cierta fracción de radicales monoméricos escapan de las partículas, y algunos de los radicales se adiclonarán a moléculas de suficiente número grande de monómeros y se volverán ciertamente inmóviles.

Un radical que escapa de una partícula y entra a la fase acuosa, puede terminar en esa fase o puede difundirse dentro de una partícula de polímero y así el ciclo es completado.

Sobre la base de este mecanismo, se ve claro que la cinética de polimerización en emulsión esta controlada por cuatro variables:

1.- La velocidad de terminación en la fase acuosa esta dada por: $2 k_{tw} C_w^2$

donde k_{tw} y C_w denotan la constante de velocidad de terminación y la concentración de radicales en la fase acuosa.

2.- La velocidad de terminación dentro de una partícula, dada por: $2 k_{tp} [n(n-1)/V]$

k_{tp} = constante de terminación dentro de la partícula.

V = volumen de la partícula de polímero.

$\frac{n-1}{V}$ = concentración de radicales libres con los cuales cualquier radical libre (n) pueda reaccionar.

3.- Velocidad de desorción del radical de una partícula que contiene (n) radicales libres; dado por: $k_{de} n$

k_{de} = constante de velocidad de desorción.

De acuerdo con el mecanismo de desorción de radical, esta reacción debe de ser de primer orden respecto al número de radicales en una partícula.

4.- Velocidad de absorción de radical en todas las partículas (N_p), dado por: $\rho' = k_A C_w$

k_A = constante de velocidad para la absorción.

Debido a que las ecuaciones de velocidad de las cuatro reacciones individuales las cuales controlan la cinética, estan establecidas, ahora se puede desarrollar una serie de ecuaciones algebraicas, cuya solución nos da el número promedio de radicales en la partícula " \bar{n} ".

Para derivar las ecuaciones cinéticas, debe hacerse dos hipótesis de estado estacionario:

1.- La velocidad de flujo de los radicales hacia dentro de la fase acuosa (desorción de las partículas de polímero más la descomposición del iniciador), es igual al flujo de los radicales que salen de la fase acuosa (absorción hacia dentro de las partículas de polímero más la terminación en la fase acuosa).

2.- La velocidad de formación de partículas con (n) radicales libres es a cualquier instante igual a la velocidad de desaparición de partículas con (n) radicales libres.

La primera hipótesis se expresa cuantitativamente como:

$$K_{de} N_p \bar{n} + R_I = k_A C_w + 2k_{tw} C_w^2$$

R_I = velocidad de iniciación.

Esta ecuación se puede escribir de la forma:

$$\alpha = \alpha' + m \bar{n} - Y \alpha^2$$

donde :

$$\alpha = \rho' V / (N_p k_{tp})$$

$$\alpha' = R_I V / (N_p k_{tp})$$

$$m = K_{de} V / k_{tp}$$

$$Y = 2 N_p k_{tp} k_{tw} / (k_A^2 V)$$

La segunda hipótesis se puede expresar cuantitativamente si consideramos las velocidades de formación y desaparición de partículas con (n) radicales. Hay tres maneras con las que se pueden generar partículas con (n) radicales libres:

Primera: Cuando entra un radical a una partícula que ya tenga (n-1) radicales libres, siendo la velocidad de esto:

$$N_{n-1} (\rho' / N_p)$$

donde $(Nn-1)$ = número de partículas que contienen $(n-1)$ radicales libres.

Segunda: Cuando escapa un radical de una partícula que tiene $(n+1)$ radicales libres, y esta dada por:

$$N_{n+1} K_{de} (n+1)$$

Tercera: Cuando dos radicales libres reaccionan en terminación dentro de una partícula que contiene $(n+2)$ radicales libres, y esta dada por:

$$N_{n+2} K_{tp} [(n+2)(n+1)/V]$$

Entonces las partículas que tienen (n) radicales libres, desaparecen en tres formas análogas a las anteriores, si igualamos la velocidad de formación y la velocidad de desaparición de estas partículas con (n) radicales libres, se obtiene la forma de recurrencia:

$$\begin{aligned} N_{n-1} (P'/N_p) + N_{n+1} K_{de} (n+1) + N_{n+2} K_{tp} [(n+2)(n+1)/V] = \\ = N_n [(P'/N_p) + K_{de} n + K_{tp} n(n-1)/V] \end{aligned}$$

Esta ecuación fué derivada aunque en una forma poco diferente por Smith y Ewart en 1948.

Esta ecuación la resuelve O'Toole en 1965 para el número promedio de radicales por partícula " n ", utilizando funciones modificadas de Bessel de primer tipo

$$\bar{n} = \frac{\alpha}{4} I_m(\alpha) / I_{m-1}(\alpha)$$

$I_m(\alpha), I_{m-1}(\alpha)$ = Funciones modificadas de Bessel.

α, m = definidas anteriormente.

Ugelstad en 1967 muestra ó graficas de la solución de las ecuaciones para diferentes

valores de (\bar{m}) y (γ) .

(γ) es un parámetro que se relaciona directamente a la terminación en fase acuosa.

El número promedio de radicales disminuye cuando la terminación en fase acuosa se vuelve más importante, con la excepción cuando $m=0$, entonces " \bar{n} " es independiente de (γ) .

La estimación de (γ) es muy difícil porque no se conoce el mecanismo de absorción de radicales y por lo tanto K_a no puede ser calculada, sin embargo se puede asumir que la absorción de radicales es un proceso simple de difusión, así (γ) se puede calcular y se obtiene que es del orden de 10^{-4} cuando tenemos un rango de partículas de $(10^{16} - 10^{19})$ part/lit, que es típico de polimerización en emulsión, esto lo demostró Ugelstad en 1969.

Realizando una inspección de las gráficas de " \bar{n} ", se ha visto que poner $(\gamma=0)$ es una buena aproximación donde despreciamos la terminación en agua. Así queda:

$$\alpha = \alpha' + m \bar{n}$$
$$\bar{a} = (8 (\alpha' + m \bar{n}))^{1/2}$$

como α' y m son independientes de C_w , así " \bar{n} " queda completamente definida, obteniéndose una convergencia rápida cuando $\alpha' \geq 0, m \geq 0$

La velocidad de polimerización de una partícula de polímero con (n) radicales libres, esta dada por:

$$R_{pp} = K_p [M_p] n$$

aplicando la definición de número promedio de radicales " \bar{n} ", antes mencionada se tiene la expresión:

$$R_p = K_p [M_p] N_p \bar{n} \quad \dots \quad (I)$$

$[M_p]$ = concentración de monómeros en la partícula

K_p = constante de propagación

N_p = número de partículas por unidad de volumen

El número de partículas (N_p) es una función del tipo de emulsificante y su concentración, así como de la agitación del reactor; y para algunos monómeros es también función de la concentración del iniciador presente, como es el caso del estireno, metil metacrilato y butadieno, mientras que para otros como el acetato de vinilo y cloruro de vinilo, (N_p) es independiente de la concentración del iniciador.

El número de partículas no se puede predecir cuantitativamente en términos de los parámetros de reacción para propósitos de simulación, por lo que se establecen generalmente relaciones empíricas para (N_p).

Frecuentemente sucede que después de una conversión de 5-10% el número de partículas permanece constante durante la reacción, para una gran gama de monómeros

comerciales. Esto se ha medido y comprobado experimentalmente.

Para el número promedio de radicales dentro de una partícula existen tres casos límites en la polimerización en emulsión:

Caso 1 -- Donde " \bar{n} " es menor que la unidad

Caso 2 -- Donde " \bar{n} " es igual a un medio

Caso 3 -- Donde " \bar{n} " es mayor que la unidad

-Caso 1 -- " \bar{n} " < 1

Aparece cuando (α') es del orden de 10^{-3} y al mismo tiempo la relación $(\frac{m}{\alpha'}) > 10^3$, por ejemplo cuando es significativa la desorción de radicales de la partícula. Entonces se puede demostrar que una solución aproximada para " \bar{n} " es

$$\bar{n} = \left[\alpha' \left(1 + \frac{1}{m} \right) / 2 \right]^{1/2}$$

y sustituyendo con la ecuación (I), queda la ecuación de polimerización propuesta por Ugelstad:

$$R_p = \frac{K_p [M_p]}{N_{Av}} (2f K_d [I])^{1/2} \left[\frac{V_p N^2}{2K_{tp}} + \frac{N_p}{2K_{de}} \right]^{1/2}$$

Caso 2 -- " \bar{n} " = 0.5

Esto se aplica cuando (α') < 10^{-2} ; $(\frac{m}{\alpha'}) > 10^2$, por ejemplo es cuando la velocidad de desorción de radicales es muy pequeña comparada con la velocidad de entrada de radicales por partícula.

Debido a que la terminación en fase acuosa es despreciable y la velocidad de entrada es mucho mayor que la velocidad de desorción, se concluye que todos los radicales

generados en fase acuosa entran a las partículas, así $\left(\frac{R_I}{k_p}\right)$ es una buena aproximación a la velocidad de entrada de un radical a una partícula. Así un valor pequeño de (\bar{n}) implica que el intervalo de tiempo promedio que toma un radical para entrar es mucho más grande que el tiempo que toma un radical en tener reacción de terminación dentro de la partícula.

Por lo que si consideramos que entra un radical a una partícula que no tiene ya un radical, éste activa y empieza a propagarse, pero, si entra otro radical a esta partícula que ya tiene uno dentro, entonces se encontrarán y reaccionarán en terminación provocando una partícula sin radical para propagarse, así después de otro lapso de tiempo un nuevo radical entrará en la partícula y comenzará el ciclo de nuevo.

Así este caso tendrá como valor promedio para todas las partículas " \bar{n} " = 0.5, sustituyendo en la velocidad de polimerización queda

$$R_p = \frac{k_p [M_p]}{N_{AV}} N_p (0.5)$$

Al igual que el caso 1, el caso 2 nos da una velocidad de polimerización proporcional al número de partículas en la emulsión.

Los ejemplos típicos que siguen el caso 2 serían los sistemas en emulsión de estireno, metil metacrilato y butadieno.

El caso 2 es válido hasta conversiones de 60-75% debido a que el efecto gel se vuelve importante a conversiones elevadas y concentraciones altas de polímero en la partícula, pudiendo aumentar el valor de " \bar{n} ", se ha visto que esta influencia depende del número y tamaño de partículas.

Caso 3 -- " \bar{n} " > 1

Este caso es equivalente a la cinética de polimerización en masa. Si aplicamos la hipótesis de estado estacionario de que la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación, que los radicales se encuentran distribuidos entre las partículas de acuerdo a su volumen, entonces $\left(\frac{\bar{n}}{V_p}\right)$ = constante, y considerando $(n \rightarrow n+1)$ ya que (n) es grande, se obtiene:

$$\bar{n} = \left[R_I V / (2 k_{tp} N_p) \right]^{1/2}$$

sustituyendo en ecuación (1) da:

$$R_p = \frac{k_p [M_p]}{N_{Av}} \left(2f k_d [I] \right)^{1/2} \left(\frac{V_p N_{Av}^2}{2 k_{tp}} \right)^{1/2}$$

V_p = volumen de la mezcla monómero-polímero por litro de latex

por lo que en el límite de la polimerización en emulsión donde la fase acuosa es cero, $V_p = 1$ y obtenemos la expresión para la polimerización en masa, siendo la teoría consistente.

En las emulsiones de estireno y metil metacrilato, Hamielec muestra que " \bar{n} " igual a 0.5 y crece conforme aumenta la conversión, así aplica los modelos 2 y 3 para sus sistemas.

Velocidad de desaparición de monómeros

La velocidad de polimerización se determina por las concentraciones de los monómeros en la fase polímero y por el número promedio de radicales en la partícula.

Aplicamos la ecuación básica de velocidad a las cuatro reacciones de propagación posibles

Se obtiene la siguiente expresión para la copolimerización en emulsión:

$$R_p = \frac{N_p}{N_{AV}} k_{pAA} \bar{n}_A [A] + k_{pAB} \bar{n}_A [B] + k_{pBA} \bar{n}_B [B] + k_{pBB} \bar{n}_B [A]$$

R_p = velocidad total de polimerización (monómero A + B)

$\bar{n}_A \bar{n}_B$ = número promedio de radicales por partícula con A y B terminal respectivamente.

definiendo $\bar{n} = \bar{n}_A + \bar{n}_B$

y considerando $\bar{n}_A k_{pAB} [B] = \bar{n} k_{pBA} [A]$

sustituimos y queda

$$R_p = \frac{N_p \bar{n}}{N_{AV}} \frac{k_{pAA} k_{pBB} (r_1 [A]^2 + 2[A][B] + r_2 [B]^2)}{k_{pBB} r_1 [A] + k_{pAA} r_2 [B]}$$

derivado las ecuaciones para cada monómero tenemos:

$$R_{pA} = \frac{N_p \bar{n}}{N_{Av}} \frac{k_{pAA} k_{pAB} r_1 [A]^2 + [A][B]}{k_{pBB} r_1 [A] + k_{pAA} r_2 [B]}$$

para resolver estas ecuaciones se necesita obtener \bar{n} , $[A]$, $[B]$ en función de la conversión ó del tiempo.

Para el valor de " \bar{n} " se debe basar en al solución de la formula de recurrencia apropiada para sistemas multicomponentes y considerar los tres casos antes mencionados.

Para la variación de la concentración de los monómeros debemos considerar dos etapas de la polimerización. En la primera etapa se tiene una fase polímero creciente y coexiste una fase monómero, existiendo coeficientes de partición de los monómeros A y B entre las dos fases. En la segunda etapa se considera que todo el monómero sin reaccionar se encuentra dentro de las partículas de polímero.

Considerando la primera etapa, se ha visto que la composición de la fase monómero puede ser muy diferente a la composición del monómero en la fase polímero, por lo que se deben conocer los coeficientes de partición de cada monómero y cómo estos varían con la composición del polímero, para poder calcular r_1 y r_2 . Esto no es deseado debido a que se requiere un trabajo experimental arduo para obtenerlos.

Sin embargo se tiene una excelente aproximación que dice que la relación de las concentraciones de monómeros $\frac{[A]}{[B]}$ dentro de las partículas de polímero es igual a la relación de las concentraciones de monómeros considerando todo el monómero sin reaccionar en el sistema latex, y por lo tanto r_1 y r_2 pueden ser calculados con buena exactitud sin utilizar los coeficientes de partición.

Así

$$\frac{A}{B} = \frac{f_1}{1-f_1} \quad \dots \quad (II)$$

$$M_{nA} [A] + M_{nB} [B] = (1-x_c) d_{mix} \dots (III)$$

$$f_1 = \text{fracción mol de A en la fase polímero} = \frac{[A]}{[A] + [B]}$$

$M_{nA,B}$ = pesos moleculares de los monómeros

X_c = fracción en masa del polímero en la fase polímero

d_{mix} = densidad de la fase polímero

Para determinar (X_c) se utilizan datos experimentales para cada par y se observa su cambio con la conversión, aunque para cálculos prácticos se puede considerar (X_c) constante durante toda la reacción.

Para (f_i) se propone una aproximación con (f_i') aplicando un balance de masa sobre las fases de monómero y polímero, quedando una función

$$f_i' = \frac{1}{1 + \frac{\bar{V}_B(1-f_i)^2 R + \bar{V}_A f_i (1-f_i) [1 - \phi_m + R \phi_m]}{\bar{V}_A f_i^2 + \bar{V}_B f_i (1-f_i) [R(1 - \phi_m) + \phi_m]}}$$

ϕ_m = fracción masa del monómero en la fase monómero
(peso del monómero en la fase monómero dividido por el peso total del monómero sin reaccionar)

Para obtener el valor de (f_i'), se puede asignar primero la composición inicial de monómero y calcular ($[A]$), ($[B]$), de las ecuaciones (II, III); luego utilizar estos valores en la ecuación cinética de copolimerización para un incremento pequeño de tiempo, dándonos un nuevo valor de (f_i') y repetir el cálculo paso a paso de la misma forma hasta conversión deseada.

Durante la estación 2 el cálculo de ($[A]$) y ($[B]$) es muy simple, todo el monómero residual se encuentra en las partículas y se puede calcular como una polimerización homogénea.

Composición del copolímero

La composición instantánea del copolímero (F_1), se obtiene de las ecuaciones cinéticas dando

$$F_1 = \frac{R_{PA}}{R_P} = \frac{(r_1 - 1)f_1^2 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2)f_1^2 + 2f_1(1 - r_2) + r_2}$$

r_1, r_2 = relaciones de reactividad

Como se muestra ésta composición del copolímero en emulsión es muy parecida a la composición del copolímero en masa

Distribución de longitud de secuencia.

Para obtener la expresión de distribución de longitud de secuencias en copolímeros definamos la probabilidad de una cadena creciente con una unidad A terminante que reaccione con un monómero A como P_{AA} y a P_{AB} como la probabilidad de una cadena creciente con una unidad A terminante que reaccione con un monómero B. Entonces

$$P_{AA} + P_{AB} = 1$$

Y por analogía para la cadena con unidad B terminal se tiene

$$P_{BB} + P_{BA} = 1$$

La probabilidad de que se forme una secuencia de "s" unidades de A, es: $(P_{AA})^{s-1}$ y esa secuencia será terminada por una unidad B con una probabilidad $(1 - P_{AA})$; así la probabilidad de encontrar exactamente "s" unidades de A en serie en una cadena creciente es:

$$N_A(s) = (P_{AA})^{s-1} (P_{AB})$$

y debido a que $\sum_{s=1}^{\infty} N_A(s) = 1$, podemos decir que $N_A(s)$ es también la fracción de todas las secuencias de A que tengan longitud "s".

Para obtener la relación de probabilidades con parámetros de reacción nos basamos en las reacciones de propagación, quedando:

$$P_{AA} = \frac{k_{P_{AA}}[A^*][A]}{k_{P_{AA}}[A^*][A] + k_{P_{AB}}[A^*][B]}$$

sustituyendo obtenemos:

$$P_{AA} = \frac{r_1 y_1}{r_1 y_1 + (1 - y_1)}$$

de manera similar

$$P_{BB} = \frac{r_2 (1 - y_1)}{r_2 (1 - y_1) + y_1}$$

para la unidad B queda:

$$N_B(s) = (P_{BB})^{s-1} P_{BA}$$

que es la distribución en número de las secuencias de la unidad B.

Obtenemos la distribución en peso de la longitud de secuencias debido a que es más práctico

$$W_A(s) = s (P_{AA})^{s-1} (1 - P_{AA})$$

por analogía se encontró que esta función es la llamada distribución geométrica, teniendo una media (μ) y desviación estándar (σ).

$$\mu = \frac{1}{1 - P_{AA}}$$

$$\sigma^2 = \frac{P_{AA}}{(1 - P_{AA})^2}$$

Estas ecuaciones son las que se utilizan para obtención de longitud de secuencias en nuestro sistema, ver figura (10).

CAPITULO 4

Reactor semicontinuo

En las polimerizaciones en emulsión el sitio principal de la polimerización se centra en las micelas considerando que los monómeros son insolubles en el agua, existiendo otros factores adicionales que controlan la reacción siendo estos los coeficientes de partición de los monómeros, del agente de transferencia y de otros ingredientes activos en las tres fases presentes. (Agua, monómero y polímero).

Consideremos también que es un sistema en el cual se siembran partículas y se evita la nucleación por lo que podemos considerar a N_p constante en el curso de la copolimerización.

Conociendo que los reactores semicontinuos se han utilizado para lograr composiciones de copolímeros controladas, se han propuesto varias maneras para lograrlo. La primera es poner en el reactor el total del monómero menos reactivo, y un poco del monómero más reactivo, así empieza la reacción, enseguida se va adicionando el monómero más reactivo tratando de mantener la relación de monómeros constante en el lugar de la polimerización, así la concentración de monómeros va decreciendo con el tiempo, ésta velocidad de adición va variando con el tiempo.

Una segunda manera es la que se utiliza en este trabajo y consiste en mantener la concentración de monómeros constante a un bajo nivel, la composición del copolímero producido es la misma en cuanto la concentración de los monómeros alimentados se mantenga. En el proceso se va adicionando al reactor la mezcla de los monómeros con una velocidad controlada.

Modelo:

Tenemos un reactor isotérmico, con agitación ideal, inicialmente se tienen todos los ingredientes de una polimerización en emulsión (agua, emulsificante, agente de transferencia, iniciador, electrolito) menos los monómeros, los cuales se dosifican.

Se supone que la densidad del polímero es igual a la de los monómeros, por lo que se desprecia el cambio de volumen por la polimerización.

Efectuando un balance de materiales tenemos:

$$\frac{dN_A}{dt} = F_A - R_A V \quad (1a)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = F_B - R_B V \quad (1b)$$

N_A, N_B = moles de los monómeros A y B en el reactor

F_A, F_B = flujo molar de monómeros al reactor [mol/seg.]

V = volumen de reacción [lt.]

R_A, R_B = velocidad de reacción (desaparición) del monómero A y B [mol/lt.seg.]

Suponiendo que el cambio de volumen solo depende de la adición de monómeros, se puede escribir.

$$V = \bar{V} t$$

$$\bar{V} = \sum_i F_i M_{w_i} / \rho_i$$

M_{wi} = peso molecular del monómero

ρ_i = densidad del monómero

t = tiempo de reacción

En un reactor semicontinuo la conversión instantánea se define como:

$$X_A^{inst} = \frac{F_A t - [A]V}{F_A t} \quad (2)$$

para $F_A = cT_e$

X_A^{inst} = conversión instantánea

$[A]$ = concentración del monómero (a) [moles/lit.]

F_A = vel. de adición del monómero (a) [mol/seg]

t = tiempo [Seg]

de las ecuaciones (2) y (1) se obtiene:

$$\frac{dX_A^{inst}}{dt} = \frac{R_A V - X_A^{inst} F_A}{F_A t} \quad (3)$$

Las ecs (2) y (3) son válidas para dosificación de monómeros constante.

En el caso para el cual va cambiando la velocidad de adición $F_A = F_A(t)$

, la conversión instantánea se define:

$$X_A^{inst} = \frac{\bar{F}_A^* t^* + \int_{t^*}^t F_A(t) dt - [A]V}{\bar{F}_A^* t^* + \int_{t^*}^t F_A(t) dt} \quad (4)$$

donde: \bar{F}_A^* = vel. de adición del monómero (a) en el intervalo que permanece constante.

t^* = tiempo (seg) al que se alcanza la conversión deseada y marca el punto para el cual empieza a variarse la vel. de adición.

$F_A(t)$ = función de vel. de adición de los monómeros (A)

Así:

$$\bar{F}_A^* t^* + \int_{t^*}^t F_A(t) dt \Rightarrow$$

⇒ Número total de moles adicionadas a un $t > t^*$

Se supone que

$$F_A(t) = P_1 + P_2 t + P_3 t^2$$

$$F_A(t) = [\text{mol/seg}]$$

P_i = ctes. de ajuste

Sabemos de (1):

$$\frac{d([A]V)}{dt} = F_A(t) - R_A V$$

Sustituyendo (4) queda:

$$\frac{dX_A^{inst}}{dt} = \frac{R_A V - X_A^{inst} F_A(t)}{\int_{t^0}^t F_A(t) dt} \quad (5)$$

Como primera aproximación para la $F_A(t)$ utilizamos la ec (1) con la ec (2) considerando que:

$$\frac{dF_A}{dt} \neq 0$$

se obtiene:

$$\frac{dX_A^{inst}}{dt} = \frac{1 - X_A^{inst}}{F_A} \cdot \frac{dF_A}{dt} + \frac{R_A V}{F_A t} - \frac{X_A^{inst}}{t} \quad (6)$$

se puede encontrar F_A , (para una conversión dada, periodo de $X_A^{inst} = \text{cre}$) esto implica $\frac{dX_A^{inst}}{dt} = 0$ así resolviendo la ec (6) separando variables se obtiene:

$$F_A = \frac{t^{-\left(\frac{X_A^{inst}}{1 - X_A^{inst}}\right)} + (R_A V / (1 - X_A^{inst}))}{\frac{X_A^{inst}}{1 - X_A^{inst}}} \quad (7)$$

esta ecuación es la primera aproximación de la secuencia de alimentación.

Necesitamos conocer R_A , por lo que suponemos que la reacción se efectuará principalmente en la partícula o micela, y que también el consumo de monómero es debido fundamentalmente a la reacción de propagación.

Se puede demostrar que:

$$R_A = \frac{\bar{n} N_P}{N_{AV}} \frac{k_{P_{AA}} k_{P_{BB}} (\tau_1 [A] + [B])}{\tau_1 k_{P_{BB}} [A] + \tau_2 k_{P_{AA}} [B]}$$

$[A], [B]$ = Conc. de cada monómero A y B en la partícula

$k_{P_{AA}}, k_{P_{BB}}$ = constantes de homopropagación

τ_1, τ_2 = cociente de las constantes de homopropagación y propagación cruzada para los monómeros A y B.

En un reactor semicontinuo si se cumple que $\bar{V}_A < R_A V$, entonces no existirán gotas de monómero sin reaccionar, siendo este intervalo el que deseamos modelar.

Se realiza el cálculo para el sistema estireno-acrilato de 2 etil hexilo (S-A2EH) a 60 C.

Relación 9 : 1 en volumen

$$k_{P_{AA}} = 176 \quad [lt/mol \cdot seg]$$

$$\tau_1 = 0.96$$

$$k_{P_{BB}} = 500$$

$$\tau_2 = 0.26$$

En la grafica (3) se muestra el resultado de $X_A^{i \rightarrow T}$ y F_A contra tiempo, para los dos períodos, uno donde F_A es constante hasta llegar a $X_A^{i \rightarrow T}$ deseada (0.8), y donde cambia F_A , manteniendo $X_A^{i \rightarrow T} = cte$, para ésto se usa primero la ecuación (3) y después la ecuación (6).

De la curva de \bar{F}_A vs t en el período donde $\bar{F}_A \neq 0$, se ajustan estos puntos a un polinomio de segundo orden efectuando una regresión lineal y se obtiene:

$$\bar{F}_A = P_1 + P_2 t + P_3 t^2$$

$$P_1 = 1.867 \times 10^{-4}$$

$$P_2 = -3.77 \times 10^{-8}$$

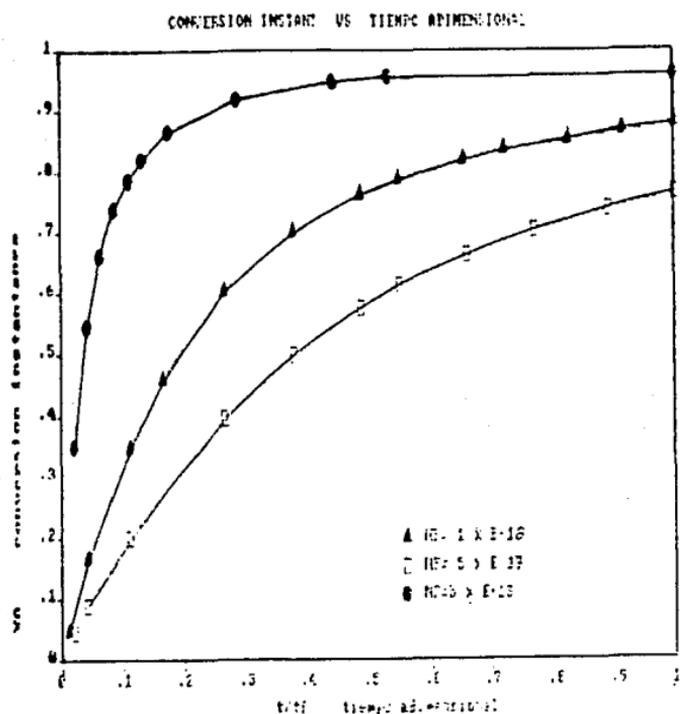
$$P_3 = 4.421 \times 10^{-12}$$

$$t = [\text{seg}]$$

$$F_A = [\text{mol/seg}]$$

Así utilizamos esta expresión como $\bar{F}_A(t)$ en la ecuación (5) que es la propuesta para este período.

Al resolver la ecuación (5) utilizando el método de Euler incrementando el volumen en cada intervalo de tiempo de acuerdo con $\bar{F}_A(t)$ se tiene buen ajuste Fig(9)

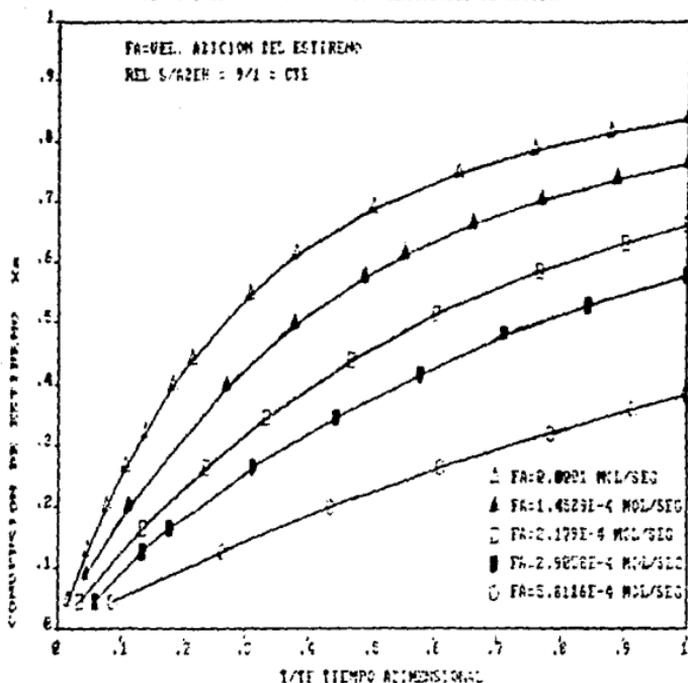


(Fig. 1) Gráfica de conversión instantánea del monomero "A" contra tiempo adimensional a diferentes números de partículas por litro. En reactor semi continuo.

La ecuación de trabajo para estas gráficas es la ec(2)-acoplada con ec(8) $F_A = \text{cte} = 1 \text{ ml/min}$, aplicadas a nuestro sistema (S-AZEH).

Aquí se puede observar que cuanto más grande es el número de partículas por mililitro (N_p), tenemos una conversión inst. más alta y mayor uniformidad.

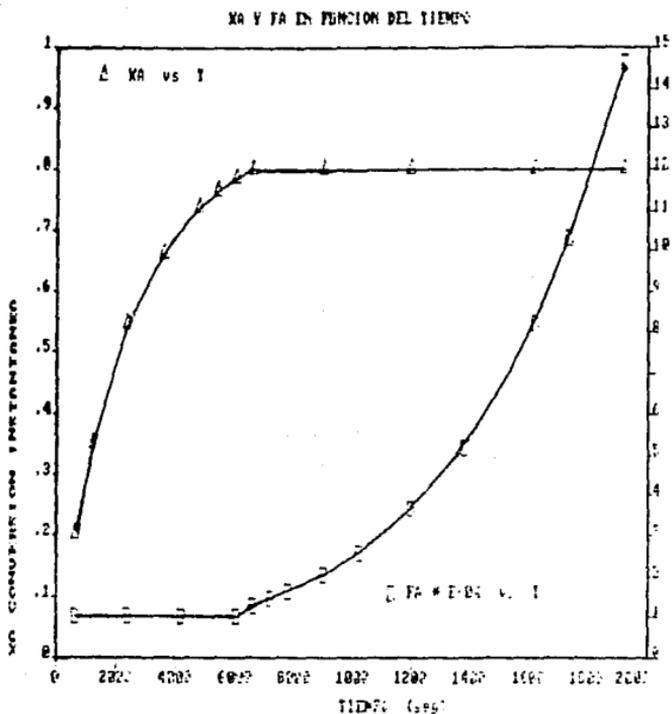
№ 2 US 1/77 A DIFERENTES VELOCIDADES DE ADICIÓN



(Fig. 2) Gráfica de conversión instantánea del monómero "A" contra tiempo adimensional en un reactor semicontinuo a diferentes velocidades de adición.

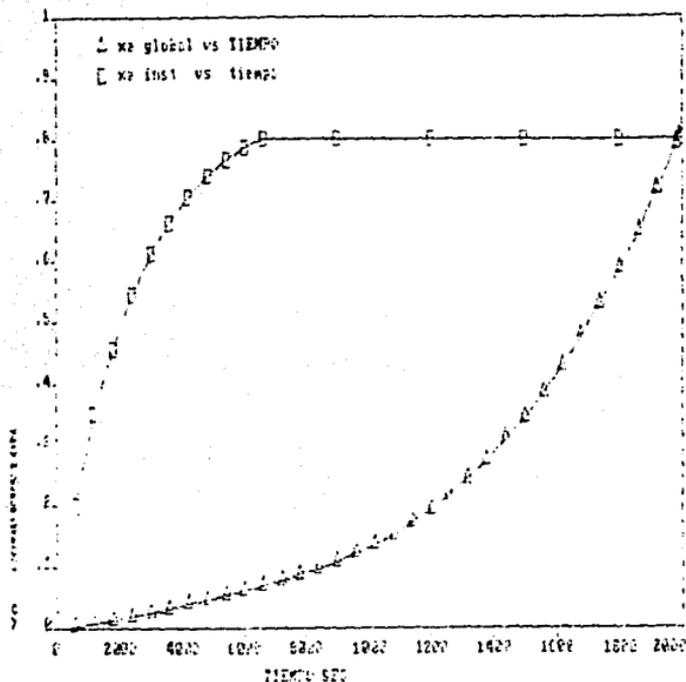
Se utilizaron las ec(2) acoplada con ec(8) manteniendo $Np_{cte} = 5 \times 10^7$ part/lt.

Se observa que cuando es más pequeña la velocidad de adición de monómeros, se tiene una mayor conversión inst.



(Fig. 3) Gráfica de los comportamientos de composición instantánea y la velocidad de adición de monómeros contra tiempo de reacción.

Se utilizó la ec(4) con ec(8) para la conversión instantánea, se cálculo dos etapas en la velocidad de adición una $F_A = cte = 1$ mil/min y la siguiente $F_A(t) = p_0$ polinomio de ajuste.



(Fig. 4) Gráfica de conversión instantánea y global contra el tiempo de reacción en el reactor semicontinuo.

La conversión instantánea se calculó con la ec (4) junto con ec (8), en donde existen dos etapas para la alimentación de monómeros.

En la primera $F_A = 1.45 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{seg}} = 1 \text{ ml/min}$, y una vez alcanzado la conversión de 80%, se tiene una $F_A(t) = \text{Polinomio de ajuste para mantener la conversión instantánea constante}$.

La conversión global se muestra, pudiendo comprobar que ésta no tiene significado importante en reactor semicontinuo, la ecuación utilizada para conversión global está dada por la definición de moles convertidas entre moles totales adicionadas al terminar la reacción.

Las condiciones del reactor en emulsión son temperatura constante (60°C), y todos los elementos de la tabla de reacción antes mencionada.

Composición instantánea y distribución de composición instantánea.

La composición instantánea de un copolímero al azar (ω) se puede expresar en términos de la composición instantánea de la mezcla reaccionante de monómeros (y) y de las reactividades de los componentes del sistema.

$$\omega = \frac{y^2 (r_1 - 1) + y}{y^2 (r_1 + r_2 - 2) + 2y(1 - r_2) + r_2} \quad (9)$$

ω = composición química del copolímero (frac. mol A)

y = composición instantánea de la mezcla monomérica (frac. mol A)

Si la función diferencial de distribución de la composición química se define como Kratochvíl (1980)

$$g_c(\omega) = \frac{1}{X_f} \left| \frac{dX}{d\omega} \right| = \frac{1}{X_f} \left| \frac{dX}{dy} \frac{dy}{d\omega} \right| \quad (10)$$

Si se conoce por balance de materia en teoría de copolimerización

$$M f_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM$$

f_1 = frac. mol de monómero 1 en la alimentación monomérica

F_1 = frac. mol de componente 1 en el copolímero

M = moles totales de los dos monómeros

despreciando el término ($df_1 dM$) por ser muy pequeño e integrando queda:

$$\int_{M^0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M^0} = \int_{f_1^0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad (11)$$

conociendo la funcionalidad de F_1 con f_1 , se puede integrar la ecuación (11).

Hay una función que relaciona estas dos fracciones y utiliza los parámetros de reactividad r_1, r_2 ; siendo ésta:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (12)$$

la cual se derivó de la siguiente ecuación cinética suponiendo estado estacionario para las especies reactivas

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_1]}$$

O'Driscoll (1979) resolvió la integral de la ecuación (11) en una solución muy cercana y muy práctica, obteniendo:

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{f_1^0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{f_2^0} \right]^\beta \left[\frac{f_1 - \delta}{f_1^0 - \delta} \right]^\delta \quad (13)$$

donde

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$

$$\gamma = \frac{r_1 r_2 - 1}{[(1 - r_1)(1 - r_2)]}$$

$$\delta = \frac{t(1 - r_2)}{t(1 - r_2) + (1 - r_1)}$$

$\frac{M_{10A}}{M_{10B}} = t$ = relación de pesos moleculares de los monómeros

Por definición podemos igualar para $X_A^{1-\alpha t}$

$$\frac{M_A^0 - M_A}{M_A^0} = \frac{F_A t - [A]V}{F_A t} = X_A^{1-\alpha t}$$

sustituyendo queda: en (10):

$$\frac{dy}{d\omega} = \frac{[y^2(r_1 + r_2 - 2) + 2y(1 - r_2) + r_2]^2}{y^2(r_1 - 2r_1 r_2 + r_2) + 2y(r_1 - 1)r_2 + r_2}$$

$$g_c(\omega) = \frac{1}{X_f} \left[\left(\frac{y_A}{y_A^0} \right)^\alpha \left(\frac{y_A - 1}{y_A^0 - 1} \right)^\beta \left(\frac{y_A - \delta}{y_A^0 - \delta} \right)^\gamma \left[\frac{\alpha}{y_A} + \frac{\beta}{y_A - 1} + \frac{\gamma}{y_A - \delta} \right] \right]^*$$

$$* \frac{(y_A^2(r_1 + r_2 - 2) + 2y_A(1 - r_2) + r_2)^2}{y_A^2(r_1 - 2r_1 r_2 + r_2) + 2y_A(r_1 - 1)r_2 + r_2} \quad (14)$$

esta ecuación es válida para todo el período de reacción de copolimerización.

Debido a la naturaleza estadística de la formación de copolímeros, la composición química de una macromolécula individual (w_i), a un mismo instante es generalmente diferente.

Así la composición química (w) es una composición instantánea promedio, existiendo una desviación de la composición instantánea real de la promedio.

Stockmayer deriva una función diferencial de distribución en peso para las macromoléculas que se encuentran en un intervalo de composición ($w_i \pm dw_i$).

$$g_S[(w_i - w)|w] = \frac{3 \bar{M}_n}{4 [1 + \bar{M}_n^2 (w_i - w)^2]^{5/2}} \quad (15)$$

$$\bar{M}_n = \frac{M_n}{2 M_0 w (1-w) \varphi}$$

$$\varphi = [1 - 4 w (1-w) (1 - r_1 r_2)]^{1/2}$$

M_n = peso molecular número promedio

M_0 = peso molecular del monómero

la ecuación (15) supone que M_0 es idéntico para los dos monómeros.

Por lo que en nuestro caso se propone el promedio considerando la participación de cada monómero suponiendo que:

$$M_0 = M_{w_A}(0.9) + M_{w_B}(0.1) = 112.2 \quad [\text{gr/mol}]$$

$$M_{w_A} = 104.1 \quad \text{gr/gr mol}$$

$$M_{w_B} = 184.2 \quad \text{gr/gr mol}$$

$g_S(w_i - w|w) = g_S(w_i|w)$ = heterogeneidad instantánea del copolímero a un instante dado de la reacción (t).

$g_s(w)$ es la heterogeneidad de conversión; y describe la función de distribución de composición química, cuando el peso molecular del copolímero tiende a infinito.

$$g(w_i) = \int_w g_s(w_i | w) g_c(w) dw \quad (16)$$

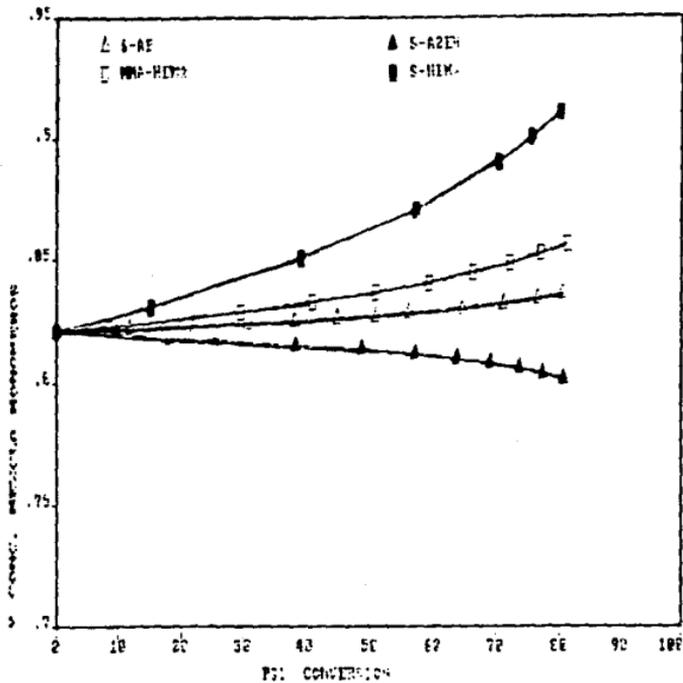
$g(w_i)$ = función de distribución general de la composición química.

esta integral generalmente se obtiene por métodos numéricos.

En la ecuación (15) aparece el peso molecular número promedio (M_n) del copolímero formado a un instante dado de la copolimerización, éste peso molecular puede variar en el curso de la reacción, así en la integral de la ecuación (16) debemos respetar esta dependencia sobre (W).

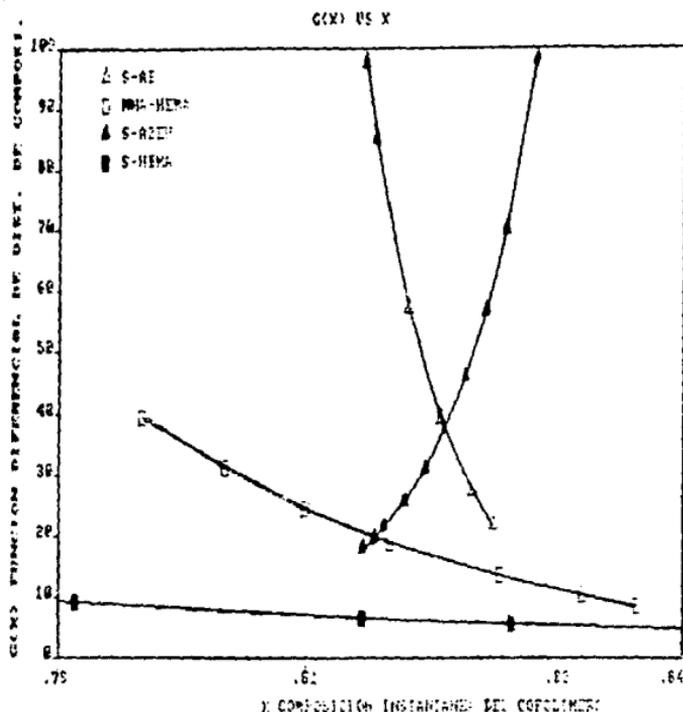
En nuestro sistema, desde el inicio (M_n) es elevado y puede cambiar a altas conversiones.

GRÁFICA DE PSI VS Y



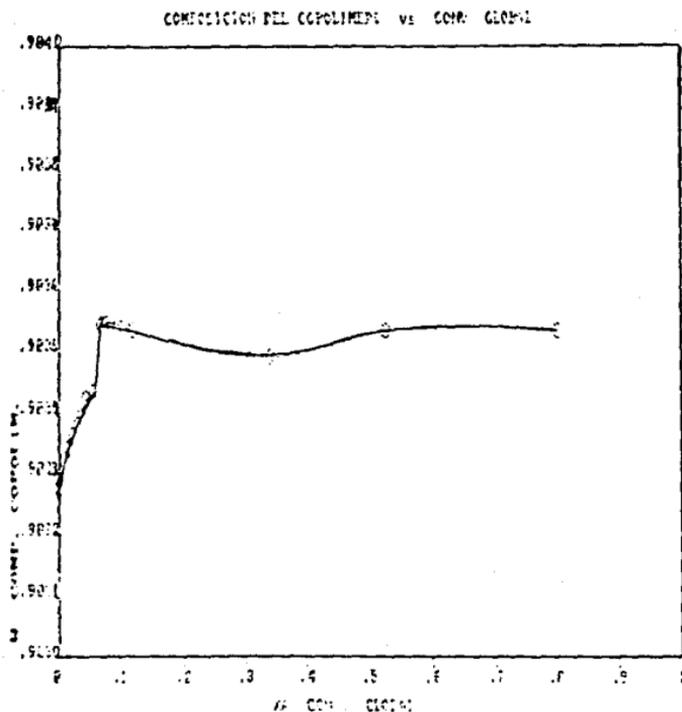
(Fig. 5) Gráfica de la concentración de la mezcla monomérica en función de la conversión de la reacción para varios copolímeros.

Se utilizó la ec(8), y se puede observar como cambia la concentración de la mezcla monomérica reaccionante a través de la reacción pudiendo enriquecerse de uno u otro monómero y esto nos puede afectar en la uniformidad del producto.



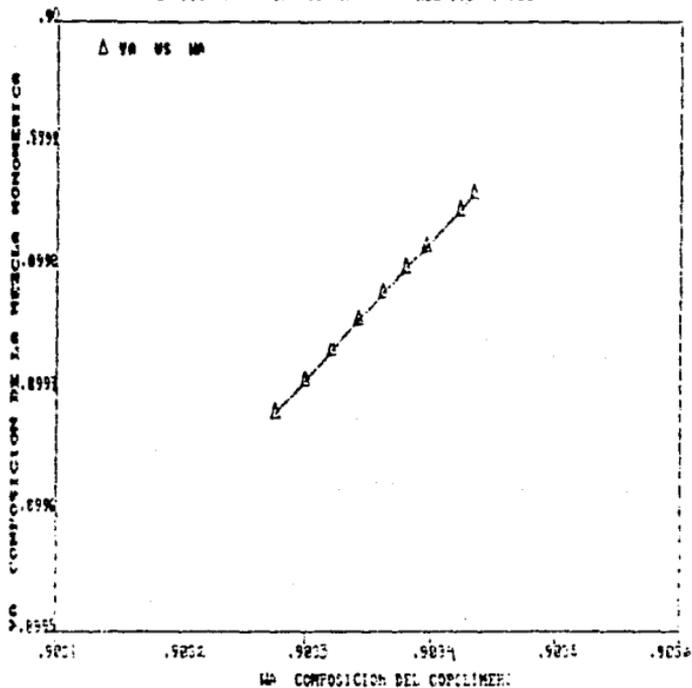
(Fig. 6) Gráfica de la función diferencial de distribución de la composición de la composición instantánea para varios copolímeros.

Aplicamos la ec(14) acoplada con ec(9), y se realizó el cálculo para varios sistemas, para poder comparar y ver cual es el sistema que será más uniforme, ya que $g_c(X)$ es una función de peso para la composición del copolímero, y se confirma que los sistemas S-AZEH y S-AB son los más uniformes, esto se comprueba con la figura (5), así a estas concentraciones vamos a obtener productos más uniformes en los sistemas donde $g_c(X)$ sean grandes.



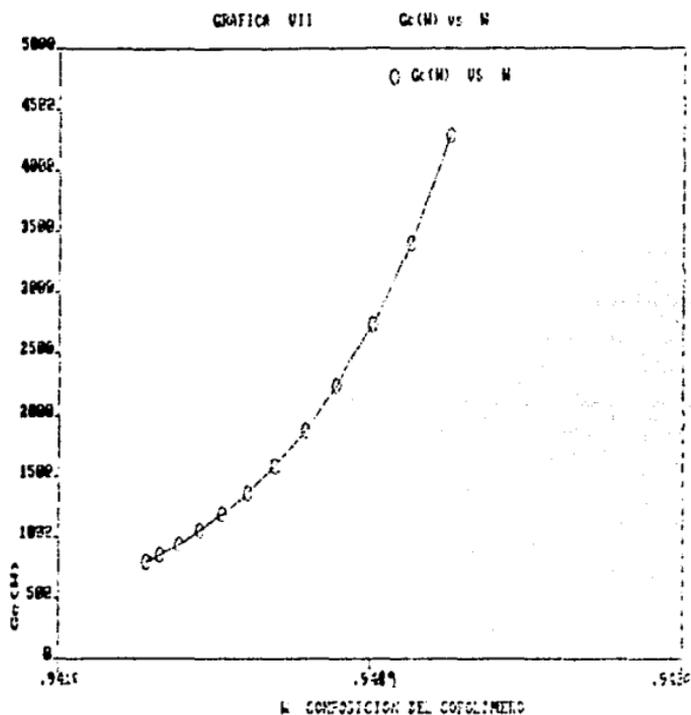
(Fig. 7) Gráfica de la composición del copolímero formado en función de la conversión global para reactor semicontinuo con la velocidad de adición de monómeros calculada.

Se utilizaron las ec(5), (8), (9), para el perfil encontrado de F_A con sus dos etapas, y aplicado a conversión global para cuantificar la uniformidad del producto. Se puede observar que un 70% del producto es altamente homogéneo con una composición química de A de 0.90353.



(Fig. 8) Gráfica de la composición de la mezcla monomérica reaccionante en función de la composición del copolímero formado.

Se grafica ec(9) y se amplían las escalas para ver el cambio real de composición del producto y composición de la mezcla monomérica. Observar que es muy pequeño el valor del cambio de las composiciones.



(Fig. 9) Gráfica de la función diferencial de distribución química en función de la composición del copolímero formado para el sistema S-A2EH.

Se utilizó las ec(14) y (9) para nuestro sistema, y se ve que se tienen valores grandes de $g_c(W)$, dando una mejor uniformidad del producto.

Varianza estadística de la composición química:

La anchura de la distribución de la composición química se puede caracterizar por su varianza $D(w_i)$:

$$D(w_i) = \int_{w_i} (w_i - \bar{w})^2 g(w_i) dw_i \quad (17)$$

$$\bar{w} = \int_w w g_c(w) dw \quad (18)$$

donde (\bar{w}) es la composición total promedio del copolímero.

Se pueden introducir formalmente varianzas parciales de la composición química.

$D_c(w)$ = varianza de heterogeneidad química de conversión

$$D_c(w) = \int_w (w - \bar{w})^2 g_c(w) dw = \bar{w}^2 - (\bar{w})^2 \quad (19)$$

$D_s(w_i|w)$ = varianza de heterogeneidad química instantánea

$$D_s(w_i|w) = \int_{w_i} (w_i - w)^2 g_s(w_i|w) = \frac{M_0}{M_n} w(1-w) \varphi \quad (20)$$

para la varianza total de composición química = $D(w_i)$

$$D(w_i) = D_c(w) + \int_w D_s(w_i|w) g_c(w) dw \quad (21)$$

para valor máximo de esta varianza total tenemos

$$D(w_i) \leq D_c(w) + \Omega_s$$

$$\Omega_s = \frac{M_0}{M_n} \frac{(r_1 r_2)^{1/2}}{4} \quad \text{para } r_1 r_2 \geq \frac{1}{3}$$

$$\Omega_s = \frac{M_0}{M_n} \frac{3^{1/2}}{18(1-r_1 r_2)} \quad \text{para } r_1 r_2 \leq \frac{1}{3}$$

Ω_s = valor máximo de la integral

las consideraciones que se obtienen son:

-No se considera la dependencia de M_n con la conversión de la copolimerización.

-La anchura de la distribución rápidamente disminuye con el incremento del peso molecular del copolímero.

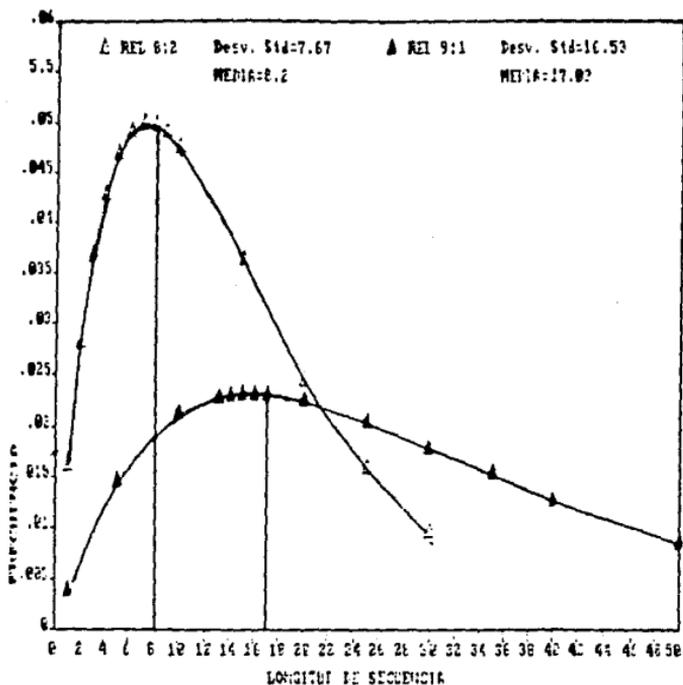
-Se observa que un copolímero con peso molecular infinito será químicamente homogéneo.

-No podemos despreciar la heterogeneidad química a pesos moleculares bajos, ya que hay aquí un 20% de cadenas que difieren de la composición química promedio. La heterogeneidad instantánea puede seguir predominando en muestras de bajos pesos moleculares.

-A altos pesos moleculares la heterogeneidad química está dada principalmente por la heterogeneidad en conversión

-Cada heterogeneidad varía de un sistema a otro y está dada principalmente por los parámetros de copolimerización, por la composición inicial de la mezcla de monómeros y por la conversión.

DISTRIBUCION DE LONGITUD DE SECUENCIAS



(Fig. 10) Gráfica de distribución de longitud de secuencias para el sistema S-AZEH, para dos relaciones de alimentación. Este comportamiento sigue la distribución geométrica.

CAPITULO 5

Temperatura de transición vítrea

Antecedentes:

Sabemos que existe una temperatura, debajo de la cual, un polímero amorfo se encuentra en un estado vítreo, incluyendo su dureza y brillo, y por arriba de esta temperatura el polímero es un material visco-elástico.

Esta temperatura se conoce como temperatura de transición vítrea y se denota T_g .

La temperatura de transición vítrea es una propiedad de cada polímero, y si el polímero tiene propiedades de vidrio o de hule, depende de que su temperatura de aplicación se encuentra arriba o abajo de T_g .

No podemos observar temperatura de transición vítrea para polímeros 100 % cristalinos. En polímeros parcialmente cristalinos, existe tanto temperatura de transición vítrea, como temperatura de fusión.

Termodinámicamente se define como una transición de segundo orden, y son las transiciones que muestran primeramente una discontinuidad drástica para la segunda derivada de la energía del libre de Gibbs, por ejemplo, C_p = capacidad calorífica, α = coeficiente de expansión cubica, y K = compresibilidad isotérmica.

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

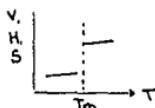
$$\alpha = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$K = -V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

para las transiciones de segundo orden se debe cumplir que la primera derivada de la energía libre de Gibbs y la misma energía de Gibbs sean continuas a través de la transición.

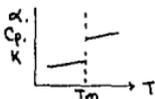
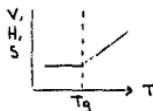
por lo que se le ha nombrado a la temperatura de transición vítrea que no cumple el equilibrio termodinámico en los dos lados de la transición como una transición de pseudosegundo orden. Esta forma de nombrarla se considera muy limitada ya que implica más significado termodinámico que la naturaleza propia de la transición.

Transición de primer orden



1a. derivada

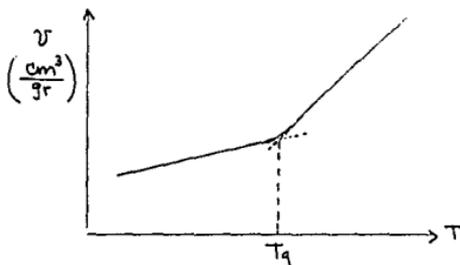
Transición de segundo orden



2a. derivada



También se define la temperatura de transición vítrea como la intersección de la porción lineal de la curva arriba de la temperatura de congelamiento con la porción lineal de la curva abajo de la temperatura de reblandecimiento.



En la transición vítrea ocurre un cambio de pendiente en la curva de volumen contra temperatura, en la región de alta temperatura, el coeficiente de expansión volumétrica es característico de un hule viscoelástico, pero abajo de T_g es característico de un vidrio. En contraste con la temperatura de fusión del cristal (T_m), a T_g no hay cambio abrupto en el volumen sino solo cambio en la pendiente de la curva volumen específico-temperatura.

Para poder entender la transición vítrea de una base molecular, discutiremos los movimientos moleculares que ocurren en un polímero amorfo.

1.- Movimiento translacional de todas y cada una de las moléculas, el cual permite el flujo.

Para poder entender la transición vítrea de una base molecular, discutiremos los movimientos moleculares que ocurren en un polímero amorfo.

1.- Movimiento translacional de todas y cada una de las moléculas, el cual permite el flujo.

2.- Saltos y retorcidos cooperativos de segmentos de moléculas de longitud aproximadamente de 40 a 50 átomos de carbono, permitiendo flexibilidad.

3.- Movimientos de pocos átomos (5 o 6) a través de la cadena principal o de grupos laterales sobre la cadena principal.

4.- Vibraciones de los átomos cerca de sus posiciones de equilibrio, como ocurre en las redes cristalinas, excepto que el centro atómico no está en un arreglo regular en polímeros amorfos.

Estos movimientos moleculares están ordenados en forma decreciente de energía de activación; si vamos enfriando, la temperatura de transición vítrea se consigna a la que los movimientos 1 y 2 están muy cerca de ser congelados, pero hay energía suficiente disponible para los movimientos 3 y 4. Pero como no todas las moléculas poseen la misma energía a una temperatura dada, generalmente las energías moleculares siguen una distribución de Boltzmann, y aún abajo de T_g existirán movimientos ocasionales del tipo 1 y 2, los cuales pueden manifestarse después de períodos largos de tiempo. A T_g átomos y grupos pequeños de átomos se mueven contra la resistencia local de fuerzas de enlace secundarias, así muchos átomos vibran alrededor de su posición de equilibrio que no es regular por ser amorfo, y corresponde al fin del movimiento, de muchos segmentos grandes de moléculas característico del estado viscoelástico (hule). Este movimiento necesitaba más volumen libre, que el que necesitan los átomos en su movimiento en estado vítreo.

Se observa un alto coeficiente de expansión volumétrica arriba de T_g ya que se utiliza más volumen libre para efectuar los movimientos al incrementar la temperatura.

Aspectos relacionados a Tg.

a) Volumen libre del polímero = es el volumen de la masa del polímero que no esta ocupado por las moléculas mismas; es decir

V_f = volumen libre

V = volumen específico de la masa del polímero

V_s = volumen de las moléculas sólidas empaçadas

a altos (V_f) tendrá el polímero más espacio para moverse y ocasionará una Tg pequeña. Se tiene un estimado de que ($\frac{V_f}{V} = 0.02$) a Tg de cualquier polímero.

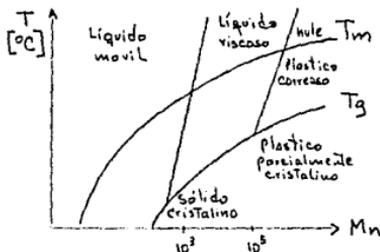
b) Fuerzas de atracción entre las moléculas. Mientras mas fuertemente están enlazadas, se necesitara mayor energía térmica para producir algun movimiento. Se ha encontrado que el parámetro de solubilidad (δ) es una medida de las fuerzas intermoleculares, observandose que la Tg aumenta cuando aumenta (δ).

c) Movilidad interna de las cadenas, o sea la libertad de rotar dentro de una ligadura. El efecto de los sustituyentes de un atomo con los sustituyentes de otro atomo de la cadena. Puede existir un impedimento estérico y por lo tanto necesitamos mas energía para lograr la rotacion, esto es la energía (Θ) de conformacion.

d) Rigidez de las cadenas. Todas las cadenas que tengan una dificultad para enrollarse y doblarse presentaran altas Tg. Esta rigidez se relaciona intimamente con (T_g). Asi cadenas con dobles ligaduras o anillos aromáticos en su estructura principal son muy rígidos y por lo tanto tendrán altas Tg's.

e) La longitud de cadena. Al igual que muchas propiedades mecánicas, la Tg varía con la longitud de cadena.

En la figura se presentan las diferentes formas de una macromolécula cuando cambia su peso molecular y su temperatura:



Temperatura de transición vítrea en copolímeros:

La T_g de copolímeros puede variar linealmente a no linealmente cuando se incrementa la proporción de un componente. Como T_g depende de la flexibilidad de cadena, y de la energía de conformación de enlace, debemos considerar todas las proporciones de todas los diferentes tipos de enlaces en la cadena.

La siguiente ecuación la obtuvo de manera empírica:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A P_{AA}}{T_{gAA}} + \frac{w_A P_{AB} + w_B P_{BA}}{T_{gAB}} + \frac{w_B P_{BB}}{T_{gBB}}$$

w_A = fracción en masa de la unidad A en el copolímero

w_B = fracción en masa de la unidad B en el copolímero

$P_{AA}, P_{AB}, P_{BA}, P_{BB}$ = probabilidad de ocurrencia de diadas AA, AB, BA, BB.

T_g = temperatura de transición vítrea del copolímero

T_{gAA} = temperatura de transición vítrea del homopolímero A

T_{gBB} = temperatura de transición vítrea del homopolímero B

$T_{gAB} = T_{gBA}$ = temperatura de transición vítrea del copolímero perfectamente alternado

Esta ecuación es prácticamente el modelo de Johnston (1973) donde define las

probabilidades:

$$P_{AB} = \frac{1}{1 + r_A [A]/[B]}$$

$$P_{BA} = \frac{1}{1 + r_B [B]/[A]}$$

$$P_{AA} = 1 - P_{AB}$$

$$P_{BB} = 1 - P_{BA}$$

Wood (1958) define la T_g de copolímeros al azar como un promedio pesado en peso de los correspondientes homopolímeros. Propone:

$$a_1 c_1 (T_{g1} - T_g) + a_2 c_2 (T_{g2} - T_g) = 0$$

donde T_{g1} y T_{g2} son de los homopolímeros

c_1 y c_2 = fracciones en peso de los monómeros 1 y 2 en el copolímero.

a_1 y a_2 = constantes que dependen del tipo de monómero

Como se observa hay desviaciones tanto positivas como negativas de la línea que une las T_g de los homopolímeros.

Gibbs y Di'Marzio (1959) llegan por métodos probabilísticos a:

$$n'_a (T_g - T_{g_a}) + n'_b (T_g - T_{g_b}) = 0 \quad (IV)$$

Barton (1970) se basa en la teoría de Gibbs y Di'Marzio, basada en la ecuación anterior donde:

n'_a = fracción de ligaduras rotables en el componente A del copolímero.

n'_b = fracción de ligaduras rotables en el componente B del copolímero.

T_{g_a} = Temperatura de transición vítrea del homopolímero A

T_{g_b} = temperatura de transición vítrea del homopolímero B

T_g = temperatura de transición vítrea del copolímero

esta ecuación está basada en la gran dependencia de T_g sobre la rigidez de la cadena.

La energía conformacional de un enlace se relacionó con la diferencia de energías entre isómeros rotacionales y se supuso que la energía conformacional de un enlace A-B es la media aritmética de la de un enlace A-A y un enlace B-B. Posteriormente se muestra que existe una mejor precisión en el cálculo de T_g , si incluye la contribución de todos los grupos, sin importar que su rotación pudiera cambiar la conformación de los átomos de la cadena o de los grupos para el cálculo de fracción de ligaduras rotables.

Se extiende la ecuación (iv) para diferenciar la contribución de las secuencias de AA, AB, BA, BB en Tg del copolímero quedando:

$$T_g = n'_{aa} T_{aa} + n'_{bb} T_{bb} + n'_{ab} T_{ab} + n'_{ba} T_{ba}$$

donde n'_{ij} = fracción mol de ligaduras rotables contenidas en la secuencia (ij).

T_{ij} = parametro de temperatura asociado con la secuencia (ij)

Así (T_{ab} y T_{ba}) se pueden igualar con Tg de los homopolímeros.

Debido a que $n_{ab} = n_{ba}$, entonces (T_{ab} y T_{ba}) no son variables independientes, y se puede igualar a Tg del copolímero alternado como primera aproximación.

De forma general para copolímeros de multicomponentes queda:

$$T_g = \sum_i \sum_j n'_{ij} T_{ij}$$

y el número de términos es el cuadrado del número de diferentes monómeros en el copolímero.

$$n'_{ij} = n_{ij} \alpha_{ij} / \sum_i \sum_j (n_{ij} \alpha_{ij})$$

n'_{ij} = fracción mol de las secuencias (ij) en el copolímero pesado de acuerdo a los enlaces rotables de esa secuencia.

α_{ij} = número de enlaces rotables de secuencia (ij).

n_{ij} = Fracción mol de la secuencia (ij) en el copolímero.

Calcula la fracción mol de la secuencia de diadas (n_{ij}) a partir de las relaciones de reactividad

$$n_{aa} = \frac{r_1 X}{\frac{r_2}{X} + r_1 X + 2}$$

$$r_{bb} = \frac{r_2/X}{r_1 X + r_2/X + 2}$$

r_1, r_2 = relación de reactividad de los comonomeros A y B

$X = \frac{[A]}{[B]}$ = relación molar de concentraciones de los monómeros en la alimentación monomérica.

n_a = fracción mol total del monómero A combinado en el copolímero.

----- se obtiene de la ecuación de composición de copolímeros convencional.

Se sabe que $n_{ab} + n_{ba} = 1 - n_{aa} - n_{bb}$
si conocemos la T_g de homopolímeros y datos experimentales aplica:

$$T_g - n'_{aa} T_{aa} - n'_{bb} T_{bb} = (n'_{ab} + n'_{ba}) T_{ab} \quad (22)$$

donde T_g son los datos observados para el copolímero.

Así el lado izquierdo de la ecuación (22) se grafica contra $(n_{ab} + n_{ba})$ y si la teoría es válida, entonces los puntos deberían caer en una línea recta con pendiente T_{ab} .

Así se determina el valor de T_{ab} graficamente.

Comprueba que la mayoría de los puntos experimentales se ajustan a una recta en la ecuación (22), pero siempre este modelo ajusta un parámetro, que ya obtenido se tiene muy buena aproximación con los datos experimentales.

Kobayashi (1988) hace un estudio de T_g para terpolímeros propone una concentración promedio de diadas y de una estimación de la distribución de secuencia a partir de relaciones de reactividad. El mismo Kobayashi confirma en la primera parte de su estudio que la concentración promedio de diadas obtenidas por H-NMR, concuerdan con los resultados calculados de las relaciones de reactividad de monómeros basados en la teoría de copolimerización, por lo que utiliza estas concentraciones promedios de diadas.

Se basa en la ecuación modificada de Gibbs - DiMarzio para Tg en copolímeros, representada por:

$$T_g = P_2 \{M_1 M_1\} T_{g_1} + P_2 \{M_2 M_2\} T_{g_2} + 2 P_2 \{M_1 M_2\} T_{g_{1,2}}$$

$P_2 \{M_i M_j\}$ = concentración de la diada. i, j

T_{g_1}, T_{g_2} = Tg de los homopolímeros

$T_{g_{1,2}}$ = Tg de la cadena unida heterogeneamente.

se debe cumplir que: $P_2 \{M_1 M_2\} + P_2 \{M_2 M_2\} + 2 P_2 \{M_1 M_2\} = 1$

hace una extensión para terpolímeros, y la utiliza para investigar la dependencia de distribución de secuencias para Tg.

$$T_g = \sum_{i=1}^3 \bar{P}_2 \{M_i M_i\} T_{g_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 \bar{P}_2 \{M_i M_j\} T_{g_{i,j}} \quad (23)$$

$\bar{P}_2 \{M_i M_j\}$ = concentración promedio de diada.

$$P_2 \{M_i M_j\} = P_1 \{M_i\} P_1 \{M_j\}$$

$$P_{ij} = \frac{[M_i] / r_{ij}}{\sum_{n=1}^3 [M_n] / r_{in}}$$

$$\bar{P}_2 \{M_i M_j\} = \frac{1}{n} \sum_{n=1} P_2 \{M_i M_j\}_n$$

n = % conversión

luego determina los valores de Tg para los copolímeros binarios, ajustando datos experimentales muy parecido a Barton, pero gráfica:

$$T_g - [\bar{P}_2 \{M_1 M_2\} T_{g_1} + \bar{P}_2 \{M_2 M_2\} T_{g_2}] \quad \text{vs} \quad 2 \bar{P}_2 \{M_1 M_2\}$$

y obtiene una recta por lo que se cumple la teoría.

Una vez obtenidos los valores de $T_{g_{ij}}$; $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$. aplica la ecuación (23) y obtienen una buena correlación con los datos experimentales.

$P_1 \{M_i\}$ = Composición del copolímero

$[M_j]$ = conc. del monómero en la mezcla reaccionante.

Hirooka (1974), estudia la estructura secuencial de copolímeros equimolares con relación a su temperatura de transición vítrea.

Compara las propiedades de copolímeros al azar con los copolímeros alternados correspondientes en las mismas combinaciones de monómeros.

Basado que en polymerizaciones complejas utilizando un (alkyl aluminum halides), se puede sintetizar polímeros perfectamente alternados (trabajo realizado por él mismo 1967, 1968). Obtiene que no concuerdan los copolímeros al azar con los alternados e indica que la distribución secuencial de los copolímeros afecta la temperatura de transición vítrea y clasifica en tres grupos:

1.-) Donde $T_g \text{ alternado} > T_g \text{ azar}$ (S-MA, VA-AN, VCI-MA)

2.-) Donde $T_g \text{ alternado} = T_g \text{ azar}$ (S-MMA, MS-AN, VCI-AN)

3.-) Donde $T_g \text{ alternado} < T_g \text{ azar}$ (Vinilideno Cl-MA, S-AN)

Se basa en Honda que a su vez se basa en Gibbs- de Marzio proponiendo una ecuación modificada.

$$T_g = F_{AA} \cdot T_{gAA} + F_{BB} \cdot T_{gBB} + F_{AB} \cdot T_{gAB}$$

T_{gAA}, T_{gBB} = T_g de homopolímeros

T_{gAB} = T_g de un polímero imaginativo

F_{AA}, F_{BB}, F_{AB} = Fracciones de unidades rotacionales con su correspondiente energía de flexibilidad (rigidez)

T_{gAB} no la representan como el copolímero alternado, pero lo introducen para explicar el efecto de eslabón entre los diferentes monómeros sobre T_g .

$$F_{AA} + F_{BB} + F_{AB} = 1$$

Como estudia copolímeros equimolares

$$F_{AA} = F_{BB} ; \quad F_{AB} = 1 - 2F_{AA}$$

Propone empíricamente para polímeros equimolares

$$T_{g\text{eq}} = \frac{1}{2} (T_{gAA} + T_{gBB}) + \alpha$$

Sustituyendo en () queda

$$T_{g\text{eq}} = 2F_{AA} (T_{g\text{eq}} - \alpha) + F_{AB} T_{gAB}$$

$$T_{gAB} - T_{g\text{eq}} = \frac{2F_{AA}}{F_{AB}} \cdot \alpha \quad 24$$

Esta ecuación (24) muestra la relación entre las temperaturas de copolímeros alternados y sus correspondientes copolímeros al azar.

α = la desviación del valor T_g de la media aritmética de T_g y T_g a composición equimolar.

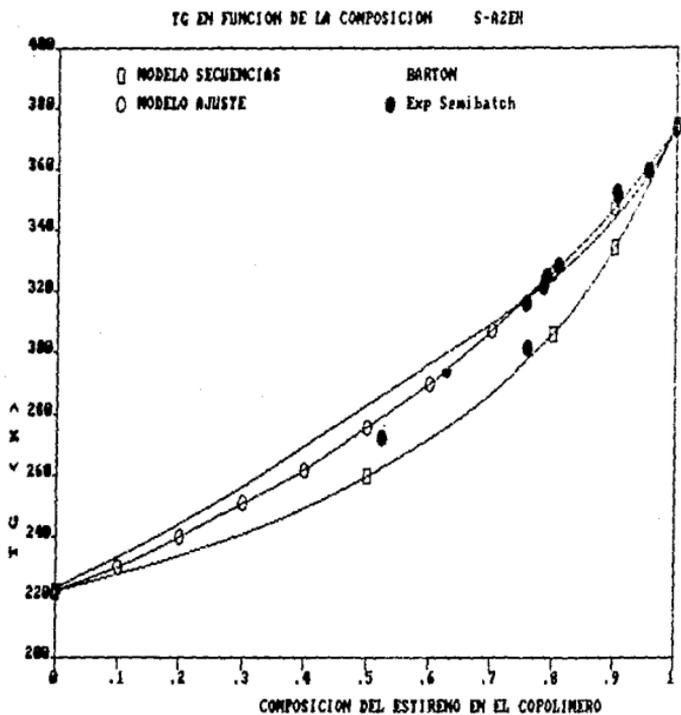
obtiene

- | | | |
|---------------|--------------|----------------------------|
| i) convexa | $\alpha > 0$ | $T_{gAB} > T_{g\text{eq}}$ |
| ii) lineal | $\alpha = 0$ | $T_{gAB} = T_{g\text{eq}}$ |
| iii) concava. | $\alpha < 0$ | $T_{gAB} < T_{g\text{eq}}$ |

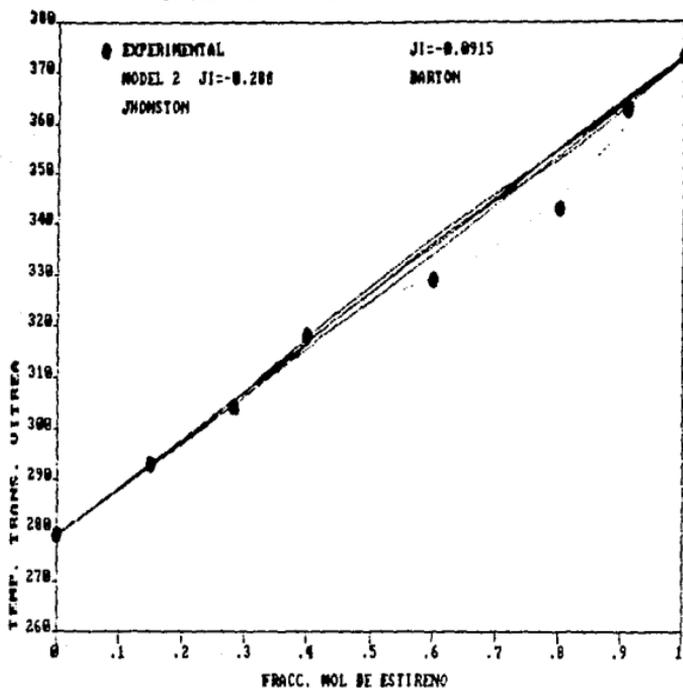
Así la regla empírica se deduce ella misma de los resultados experimentales. Mientras más grande sea la desviación de T_g de la media aritmética de T_{gAA}, T_{gBB} entonces más grande será la diferencia entre T_g (alternado) con $T_{g\text{eq}}$ (azar).

Entonces deduce que en copolímeros al azar (longitud de secuencia pequeñas) donde muestran una dependencia concava sobre la composición, el copolímero alternado (longitud de secuencia mínimo) deberá esperar caer abajo de esta curva concava.

Esta regla empírica no se debe interpretar como un problema solo de longitud de secuencias, ya que se derivó de la ecuación modificada de Gibbs-di Marzio basada en el concepto de aditividad de energías de rigidez de cadena.

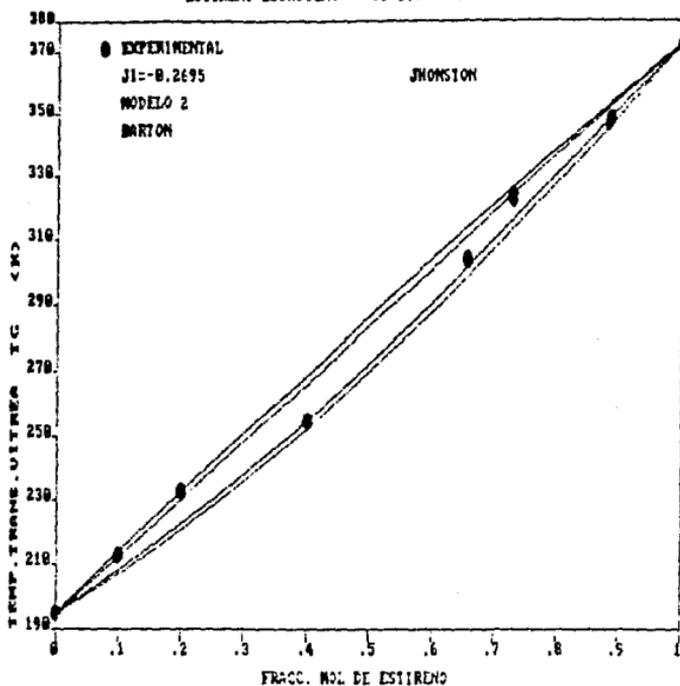


(Fig.11) Comparación de varios modelos de Tg contra la composición del copolímero, con los datos experimentales. Notar que existe una desviación negativa.

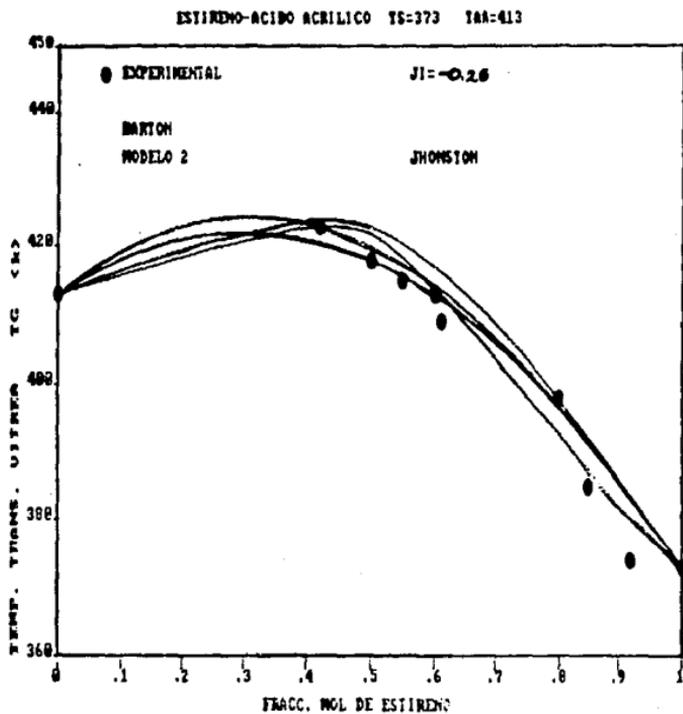


(Fig. 12) Diferentes modelos de T_g contra composición del Copolímero estireno-metil acrilato.

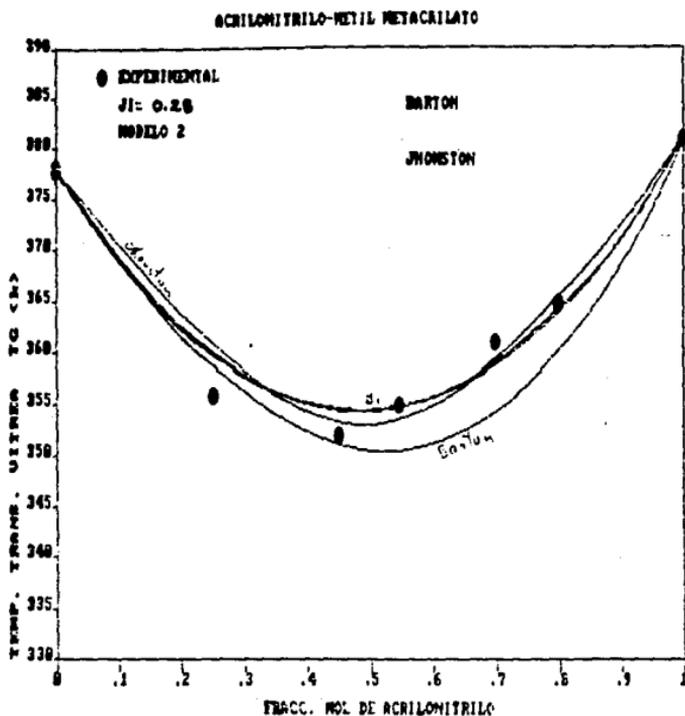
ESTIRENO-BUTADIENO T_g=373 T_{Bu}=195



(Fig. 13) Diferentes modelos de T_g contra composición del estireno-butadieno.

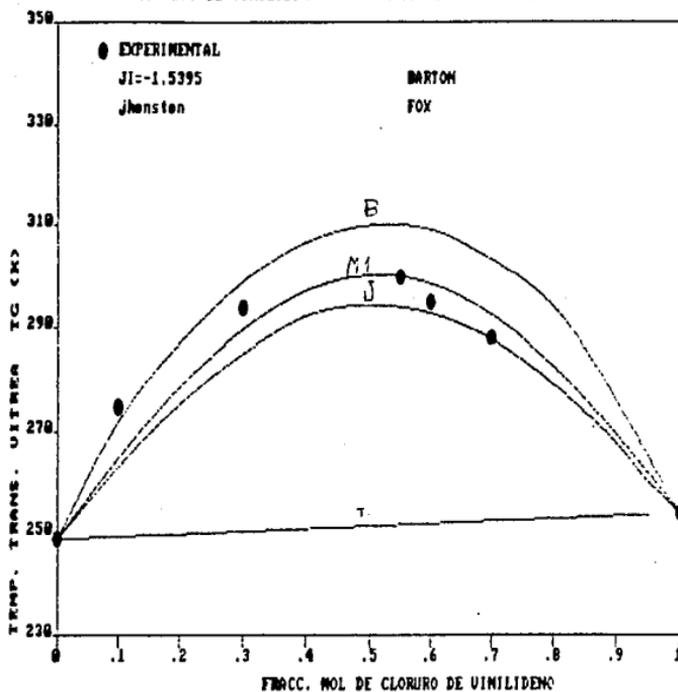


(Fig.14) Diferentes modelos de Tg contra composición del copolímero estireno-acido acrilico.
 Observar que existe una desviación positiva para Tg.



(Fig. 15) Diferentes modelos de Tg contra composición del copolímero AN-MMA. Observar una desviación negativa muy pronunciada en Tg del copolímero, aunque las Tg's de homopolímeros son parecidas. Se asume una repulsión y aumento de volumen libre en el copolímero.

CLORURO DE VINILIDENO-ACRILATO DE ETILO T-254/249



(Fig. 16) Comparación de diferentes modelos de T_g contra la composición del copolímero cloruro de - - vinilideno-acrilato de etilo. Notamos una desviación positiva por lo que existe una fuerte atracción entre los monómeros.

CAPITULO 6

Modelos para el cálculo de Tg del copolímero:

En esta sección se muestran modelos propuestos, junto con una discusión que se fundamenta en la teoría antes expuesta.

Se presentarán básicamente cuatro modelos, con su ecuación predictiva de temperatura de transición vítrea, los aplicamos principalmente a el sistema en cuestión (S-A2EH), no obstante proponemos que pueda ser válido para varios otros sistemas de copolimerización.

Modelo Uno:

Utilizando los datos de las variables ya obtenidas, proponemos una función que relacione la temperatura de transición vítrea del copolímero con la composición de cada monómero dentro de la cadena polimérica, las Tg de los homopolímeros correspondientes y un parámetro que describimos de Interacción.

$$T_g = f(\omega_1, \omega_2, T_{g1}, T_{g2}, \chi_{12})$$

Este parámetro de interacción es propiamente el factor que se busca modelar con una óptica molecular, sin tener que proponer otra función diferente a la propuesta por la mayoría de los autores, basándose en el principio de aditividad de propiedades de cada monómero y su homopolímero.

Este parámetro de interacción se ha planteado como una temperatura de transición del copolímero perfectamente alternado, o una temperatura que relaciona a la diada "AB", nosotros proponemos en nuestro primer modelo que relaciona las composiciones con el inverso de las temperaturas, a un parámetro de interacción que multiplica al producto de las composiciones, ya que se observó, que cuando proponemos un factor que multiplica a la suma de las composiciones, y aplicamos un parámetro de interacción, se llega a obtener puntos incongruentes cuando se tiene un copolímero equimolar; así como primer modelo llegamos a proponer:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} + \frac{\omega_1 \omega_2}{T_{g12}} \chi_{12}$$

Posteriormente se encuentra el valor numérico de este parámetro mediante ajuste con datos experimentales, aplicándolo a datos de copolímeros reportados, y a nuestro sistema (S-A2EH).

(Ver figuras 11,12,13,14).

Modelo Dos:

Como segundo modelo propuesto nos basamos en Gibbs-DiMarzio, que como ya se observó, la mayoría de las teorías se basan en este estudio, pero introducimos ahora a este parámetro de Interacción a la temperatura que caracteriza la diada "AB", ya que en el primer modelo se considera a esta temperatura como el promedio aritmético de las correspondientes temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros, y en el caso del modelo de Barton, esto solo se cumple en el sistema de estireno-butadieno, y Barton demuestra comparativamente como se aleja este valor para varios sistemas copoliméricos, así él ajusta este parámetro para llegar al modelo más aceptable desde nuestro punto de vista.

Apoyándonos en Hirooka, que produce experimentalmente un copolímero perfectamente alternado y luego mide su temperatura de transición vítrea, logrando observar que en muy pocos casos ésta temperatura es el promedio aritmético de las correspondientes de sus homopolímeros, y demuestra que según la desviación del copolímero perfectamente alternado, es la desviación del copolímero al azar, busca la diferencia de estos valores y formula su modelo que se simplifica mucho por ser equimolar; nosotros buscamos el tipo de desviación si es positiva o negativa a Fox, basándonos en la estructura de cada monómero y como puede afectar a los movimientos característicos de las moléculas a T_g . Y posteriormente ver la magnitud para poderla cuantificar.

Nuestro segundo modelo propone una expresión que modifica a la combinación lineal de la temperatura de transición vítrea con los componentes del sistema, quedando la siguiente expresión:

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} + \frac{w_1 w_2}{\chi_{12}}$$

Al igual que en el primer modelo, aquí también se encuentra los valores del parámetro de Interacción.
(fig. 11,12,13,14)

Modelo tres:

Como se quiere modelar quitando el empirismo en los términos, nos surge una idea que en primera instancia parece lógica, que es aplicar la teoría de solubilidad de polímeros, como si fuera la relación que tiene el copolímero dentro de sus segmentos en la larga cadena.

Esto nos parece correcto ya que un segmento de la cadena copolimérica puede juntarse e interrelacionarse indistintamente con otro segmento de la misma cadena u otra cadena vecina, debido a la forma entrelazada que presentan estas cadenas en el producto.

Así buscamos alguna relación del parámetro de interacción de Flory-Huggins, que se basa en los parámetros de solubilidad de cada monómero con cada solvente o polímero, según la ecuación propuesta por ellos:

$$\chi_{12}^* = \frac{Vr}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$\delta_1, \delta_2 =$ parámetros de solubilidad

Así se obtienen los valores correspondientes del parámetro de Flory-Huggins y se buscan comparar con los obtenidos en los modelos uno y dos anteriormente propuestos.

De aplicar estos modelos a sistemas de copolímeros se tienen los resultados que se muestran en la siguiente tabla:

| SISTEMA | Modelo 1 | Modelo 2 | Flory-Huggins |
|------------|-------------|-------------|---------------|
| | χ_{12} | χ_{12} | χ_{12}^* |
| S-MAc | -0.0915 | -0.2888 | 0.0486 |
| S-BuAcr | 0.0293 | -0.01 | 0.4675 |
| S-A2EH | 0.16 | -0.0074 | 2.3 |
| S-Bu | -0.2695 | 0.066 | 0.0566 |
| S-AAc | -0.2683 | 0.00974 | 2.1109 |
| AN-VinCl | 0.04425 | -0.04 | 6.76 |
| AN-MMA | 0.2804 | -0.01 | 7.7162 |
| VinCl-AcEt | -0.6496 | 0.005 | 0.0041 |

Modelo Cuatro:

Se propone considerar a $\tilde{\chi}_{12}$ como:

$$\tilde{\chi}_{12} = \{ \text{Atracción} - \text{Repulsión} \}$$

donde se mide la atracción y repulsión desde el punto de vista químico del tipo de monómero, o sea, si se tiene un monómero polar, existirán atracciones de tipo dipolo, provocando una disminución del volumen libre y se propone que la Tg del copolímero tiene una desviación positiva al modelo de Fox.

En el caso que el monómero sea no polar y con un gran volumen, se tiene repulsión y provocara un mayor volumen libre, esperando tener una desviación negativa de la Tg del copolímero al modelo de Fox.

Se debe tener en cuenta que si el monómero en cuestión es de cadena larga, entonces puede producir otro efecto llamado plastificante interno, y se conoce que también disminuye la Tg del copolímero.

Una vez identificado cada monómero y su posible relación de atracción o repulsión entre sí, nosotros proponemos un modelo sencillo y pensamos que su principio es válido, basándose éste en la longitud de secuencias de las unidades dentro de la cadena copolimérica.

Quedando el modelo:

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} + w_1 w_2 T_{g12} \tilde{\chi}_{12}$$

Si conocemos la longitud de secuencia promedio de cada monómero en el copolímero, proponemos que esta es una medida para la atracción y repulsión que influyen en Tg.

Así definimos:

$$\tilde{\chi}_{12} = \frac{N_s^{\text{Atrac}} - N_s^{\text{Repul}}}{N_s^{\text{Atrac}} + N_s^{\text{Repul}}}$$

$$-1 \leq \tilde{\chi}_{12} \leq 1$$

$$N_s^{\text{Atrac}} = \bar{S}_{AA}^A + \bar{S}_{BB}^A$$

$$N_S^{Repul} = \bar{S}_{AA}^R + \bar{S}_{BB}^R$$

\bar{S}_{AA} = longitud de secuencias promedio de la unidad A

\bar{S}_{BB} = longitud de secuencias promedio de la unidad B

Para conocer si existe atracción o repulsión nos debemos basar en su estructura química de cada monómero.

En el caso del estireno, el anillo aromático repele a otro anillo aromático vecino, y se considera la relación "AA" de repulsión. En el caso del acrilato de 2 etil hexilo, su estructura muestra un grupo polar, existiendo atracción en la diada "BB".

Es preciso mencionar aquí que el grupo (2 etil hexilo) es voluminoso y largo, ocasionando un impedimento estérico y por consiguiente provoca una repulsión, además al ser cadena larga, se considera plastificante interno; por lo que se concluye que en el sistema (S-A2EH), predominan las repulsiones aumentando el volumen y además plastificado, provocando una desviación negativa en la Tg del copolímero. Esto se comprueba con los datos experimentales. (fig. 13)

Para poder cuantificar esta desviación se presentan varios problemas, si hemos considerado las fuerzas de atracción y repulsión entre cada monómero, también debemos considerar la atracción o repulsión entre un monómero y el otro monómero dentro del copolímero. No presenta algún problema decidir si es atracción o repulsión, la dificultad consiste en cuantificar las diadas "AB" presentes en la cadena, ya que la longitud de la secuencia se obtiene en promedio.

Si se quiere cuantificar el valor de la relación (atracción- repulsión), nos enfrentamos con la peculiaridad que existe en los copolímeros al azar, que consiste en tener una distribución geométrica en la distribución de longitud de secuencias, presentando esta un valor de desviación estándar muy grande, con un valor cercano a la media.

En el caso del sistema (S-A2EH), al operar con concentraciones altas de estireno, se llegaba a obtener una longitud de secuencia promedio de 17 y su varianza fue de 16.5, lo que muestra una gran inexactitud en este valor de longitud de secuencia promedio.

Posteriormente propusimos obtener un copolímero con partes más o menos iguales de cada monómero, lográndose a obtener una mejor uniformidad en longitud de secuencias, pero se presenta el problema de que se incrementa la heterogeneidad en composición del copolímero, ya que se aleja de la concentración azeotrópica de copolimerización, pudiéndose demostrar este comportamiento al obtener los valores de la función diferencial de la composición química definida anteriormente.

Así bajo este modelo de atracción-repulsión, se llega a una predicción lógica y fundamentada en la teoría de transición vítrea, cualitativamente, llegando a describir el fenómeno y justificando las desviaciones negativas o positivas en la Tg del copolímero.

Podemos generalizar este modelo para cualquier par de monómeros, ya sea su reacción de adición o condensación, debiendo particularizar la atracción, la repulsión y plastificante interno en cada sistema de copolimerización, con la limitante anteriormente expuesta.

CAPITULO 7

Procedimientos.-

Reactor semicontinuo:

Se considera que la relación de monómeros en volumen es 9 : 1 (S-A2EH), y siempre esta mezcla de monómeros va a ser alimentada manteniendo la relación constante de alimentación a cualquier instante de la reacción.

El proceso es isotérmico a una temperatura de 60 °C, y se logra con un reactor encaquetado, que es característico en sistemas de polimerización en emulsión. Por lo que se consideran los valores de constantes de velocidad de reacción, relaciones de reactividad y densidades de los monómeros, constantes en el transcurso de la reacción.

Se hace la suposición de número de partículas por mililitro constante, ya que se ha observado que el número de partículas por volumen no cambia después de un 5% de conversión y hasta un 95%; así en el caso de reactor semicontinuo, el número de partículas depende de la concentración del emulsificante, la velocidad de agitación y tipos de monómeros; en esta suposición se observa que se introduce un pequeño error que no es significativo para la obtención de resultados aceptables.

Consideramos que el porcentaje de conversión de un monómero es igual al porcentaje de conversión del otro comonómero según referencia (2), estrictamente esto no es verdad, pero se ve que es una buena aproximación para poder resolver las ecuaciones, sin provocar gran desviación con los datos experimentales.

El volumen que se considera para el cálculo de la conversión, es el volumen de reacción del sistema y no todo el volumen de monómeros y producto.

Como es un sistema donde se adicionan los monómeros a una misma relación volumétrica entre ellos y existe una velocidad de alimentación de magnitud tal que no exista monómero sin reaccionar, es válida la suposición de que la concentración de los monómeros en la partícula es constante durante el proceso de reacción, siendo esta suposición de gran ayuda para resolver la ecuación de la cinética de reacción.

ISS NO DEBE
BIBLIOTECA

Cuando buscamos la manera de obtener un producto perfectamente uniforme en su composición química se encontro la solución que obliga a mantener una velocidad de adición de monómeros pequeña.

Como ésta solución no es práctica, se consideró la velocidad inicial como la menor posible experimentalmente, que se encuentra en el orden de un mililitro por minuto.

Así con estos datos iniciales se resuelven las ecuaciones simples y las ecuaciones diferenciales se resuelven por métodos numericos de diferencias (Euler) como se muestra en el procedimiento.

Entonces existen dos etapas en el procedimiento semicontinuo, en la primera empezamos a adiclonar los monómeros a una velocidad constante y pequeña y termina cuando se ha llegado a una conversión instantanea de un 80 %.

Posteriormente empieza la segunda etapa donde va cambiando la velocidad de adición de monómeros, manteniendo la conversión instantanea constante, y así hasta el limite donde el volumen del reactor lo permita.

```

40 REM REACTOR SEMI-CONTINUO CON DOS ETAPAS DE ADICION DE MONOMEROS
50 P1=1.283205E-04
60 P2=-2.042065E-05
70 P3=2.79537E-12
80 P4=4.55E-17
100 REM semicontinuo con np=cte
102 REM SISTEMA S-A2EH GERARDO DEL RIO
103 REM INTRODUCCION DE DATOS
105 CLS
110 R1=.96
120 P2=.25
130 KAA=176
140 KBB=500
150 N=.5
160 NAA=6.023E+23
170 YA=7.8456
180 YB=.42464
190 NP=5E+15
191 REM MINIMA VELOCIDAD DE ADICION <supuesta>
192 FA=.0001
194 OA=FA*104/.9066
195 REM VELOCIDAD DE COPOLIMERIZACION
200 FA=(N*NP)/NAA*((KAA*KBB*YA*(E1*YA+YB))/(R1*(KBB*YA+P2*KAA*YB))
201 REM
202 INPUT "DESEA IMPRIMIR LOS RESULTADOS S1=1 NO=0 " ;IMM
203 IF IMM<>1 THEN 210
205 LPRINT "Kaa="KAA, "Kbb="KBB
206 LPRINT "NP="NP "PARTICULAS/LT"
207 LPRINT "ra="RA "(mol/sec lt)"
208 LPRINT "FA="FA"MOLES/SEG", "OA="OA"ML/SEG"
209 LPRINT "TIEMPO(SEG) VOL (ML) XA FA"
210 PRINT "ra="RA "(mol/sec lt)"
215 PRINT "TIEMPO(SEG) VOL (ML) XA FA (MOL/SEC) "
220 REM
230 FA=.0001
240 OA=FA*104/.9066
250 REM qa=(ml/seg) fa=(moles/seg)
300 REM rutina para calculo de conversion instantanea
310 REM doy un incremento de t
320 DELTA=.1
330 T=T+DELTA
340 V=OA*T
345 V1=(OA+(OA/9))*T
350 REM v=(ml)
360 V=V/1000
365 V=V*(1-XA)+(V/9)*(1-XA)
370 DXA=(RA*V-XA*FA)/(FA*T)
380 XA=XA+DXA
385 IF INT(T/600)=T/600 THEN 390
387 GOTO 400
390 PRINT T,V1,XA,FA
392 IF IMM<>1 THEN 400
395 LPRINT T,V1,XA,FA
400 IF XX=1 THEN 410
405 IF XA>.8 THEN T1=T:GOTO 500
410 GOTO 330
500 REM rutina para calculo de conversion instantanea variando fa
505 PRINT "t="T "xa="XA" cambio de velocidad"

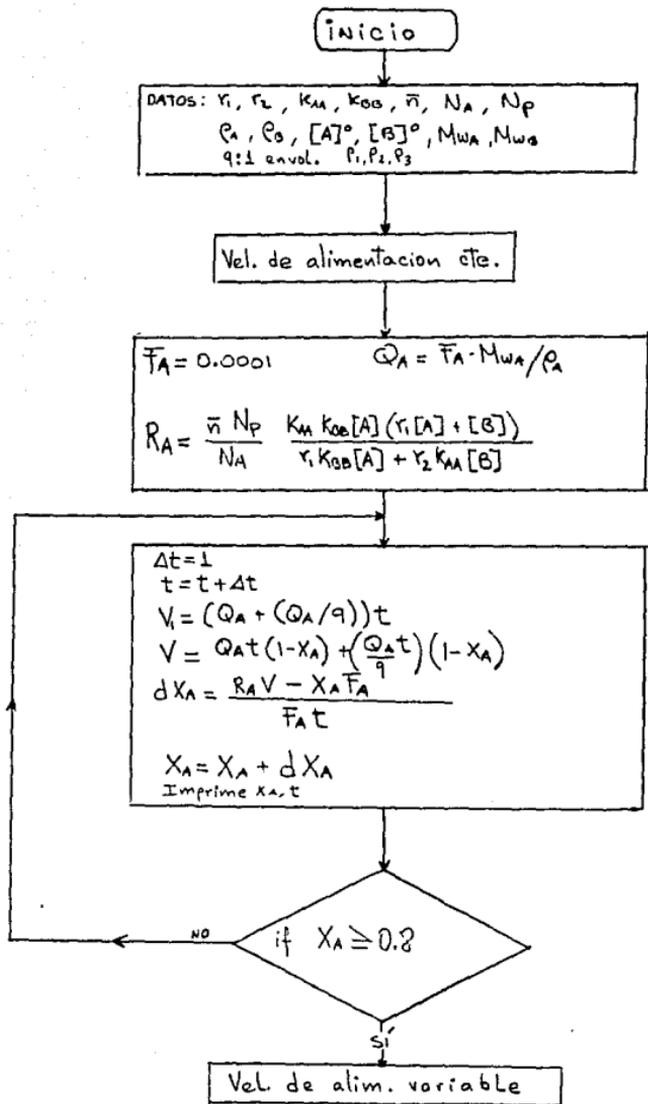
```

```

510 REM dev un incremento de t
520 DELTA=1
525 VC=V1/1000
526 PSI=P1*T1+(P2*T1^2)/2+(P3*T1^3)/3+(P4*T1^3)/4
530 T=T+DELTA
535 FA=P1+P2*T+P3*T^2+P4*T^3
537 QA=FA*104/.9066
540 V1=V1+(QA+(QA/9))*DELTA
545 V=V1*(1-XA)
550 REM v=(m1)
560 V=V/1000
570 DXA=((RA*V)-(XA*(P1+(P2*T)+(P3*T^2)+(P4*T^3)))/((P1*T)+((P2*T^2)/2)+((P3*T^3)/3)+((P4*T^3)/4)-(PSI))
580 XA=XA+DXA
585 IF INT(T/100)=T/100 THEN 590
587 GOTO 530
590 PRINT T,V1,XA,FA
592 IF IMM<>1 THEN 600
595 LPRINT T,V1,XA,FA
600 GOTO 530
610 GOTO 530
700 END

```

REACTOR SEMICONTINUO



Vel. de alim. variable

$$T_i = t$$
$$P_{Si} = \int_{t_{i-1}}^t F_A(t) dt = P_1 T_i + \frac{P_2 T_i^2}{2} + \frac{P_3 T_i^3}{3}$$

$$t = t + \Delta t$$
$$F_A(t) = P_1 + P_2 t + P_3 t^2$$
$$Q_A = \frac{F_A \cdot M_{\text{Alim}}}{\rho_A}$$
$$V_i = V_i + (Q_A + (Q_A/\rho)) \Delta t$$
$$V = V_i (1 - X_A)$$
$$dX_A = \frac{R_A V - X_A (P_1 + P_2 t + P_3 t^2)}{P_1 t + \frac{P_2 t^2}{2} + \frac{P_3 t^3}{3} - P_{Si}}$$
$$X_A = X_A + dX_A$$

Impression

if $t > 15 \text{ hrs}$

NO

SI

FIN

Distribución de composición química y composición química promedio de copolímeros al azar:

Este procedimiento está basado en Kratochvíl referencias (7, 11, 12)

donde utilizando los datos de relaciones de reactividad y composición inicial de monómeros; obtiene la composición y su varianza para cada punto de la conversión de la reacción, luego integra sobre toda la trayectoria desde tiempo cero hasta conversión final, y aplicando teorías estadísticas obtiene con precisión aceptable la composición promedio final del copolímero y su varianza.

Para poder aplicar este método, se utiliza una función llamada "función diferencial de distribución de composición química" y ésta es una función que permite obtener la uniformidad del producto final.

```

90 DIM W(999),GCS(999),GCW(999),DSW(999)
500 REM PROGRAMA DEL ARTICULO DE PATOCHVIL
510 REM DISTRIBUTION OF CHEMICAL COMPOSITION OF STATISTICAL COPOLYMERS
520 REM
530 REM
540 REM PSI=CONVERSION DE LA COPOLIMERIZACION
550 REM Y=COMPOSICION INSTANTANEA DE LA MEZCLA MONOMERICA
560 REM YO=COMPOSICION INICIAL DE LA MEZCLA MONOMERICA
570 REM X=COMPOSICION INSTANTANEA DEL COPOLIMERO
580 REM XP=COMPOSICION PROMEDIO DEL COPOLIMERO PREPARADO
590 REM PSIF=CONVERSION FINAL DE LA COPOLIMERIZACION
600 REM GX=FUNCION DIFERENCIAL DE LA DISTRIB. DE COMPOSICION QUIMICA
610 REM
620 REM
640 REM A=MONOMERO UNO
650 REM B=MONOMERO DOS
655 CLS:INPUT "META EL SISTEMA DE ESTUDIO":SS$
660 INPUT "meta el valor de r1=":RA
670 INPUT "meta el valor de r2=":RB
675 PSIF=.8
680 ALFA=(RB/(1-RB))
690 BETA=PA/(1-RA)
700 GAMA=(RA*PB-1)/((1-RA)*(1-RB))
710 AA=(1-PB)/((1-RB)+(1-RA))
720 YO=.8779724
725 PRINT "      PSI          Y          X          XP          G(X)"
726 'LPRINT "      PSI          Y          X          XP          G(X)"
730 FOR Y=YO TO .84 STEP -.00005
742 PS11=(Y/YO)*ALFA:'PRINT PS11
744 PS12=((Y-1)/(YO-1))*BETA:'PRINT PS12
746 PS13=((Y-AA)/(YO-AA))*GAMA:'PRINT PS13
748 PS14=PS11*PS12*PS13:'PRINT PS14
749 PS1=1-PS14
750 'PRINT Y,PSI
760 'NEXT Y
770 X1=Y*2*(RA-1)+Y
780 X2=Y*2*((PB-1)+RA-1)+Y*(1-2*PB+1)+RB
790 X=X1/X2
800 XP=(YO-(1-PS1)*Y)/PSIF
810 'PRINT Y,PSI,X,XP
820 'NEXT Y
830 GX1=(ALFA/Y)+(BETA/(Y-1))+GAMA/(Y-AA)
840 GX2=X2
850 GX3=Y*2*(RA+PB-1+PA*RB)+2*Y*RB*(RA-1)+RB
860 GX=ABS(PS14*GX1*(GX2/GX3))
862 I=I+1
864 W(I)=X:GCW(I)=GX
870 PRINT PSI,Y,X,XP,GX
872 'LPRINT PSI,Y,X,XP,GX
875 IF PSI>PSIF THEN 900
880 NEXT Y
890 'END
900 PRINT "SISTEMA= " SS$
902 GOTO 1000
905 'LPRINT "SISTEMA= " SS$
910 PRINT "PA="RA
915 LPRINT "PA="RA
920 PRINT "PB="RB
925 LPRINT "PB="RB
930 LPRINT "PSI FINAL="PSIF
935 LPRINT "YO="YO

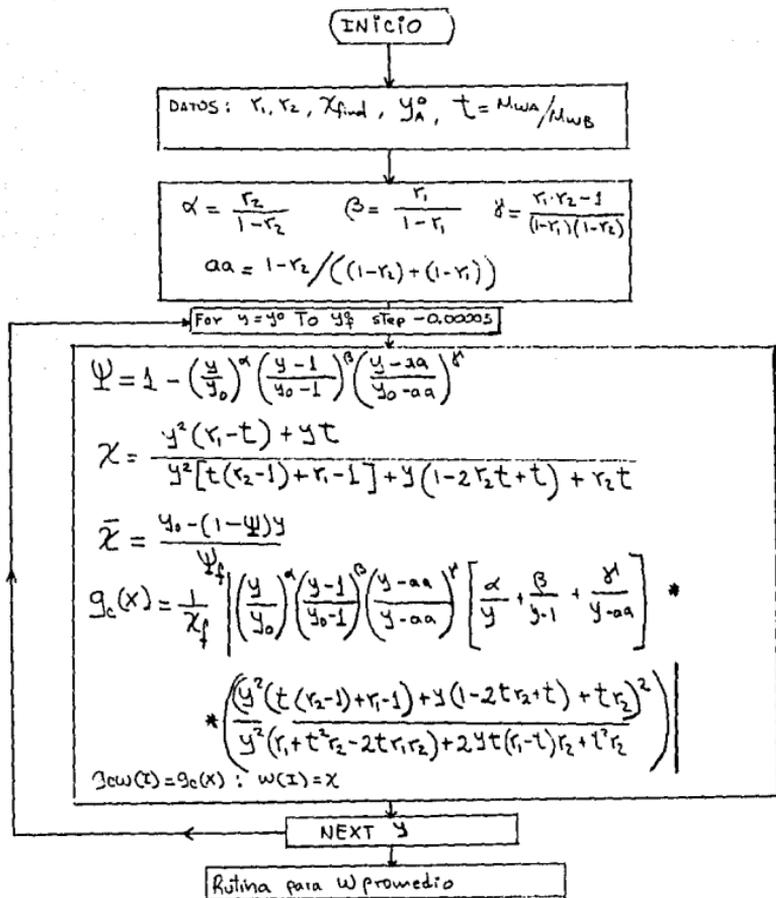
```

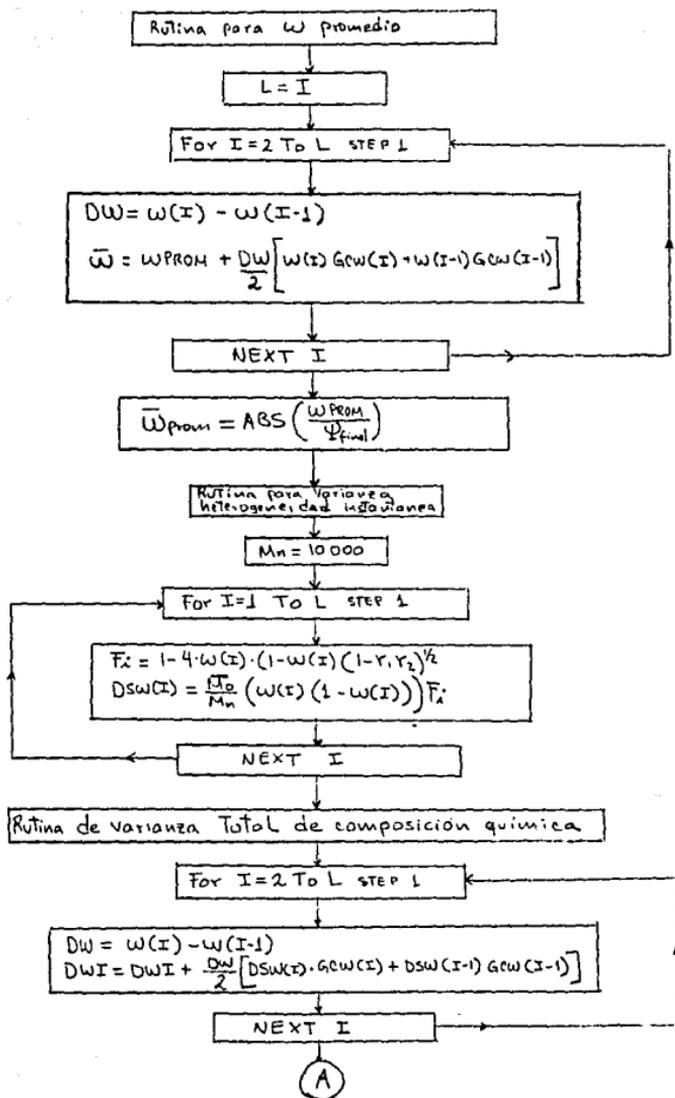
```

1000 REM rutina para calcular W PROMEDIO
1010 L=1
1015 PRINT L
1020 FOR I=2 TO L STEP 1
1030 DW=W(I)-W(I-1)
1040 WFROM=WFROM+DW*W(I)*GCW(I)
1045 WFROM1=WFROM1+DW*((W(I)*GCW(I)+W(I-1)*GCW(I-1))/2)
1047 WFROM2=WFROM2+DW*W(I-1)*GCW(I-1)
1050 NEXT I
1060 LET WFROM1=ABS(WFROM1/PS1)
1070 PRINT "w prom1=" WFROM,WFROM1,WFROM2
1080 PRINT "w prom2=" WFROM2
1090 REM
1100 REM rutina para calcular dcw=VARIANZA DE HETEROGENEIDAD EN CONVERSION
1110 FOR I=2 TO L
1120 DW=W(I)-W(I-1)
1130 DCW=DCW+DW*((((W(I)-WFROM1)^2)*GCW(I)+((W(I-1)-WFROM1)^2)*GCW(I-1))/2)
1140 NEXT I
1150 PRINT "VARIANZA DE CONVERSION Dc(w) ="DCW
1160 REM
1170 REM
1180 REM rutina para calcular la varianza de heterogeneidad instantanea dsw
1190 REM esta varianza depende del peso molecular del copolimero
1200 MN=10000
1210 MO=112.2
1215 PRINT " W(I)          DESV.INSTANTANEA"
1220 FOR I=1 TO L
1230 FI=(1-4*W(I)*(1-W(I))*(1-RA*PB))^-.5
1240 DSW(I)=(MO/MN)*W(I)*(1-W(I))*FI
1250 PRINT W(I),DSW(I)
1260 NEXT I
1270 REM
1280 REM
1290 REM rutina para calcular la VARIANZA TOTAL DE COMPOSICION QUIMICA
1300 REM DWI
1310 FOR I=2 TO L
1320 DW=W(I)-W(I-1)
1330 DWI1=DWI1+DW*((DSW(I)*GCW(I)+DSW(I-1)*GCW(I-1))/2)
1340 NEXT I
1350 PRINT "INTEGRAL="DWI1
1360 DWI=DCW+DWI1
1370 PRINT " VARIANZA TOTAL DE COMP. QUIM. = " DWI
1380 REM
1390 REM
1400 REM FUTINA PAPA CALCULO DE LAS OMEGAS
1410 IF RA*PB<=.333333 THEN 1440
1420 OMEGAS=(MO/MN)*(1/4)*(RA*PB)^.5
1430 GOTO 1450
1440 OMEGAS=(MO/MN)*(1/18)*(3*.5)/(1-RA*PB)
1450 PRINT "OMEGA S = " OMEGAS
1460 DWJ=DCW+OMEGAS
1470 PRINT " VARIANZA TOTAL ( omegas ) = " DWJ
1480 REM
1490 REM
1500 REM IMPRESION DE RESULTADOS
1510 PRINT :PRINT
1520 PRINT "CONVER.   W FROM      MN          DC(W)          D(WI)          Dc(W)
+OMEGAS"
1530 PRINT PSIF TAB(6) WFROM1 TAB(18) MN TAB(30) DCW TAB(45) DWI TAB(65) DWJ
1540 END

```

DISTRIBUCION DE COMPOSICION QUIMICA





A

INTEGRAL = DWI
DWTOT = DCW + DWI

Rutina de Impresión

Calculo de Omega
$$\Omega_s = \frac{\bar{M}_0}{M_n} \frac{(r_1 r_2)^{1/2}}{4} \dots (r_1 r_2)^{1/3}$$

Fin

Temperatura de transición vítrea para copolímeros. Barton.

Barton (9) introduce el concepto de enlaces rotables y rígidos a la teoría de Gibbs-DiMarzio, considerando la totalidad de la estructura monomérica y no solo el segmento que forma parte de la gran cadena polimérica.

Formalmente Barton siempre ajusta un parámetro para cada sistema de comonomeros y obtiene un modelo bastante aceptable a nivel experimental, nosotros consideramos como primera aproximación al parámetro de ajuste (T_{g1}) como la semisuma de las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros correspondientes. Este parámetro es un término que relaciona a secciones de la cadena donde los monómeros se encuentran alternados.

Los datos necesarios son las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros, las relaciones de reactividad, tipos y número de enlaces en cada monómero, y el término que como ya mencionamos se ajusta. T_{g1}

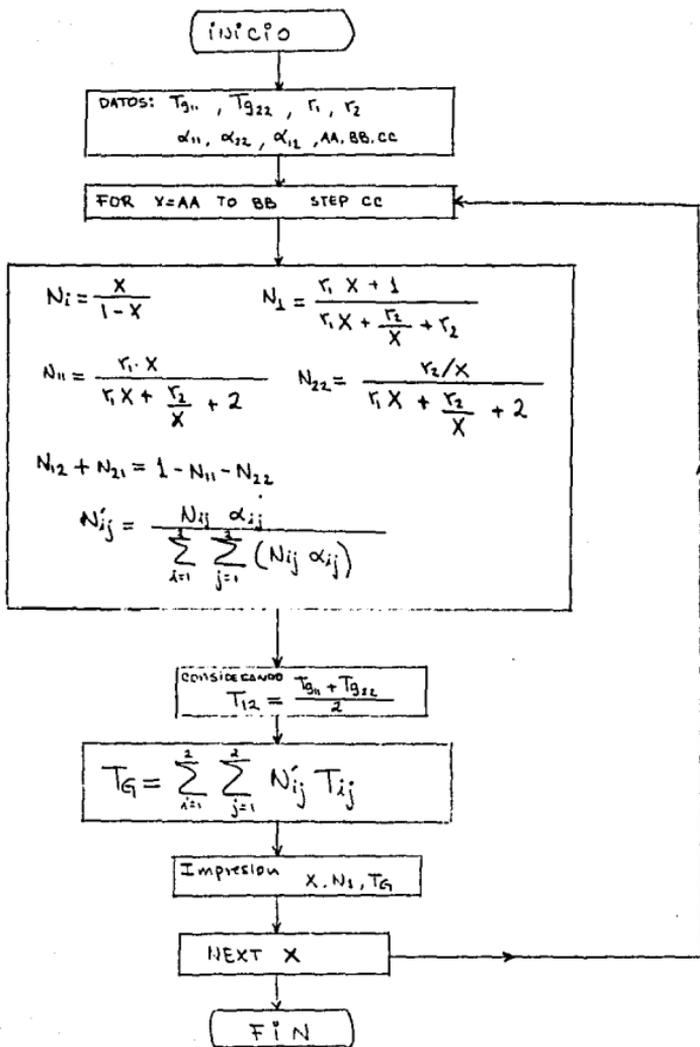
Así se llega a obtener una función buena que relaciona la temperatura de transición vítrea en función de la composición del copolímero.

```

100 REM programa BARTON
110 AA=.0001:BB=5:CC=.1
112 CLS
113 REM DATOS DE LOS MONOMEROS
115 INPUT "META EL NOMBRE DEL SISTEMA N1-M2":MM$
120 INPUT "TG 1 =":TG1
130 INPUT "TG 2 =":TG2
140 INPUT " R 1 =":R1
150 INPUT " R 2 =":R2
160 INPUT " ALFA 11 =":ALFA11
170 INPUT " ALFA 22 =":ALFA22
180 INPUT " ALFA 12 =":ALFA12
182 REM RUTINA DE IMPRESION EN PANTALLA E IMPRESORA
185 INPUT "DESEA IMPRIMIR LA TABLA Y LOS DATOS SI=1 NO=0 " :IMI
190 PRINT " X N1 TG"
194 IF IMI=1 THEN LPRINT " X N1 TG"
195 REM
196 REM RUTINA DE RESOLUCION DE ECUACIONES
197 REM
200 FOR X=AA TO BB STEP CC
210 NI=X/(1-X)
220 N1=(R1*X+1)/(R1*X+(R2/X)+2)
230 N11=R1*X/(R1*X+(R2/X)+2)
240 N22=(R2/X)/(R1*X+(R2/X)+2)
250 N1221=1-N11-N22
260 N11P=N11*ALFA11/(N11*ALFA11+N22*ALFA22+N1221*ALFA12)
270 N22P=N22*ALFA22/(N11*ALFA11+N22*ALFA22+N1221*ALFA12)
280 N1221P=N1221*ALFA12/(N11*ALFA11+N22*ALFA22+N1221*ALFA12)
290 T12=(TG1+TG2)/2
300 TG=N1221P*T12+N11P*TG1+N22P*TG2
310 PRINT X,N1,TG
315 IF IMI=1 THEN LPRINT X,N1,TG
320 NEXT X
330 IF DD=1 THEN 365
340 AA=5:BB=150:CC=5
350 DD=1
360 GOTO 200
362 REM IMPRESIONES
365 PRINT "SISTEMA ESTUDIADO --> "MM$
370 PRINT "TG1="TG1
380 PRINT "TG2="TG2
390 PRINT "R1="R1
400 PRINT "R2="R2
410 PRINT "ALFA 11 ="ALFA11,"ALFA 22 ="ALFA22,"ALFA 12 ="ALFA12
420 IF IMI=1 THEN 450
440 END
450 LPRINT "SISTEMA ESTUDIADO --> "MM$
455 LPRINT "TG1="TG1
460 LPRINT "TG2="TG2
470 LPRINT "R1="R1
480 LPRINT "R2="R2
490 LPRINT "ALFA 11 ="ALFA11,"ALFA 22 ="ALFA22,"ALFA 12 ="ALFA12
500 END

```

T_G "Barton"

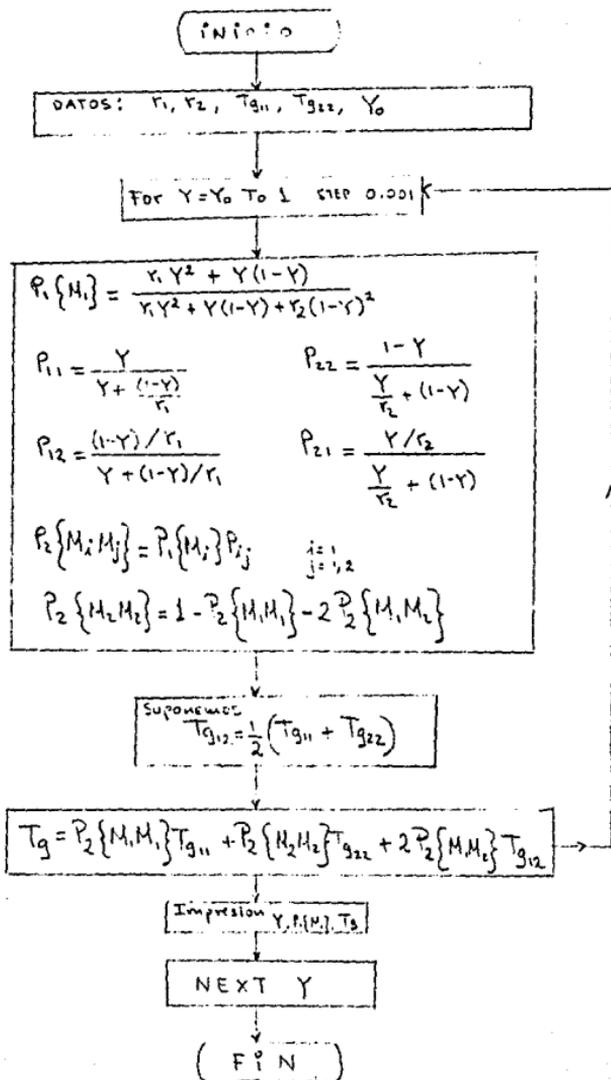


```

10 REM PROGRAMA K O B A Y A S H I
20 REM INTRODUCCION DE DATOS Y CONSTANTES DE MONOMEROS
30 INPUT "r1=";R1
40 INPUT "r2=";R2
50 INPUT " tg 1 =" ;TG1
60 INPUT " tg 2 =" ;TG2
65 REM SUPOSICION DE TEMPERATURA MEDIA ARITMETICA
70 TG12=.5*(TG1+TG2)
80 Y0=.1
85 REM SOLUCION DE LAS ECUACIONES DEL MODELO DE KOBAYASHI
90 FOR Y=Y0 TO 1 STEP .001
160 P1M1=(R1*Y^2+Y*(1-Y))/(R1*Y^2+2*Y*(1-Y)+R2*(1-Y)^2)
170 P11=Y/(Y+(1-Y)/R1)
180 P12=((1-Y)/R1)/(Y+(1-Y)/R1)
190 P22=(1-Y)/((Y/R2)+(1-Y))
200 P21=(Y/R2)/((Y/R2)+(1-Y))
210 P2M1M1=P1M1*P11
220 P2M1M2=P1M1*P12
230 P2M2M2=1-P2M1M1-2*P2M1M2
235 REM TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA PAPA EL COPOLIMERO
240 TG=P2M1M1*TG1+P2M2M2*TG2+2*P2M1M2*TG12
245 REM IMPRESION
250 PRINT Y,P1M1,TG
260 NEXT Y
300 END

```

T_g "kobayashi"



**DISCUSION
Y
RESULTADOS**

Discusión y Resultados:

Estudiando los antecedentes desde varios marcos de referencia como son los aspectos económicos, las propiedades, el comportamiento de los reactivos que en nuestro caso son los monómeros, y junto con la cinética de copolimerización en emulsión, llegamos a proponer un sistema semicontinuo para lograr la máxima uniformidad posible en este tipo de polimerización, y bajo las suposiciones hechas, despreciando términos y utilizando el principio de atacar el sistema desde un punto de vista simple e ir complicándolo hasta llegar a una buena aproximación en la comparación con datos experimentales, aquí proponemos un sistema semicontinuo donde la velocidad de adición de los monómeros en cuestión al inicio del proceso es la mínima posible experimentalmente, que equivale a una velocidad volumétrica de 1 ml/min.

Al optimizar y buscar la velocidad de adición apropiada para obtener un copolímero uniforme, la teoría arroja el resultado que implica utilizar una velocidad de adición de monómeros al reactor infinitamente pequeña, lo que implica un tiempo infinito para la obtención del producto.

El sistema de polimerización en emulsión en teoría es complicado cuando consideramos todas las reacciones en cada fase y los coeficientes de reparto de cada material en cada punto del sistema. Obteniéndose un sistema con muchas ecuaciones diferenciales, su resolución es tediosa y difícil, esto es si consideramos los valores de cada constante de velocidad y reparto, primero válidas y luego sin cambio durante el proceso; porque si se aborda el sistema desde un punto de vista riguroso, primero se debe llegar a obtener un valor con buena aproximación en estas constantes y una función de ellas con respecto a cada etapa del proceso.

Como se ha revisado existen puntos donde predomina un fenómeno o reacción y aquí es donde se aplica algún algoritmo u otro según se desprecie o no algún otro fenómeno que sucede simultáneamente.

En el presente trabajo y considerando principalmente el comportamiento del estireno ya que es el que se encuentra en mayor cantidad, utilizamos una simulación considerando que los monómeros son insolubles en la fase acuosa, así se desprecian todas las reacciones del monómero que sucedan en esta fase, posteriormente se considera que la polimerización solo se lleva a cabo en la partícula, nuevamente despreciamos los fenómenos ocurridos en la fase monómero, posteriormente éstas dos suposiciones se comprueban para nuestro sistema ya que al resolver el modelo obtenemos datos con un comportamiento esperado.

La tercera consideración simplifica aún más el modelo e implica suponer que el número de partículas por volumen en el sistema de emulsión, rápidamente se estabiliza y se mantiene constante hasta la conversión instantánea dada del 80 %.

Se han reportado numerosos estudios acerca del número de partículas y cómo este valor cambia durante el proceso, pero hasta ahora solo se han encontrado modelos empíricos que relacionan a N_p con la conversión, y todavía se siguen discutiendo la aceptabilidad en cada uno de los sistemas, ya que como se sabe existen muchas variables que afectan esta funcionalidad.

En la simulación de la polimerización en emulsión existe una variable importante llamada " \bar{n} " = número promedio de radicales dentro de la partícula, que se considera en nuestro caso con un valor de " \bar{n} " = 0.5, implica suponer que el intervalo de tiempo promedio que se toma un radical para pasar de fase acuosa al interior de una partícula es mucho más grande que el tiempo que toma en tener alguna reacción de terminación dentro de la partícula, esta consideración es válida antes de llegar al efecto gel y manteniendo el diámetro de las partículas pequeño, así en nuestro proceso esto sí se cumple. Es conveniente expresar que este valor de número promedio de radicales, implica que la velocidad de desorción de los radicales es despreciable comparada con la velocidad de entrada de radicales por partícula.

Con el sistema de ecuaciones de simulación formulado para el proceso semicontinuo, efectuamos una primera aproximación considerando $\frac{dF_a}{dt}$ en una ecuación que se derivó suponiendo velocidad de adición constante, obtenemos así un resultado sencillo analítico que nos sirve como primera aproximación en la secuencia de alimentación, ya que si no existiera esta función (ec. 7), se tendría un polinomio con 3 o 4 parámetros de ajuste, y así para obtener los valores de estos parámetros utilizaríamos métodos complicados de optimización ya que existen varios grados de libertad.

Una vez obtenida esta aproximación de secuencia de alimentación, entonces se ajustó a un polinomio por mínimos cuadrados, y esta función polinomial se utilizó ya en ecuaciones congruentes (ec. 5), donde podemos comprobar la buena aproximación obtenida anteriormente, y solo se ajustaron y redondearon los valores de los parámetros de ajuste para obtener una función $F_a(t)$ aceptable para poder resolver la cinética del proceso.

Al mismo tiempo se va resolviendo por métodos numéricos la cinética, aplicamos la llamada función diferencial de distribución de la composición química (ec. 10), para poder ir calculando la distribución de composición del copolímero y finalmente su valor de composición total promedio del copolímero (ec. 18), basándonos en los trabajos de Kratochvíl, et al., donde se considera una distribución normal y calculan la heterogeneidad química del copolímero mediante la varianza estadística aplicando esta función diferencial de distribución.

Para poder obtener el valor se calcula la heterogeneidad en conversión (Kratochvíl), y la heterogeneidad instantánea (Stockmayer), que sirven para obtener la varianza de heterogeneidad química de conversión (ec. 19), y la varianza de heterogeneidad química instantánea (ec. 20), acoplándolas estadísticamente para llegar a obtener la varianza total de composición química (ec.21).

Los valores obtenidos están dentro de las magnitudes esperadas, aunque existe una limitación que menciona Kratochvíl, que consiste en la falta de exactitud en la obtención de un término que está dentro de las ecuaciones siendo este $\left\{ \frac{d\bar{Q}(1-x^2)}{dx} \right\}$, que nos aleja de la buena exactitud de los resultados.

Otra desventaja de este método sería que no están definidas las partes marginales de la función de distribución debido a la naturaleza de los datos experimentales, perdiendo así los puntos externos a ambos lados.

Se observa que la composición promedio del copolímero depende grandemente de las relaciones de reactividad de los monómeros, principalmente en los rangos de baja conversión, ya que a altas conversiones la composición promedio del copolímero se acerca a la composición inicial de la mezcla monomérica.

Se puede decir que la teoría clásica de copolimerización describe adecuadamente el curso de la polimerización dentro de los límites del error experimental, la cual asume los valores de relación de reactividad de monómeros constantes.

Una vez obtenido el copolímero y al determinar su composición promedio y la varianza de composición promedio, se busca relacionar la microestructura con la propiedad de temperatura de transición vítrea del copolímero estadístico amorfo formado.

Se revisaron varios autores y se observó que la mayoría hace uso de un parámetro para ajustar la relación de la temperatura de transición vítrea del copolímero con su composición, y utilizan los datos de temperatura de transición vítrea de los homopolímeros para sus modelos basados en el principio de aditividad de propiedades.

Hay un autor que utiliza datos de capacidades caloríficas tanto de los homopolímeros como del copolímero perfectamente alternado, basándose en el mismo principio de actividad, propone un modelo el cual no incluye ningún parámetro de ajuste. (ref. 19).

Se estudiaron varios datos experimentales de temperaturas de transición vítrea de copolímeros amorfos respecto a la composición de sus monómeros dentro del copolímero, y se observó que no existe sistema que muestre algún punto de inflexión en esta relación, por lo que estudiamos por cada par monomérico solo desviación positiva o negativa a la relación de Fox.

Proponemos que los parámetros que se ajustan en los modelos existentes, se pueden relacionar con la microestructura del copolímero formado, y simplificamos los modelos despreciando en primera instancia los enlaces flexibles, la concentración de diadas y otros parámetros que se utilizan para abordar este fenómeno y predecir la temperatura de transición vítrea del copolímero.

Como primer modelo propuesto se utiliza una ecuación modificada del modelo de Johnston, utilizando un parámetro de interacción, que se ajusta a datos experimentales obteniéndose una buena correlación.

En el segundo modelo aplicamos a Gibbs-DiMarzio e incluimos en el factor de corrección a la temperatura asociada a la diada "AB", este factor de corrección es inversamente proporcional a la temperatura.

Posteriormente se ajusta nuevamente con datos experimentales obteniendo el valor del parámetro de interacción.

Se observa que se llega a un buen ajuste prediciendo aceptablemente el comportamiento de T_g del copolímero.

Revisando el primer y segundo modelo, se puede decir que son simplemente un ajuste de datos a un tipo de función, pero se realizaron con el propósito de poderlos comparar y evaluar con el parámetro de interacción de Flory-Huggins, que cumple también la propiedad de ser inversamente con la temperatura. El modelo utiliza los parámetros de solubilidad de monómeros que se aplican en la teoría de soluciones poliméricas de Flory-Huggins, considerando que una secuencia de monómeros puede tener contacto y/o aproximación sin importarle si es parte de su cadena polimérica, otra cadena o inclusive como solvente sin polimerizar.

Al evaluar los resultados se obtiene que jamás se obtendrán parámetros de Flory-Huggins negativos, por su procedencia cuadrática; así nos limita en muchos sistemas, ya que según los ajustes hechos, sí existen parámetros negativos que ajustan el comportamiento experimental, dándose la hipótesis de poder utilizar a Flory-Huggins como factor de corrección del comportamiento de T_g de copolímeros.

Si nos enfocamos a los valores absolutos se observan algunas coincidencias, pero se deberían comprobar por otros métodos y experimentaciones, para poder hacer válido el uso de Flory-Huggins como el parámetro de interacción en la temperatura de transición vítrea de un copolímero de algún sistema específico.

Posteriormente se propone un modelo de atracción-repulsión, el cual se postula utilizando bases firmes, como es el punto de vista de la estructura química y su relación fisicoquímica a ese nivel, llegando a obtener resultados cualitativos buenos, debiéndose perfeccionar y buscar modelar desde un enfoque estadístico, ya que no tenemos los valores de las variables precisos, por su origen propio de copolímeros al azar.

Nomenclatura:

α_1, α_2 = Constantes propias de cada monómero (Wood)

c_1, c_2 = Fracción en peso de los monómeros A, B en el copolímero

C_p = Capacidad calorífica

C_w = Concentración de radicales en fase acuosa

$D(\omega_i)$ = Varianza total de la composición química

$D_c(\omega)$ = Varianza de heterogeneidad química de conversión

ρ_{mix} = Densidad de la fase polímero

$D_s(\omega_i|\omega)$ = Varianza de heterogeneidad química instantánea

F_i = Composición molar instantánea del copolímero

F_A, F_B = Flujo molar de monómero A, B al reactor

F_A^* = Flujo molar del monómero A al reactor en el intervalo que permanece constante

$F_A(t)$ = Función de velocidad de adición del monómero A

F_{AA}, F_{BB}, F_{AB} = Fracciones de unidades rotacionales con su correspondiente energía de flexibilidad

f_i = Fracción mol del monómero A en la fase polímero

G = Energía libre de Gibbs

$g_c(w)$ = Función diferencial de distribución de la composición química

$g_s[w_1, w_2]$ = Función diferencial de distribución en peso de las macromoléculas que se encuentran en el intervalo de composición (Homogeneidad instantánea del copolímero a una conversión dada)

$g(w_i)$ = Función de distribución general de la composición química

$I_m(a), I_m'(a)$ = Funciones modificadas de Bessel

$[I]$ = Concentración del iniciador

J = Relación molar de volúmenes de monómero A y B

K_{tw} = Constante de velocidad de terminación de radicales en fase acuosa

K_{tp} = Constante de velocidad de terminación dentro de la partícula

K_{de} = Constante de velocidad de desorción de radicales de la partícula

K_p = Constante de velocidad de propagación

K_d = Constante de velocidad de iniciación

K = Compresibilidad Isotérmica

K_{pAA} = Constante de velocidad de homopropagación del monómero A

K_{pBB} = Constante de velocidad de homopropagación del monómero B

M_{nA}, M_{nB} = Pesos moleculares de los monómeros A y B

M_A^0 = Concentración inicial del monómero A al empezar la reacción

n = Número de radicales por partícula

N_n = Número de partículas que contienen "n" radicales

N_p = Número de partículas por unidad de volumen en la mezcla reaccionante

$N_A(s)$ = Fracción en número de las secuencias de A que tengan longitud "s".

N_A = Número de Avogadro

N_A, N_B = Moles de los monómeros A, B en el reactor

n_a, n_b = Fracción de ligaduras rotables en el componente A, B del copolímero

n_{ij} = Fracción mol de las secuencias (ij) en el copolímero pesado por los enlaces rotables de esa secuencia

n_{ij} = Fracción mol de la secuencia (ij) en el copolímero

n_i = Fracción mol total del monómero (i) combinado en el copolímero

\bar{n} = Número promedio de radicales por partícula

\bar{n}_A, \bar{n}_B = Número promedio de radicales por partícula del homopolímero A, B

PS = Poliestireno

P_1, P_2, P_3 = Constantes de ajuste

$P_{AA}, P_{AB}, P_{BA}, P_{BB}$ = Probabilidad de ocurrencia de las diadas AA, AB, BA, BB

$P_z \{M_i M_j\}$ = Concentración de la diada (ij) en el copolímero

R = Relación de composición

r_0 = Radio de la partícula inchada

R_I = Velocidad de iniciación

R_{PP} = Velocidad de polimerización de una partícula de polímero

R_P = Velocidad total de polimerización

r_1 = Relación de reactividad del monómero A

r_2 = Relación de reactividad del monómero B

R_A = Velocidad de desaparición del monómero A

R_B = Velocidad de desaparición del monómero B

S = Longitud de secuencia

t = Tiempo

t^* = Tiempo al cual empieza a variarse la velocidad de adición

T = Temperatura

T_g = Temperatura de transición vítrea del copolímero

T_m = Temperatura de fusión

T_{gAA}, T_{g1} = Temperatura de transición vítrea del homopolímero A

$T_{gB} = T_{g2}$ = Temperatura de transición vítrea del homopolímero B

$T_{gAB} = T_{ab}$ = Temperatura de transición vítrea del copolímero perfectamente alternado

V_1 = Fracción volumen del monómero 1 en la fase binaria

V_2 = Fracción volumen del monómero 2 en la fase binaria

V_p = Volumen de la mezcla monómero-polímero por litro de látex

V = Volumen de reacción

ω = Fracción molar del monómero A en el copolímero

$\bar{\omega}$ = Composición total promedio del copolímero

ω_A, ω_B = Fracción en masa de la unidad monomérica A, B en el copolímero

$W_A(s)$ = Fracción en peso de las secuencias de A con longitud "s".

$y = y_A$ = Fracción molar del monómero A en la mezcla monomérica

X_A^{inst} = Conversión instantánea del monómero A

X = Relación molar de concentraciones de los monómeros en la alimentación monomérica

α_{ij} = Número de enlaces rotables de la secuencia (ij)

α = Coeficiente de expansión cúbica

ρ = Densidad

δ = Tensión interfacial entre partículas de polímero y medio de dispersión

Φ_p = Fracción volumen del polímero en la fase ternaria

Φ_1 = Fracción volumen del monómero 1 en la fase ternaria

Φ_2 = Fracción volumen del monómero 2 en la fase ternaria

Φ_M = Fracción masa del monómero en la fase monómero

χ_{ij} = Parámetro de interacción de un par particular del monómero-polímero

χ_c = Fracción masa del polímero

χ_{12} = Parámetro de interacción del monómero A con B

χ_{12}^* = Parámetro de interacción de Flory-Huggins

δ_1, δ_2 = Parámetros de solubilidad de los monómeros 1 y 2

Proposición de trabajo futuro:

En la primera parte de este trabajo donde se modela un reactor semicontinuo, llegamos a resolver todo el modelo cinético, despreciando varios fenómenos que no afectan de manera apreciable en los datos obtenidos. Así se podrá seguir trabajando en el modelo, pero considerando dos fenómenos que pienso son interesantes evaluar y calcular.

El primero es buscar una función de N_p con respecto al tiempo de reacción, todas las funciones reportadas son empíricas y se aplican para ciertos casos. Como el valor de N_p es muy grande, entonces cualquier cambio provocará una variación considerable en la velocidad de copolimerización.

El segundo fenómeno que podría evaluarse en un trabajo futuro, es considerar dos casos para " \bar{n} ", y resolver el modelo. Este estudio podría arrojar resultados para conocer nuestro sistema y observar en que período se mantiene " \bar{n} " a un valor constante y cual es la desviación de ese valor con el promedio propuesto en este trabajo de 0.5, esta parte deberá ser teórico-práctica.

Para el cálculo de la homogeneidad en composición sugiero evaluar experimentalmente la composición química del producto y así verificar el buen curso de la reacción y la uniformidad del copolímero.

Dentro de la segunda parte de este trabajo donde estudiamos la relación de la composición química del copolímero con su propiedad llamada temperatura de transición vítrea, se propone trabajar para perfeccionar los modelos utilizando una óptica molecular, así aplicando el modelo aquí propuesto de atracción-repulsión, donde solo pudimos predecir el tipo de desviación de T_g del copolímero, propongo buscar evaluar la magnitud de esta desviación conociendo magnitudes de atracción y repulsión desde el punto de vista de volumen libre de los monómeros presentes. Si se encontrara cuantitativamente esta relación, sería muy probable que se aplique a la teoría de temperatura de transición vítrea en copolímeros al azar, en bloques, injertados y perfectamente alternados.

Se deberá trabajar con variables más exactas y medibles, sobre todo en sistemas de copolímeros al azar, ya que la longitud de secuencias promedio tiene una desviación grande.

Es probable que la teoría de soluciones de polímeros pueda aplicarse, si se utiliza teorías donde apliquen cambios tanto positivos y negativos en las entalpías de mezclado, considerando que esto es solo una propuesta subjetiva de trabajo futuro.

Bibliografía :

- 1.- A.E. Hamielec, F. MacGregor
Modelling Copolymerizations - Control of Composition, Chain
Microstructure, Molecular Weight Distribution, Long Chain
Branching and Crosslinking.
Mc Master University
Hamilton, Ontario
Canada

- 2.- F. Lopez Serrano y L.A. Lopez Latorre
Copolimerización en emulsión en reactores semicontínuos.
Validación de un modelo matemático.
Fac. de Química, Depto. Ing. Química
U.N.A.M., Mexico, D.F.

- 3.- N. Johnston
Modelling Glass Transition Temperature
American Chemical Society Polymer
Preprint; 14 , 46 . (1973)

- 4.- M. Kobayashi
Characterization of styrene-methyl methacrylate-n butyl
acrylate terpolymers.
II.-Effects of sequence distribution on glass transition
temperature
Journal of Applied Polymer Science
Vol. 35, 311-319, (1988)

- 5.- O. Broadhead, A.E. Hamielec and F. MacGregor
Dynamic modelling of batch, semi-batch and continuous
production of styrene-butadiene copolymers by emulsion
polymerization
Mc Master University
Hamilton, Ontario
Canada
Makromol. Chem. Suppl. 10/11, 105-128 (1985).

- 6.- A. Penlidis, F. MacGregor and A.E. Hamielec
Dynamic modelling of emulsion polymerization reactors
AIChE Journal, Vol. 31, No. 6, pp. 881-889, (1985)
- 7.- O. Prochazka and P. Kratochvíl
Model Calculations of the distribution function of molecular weight and chemical composition of binary statistical copolymers
Journal of polymer Science: Polymer Physics Edition
Vol. 22, 501-517, (1983)
- 8.- J. Stejskal, P. Kratochvíl
Comparison of the instantaneous and conversion chemical heterogeneity of random copolymers.
Journal of applied polymer science.
Vol 25, 407-414 (1980)
- 9.- J. Barton
Relation of glass transition temperature to molecular structure of addition copolymers
Journal of Polymer Science: Part C
No. 30, pp. 573-597, (1970)
- 10.- M. Hirooka and T. Kato
Glass transition temperature and sequential structure of equimolar copolymers
Polymer Letters Edition
Vol. 12, pp. 31-37, (1974)
- 11.- J. Stejskal, P. Kratochvíl, D. Strakova and O. Prochazka
Distribution of chemical composition of statistical copolymers from the conversion dependences of copolymer or residual monomer mixture composition
Macromolecules
Vol. 19, No. 6, (1986)

- 12.-V. Saudek, Stejskal, Kratochvíl, et al.
Correlation between the sequence-length distribution and
structure of statistical copolymers of L-Valine and
Benzyl-L-Glutamate.
Biopolymers
Vol. 26, pp. 705-725, (1987)
- 13.-W. H. Ray
Polymerization Reaction Engineering
Front. Chem. React. Eng. (Proc. Int. Chem. React. Eng.,
Conf.)
(1984), pp. 216-230
- 14.-M. Tirrell, R. Galvan and Laurence
Polymerization Reactors. Cap. 11
Chemical Reaction and Reactor Engineering
Edited by J. Carberry, A. Varma
Department of Chemical Engineering
University of Notre Dame, Indiana
Marcel Dekker, Inc. NY (1987)
- 15.-G. Astarita, E. Paulaitis and Wissinger
Thermodynamics of glass transition
Journal of Polymer Science: Part B
Polymer Physics, Vol. 27, pp. 2105-2116, (1989)
- 16.-W. Ramirez Marquez
(thesis doctoral) Relations Procède de synthèse
microstructure-morphologie-proprietés des copolymers acrylate
de méthyle-styrene.
Université Claude Bernard - Lyon I
France (1987)
- 17.-R Boyers
Cp_g and related quantities for high polymers.
Journal Macromol. Sci. Phys., B7 (3), 487-501 (1973)

- 18.-Polymer Blends.
Vol 1. Tray, New York 1978
Chapter 2: Polymer-polymer compatibility
Sonja Krause
- 19.-P.R. Couchman
Compositional variations of glass transition temperatures.
2.-application of thermodynamic theory to compatible polymer blends
Macromolecules, Vol 11, No.6, 1156-1161 (1978)
- 20.-IV Simposio Nacional de Polimeros (memoria)
Sociedad polimerica de Mexico
Oaxtepec, Morelos (1989)
G. del Rio, J. Palacios
Calculo de la composicion promedio de un copolimero en un
proceso semicontinuo. pp-76
- 21.-G. Valencia
(tesis de licenciatura). Efecto del agente de transferencia
en la copolimerizacion en emulsion del polí (estireno-co-
acrilato 2 etil hexilo).
Fac. de Quimica. U.N.A.M.
Mexico D.F. (1986)
- 22.-G. del Rio Castillo
(tesis de licenciatura). Estudio de polimerizacion del
estireno en presencia de impurezas.
Fac. de Quimica. U.N.A.M.
Mexico D.F. (1985)
- 23.-Beveridge and Schechter
Optimization: Theory and Practice
Mc Graw-Hill Kogakusha, Ltd.
USA (1970)

- 24.-C. Harper. (editor-in-chief)
Handbook of Plastics and Elastomers
Mc Graw-Hill Book Company
USA (1975)
- 25.-Plastics. Edition 7
Thermoplastics and thermosets extruding and molding grades
Desk-top Data Bank
The International Plastics Selector Inc.
Cordura Company. USA (1985)
- 26.-E. Parzen
Teoría moderna de probabilidades y sus aplicaciones
Ed. Limusa
Mexico (1979)
- 27.-W.E. Boyce and R.C. DiPrima
Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la
frontera
Ed. Limusa
Mexico (1979)
- 28.-S.L. Rosen
Fundamental principles of polymeric materials
John Wiley and Sons Inc.
New York (1982)
- 29.-F.W. Billmeyer Jr.
Textbook of polymer science
John Wiley and Sons Inc.
New York (1971)
- 30.-H. Elias
Macromolecules:
Vol 1: Structure and Properties
Vol 2: Synthesis and Materials
Plenum Press
New York (1977)

- 32.-G. Odian
Principles of polymerization
Second Edition
John Wiley and Sons Inc.
USA (1981)
- 33.-Polymer Handbook
Brandrup, Immergut, editors.
Second Edition
John Wiley and Sons Inc.
USA (1975)
- 34.-Pirra, editor.
Emulsion Polymerization
Academic Press
USA (1982)
- 35.-Encyclopedia of Polymer Science and Engineering
Mark, Bikales, Overberger, Menges
Vols. 4, 6, 7, 15.
John Wiley and Sons Inc.
USA (1964)