

175

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

"DESARROLLO DE UN MODELO CINETICO PRELIMINAR
PARA LA POLIMERIZACION DE METACRILATO DE METILO
EN CO₂ A CONDICIONES SUPERCRITICAS".

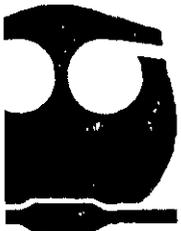
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
IRAI S AMARANTA QUINTERO ORTEGA

ASESOR: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

MEXICO, D.F.

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

Jurado Asignado

Presidente Dr. MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO.

Primer Vocal. M. en C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

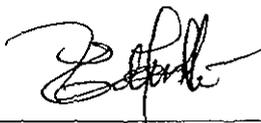
Secretario. Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA.

1er Suplente: M. en C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

2do. Suplente: M. en C. MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química, Dpto. I. Q., L-213, Conjunto E
Universidad Nacional Autónoma de México.



Asesor: Dr. Eduardo Vivaldo Lima.



Sustentante: Irais Amaranta Quintero Ortega.

Agradecimientos.

A Dios por permitirme la dicha de existir.

A mi padre y a mi madre por que juntos me han enseñado que lo mejor que le puede pasar a una persona es tener una familia que la quiera y que no hay nada más importante y más fuerte que esta unión.

A mi hermana por que siempre estuvo junto a mi en mis días felices y nublados y por ser siempre un ejemplo a seguir.

A mis hermanos por apoyarme, consentirme y mimarme

A Quique y Marquito por que le han traído un sinfín de alegrías a mi vida.

A mi cuñado y cuñadas.

A Alma Santa Rita por que me enseñaste que todos son iguales y unos son peores y además por que eres una persona en la que se puede confiar y apoyarse.

A mi amiga de toda la vida Marisela.

A Roberto por que durante todo este tiempo siempre ha encontrado la manera de hacerme sonreír.

A mis amigas de la carrera y espero de toda la vida Sandra y Rosy, aunque Rosy no se lo merece pero gracias por todo.

A mis amigos de la carrera Pedro, Rene, Omar, Borri, Iván, Mora.

Al dentro de unas horas M. En C. Alfonso López Juárez

A los chicos del "D" Fernanda, Celia, Carmen, Manuel, Alfredo, Trini, Edgar, Israel, Ventura.

Al Dr Vivaldo por su asesoría en la realización de este trabajo.

Al M En C. Carlos Guzmán de las Casas y al Dr Manuel F. Rubio Arroyo por sus observaciones y comentarios a este trabajo.

A todas las personas que influyeron en mi desarrollo profesional.

Al CONACYT por el financiamiento del proyecto de investigación. (Proyecto 31170-U

DGAPA, UNAM a través del PAPIIT (Proyecto IN120599) por el financiamiento del proyecto.

INDICE

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES E IMPORTANCIA	1
1.2 OBJETIVOS	3

CAPITULO 2 REVISION BIBLIOGRAFICA

<u>2.1 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA EN CO₂.</u>	4
2.1.1 Polimerizaciones por Radicales Libres	4
2.1.1.1 <i>Polimerización Homogénea</i>	5
2.1.1.2 <i>Polimerización por Precipitación</i>	6
2.1.1.3 <i>Polimerizaciones en Dispersión y Emulsión</i>	7
2.1.1.4 <i>Síntesis de Mezclas de Polímeros</i>	13
2.1.2 Polimerizaciones Catiónicas	13
2.1.3 Polimerizaciones catalizadas por Metales de Transición.	17
2.1.4 Polimerización de apertura térmica del anillo.	17
<u>2.2 POLIMERIZACIONES POR CRECIMIENTO EN ETAPAS.</u>	18
2.2.1 Polimerizaciones por condensación en estado fundido	18
2.2.2 Polimerizaciones Sol-Gel.	18
2.2.3 Oxidación Copulativa.	19
<u>2.3 MODELAMIENTO CLASICO DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.</u>	20
2.3.1 Polimerización por crecimiento de cadena.	20
2.3.1.1 <i>Polimerización por radicales libres.</i>	21
2.3.1.1.1 <i>Iniciación.</i>	22

2.3.1.1.2 Propagación.	25
2.3.1.1.3 Terminación.	26
2.3.1.1.4 Transferencia de cadena a moléculas pequeñas	28
2.3.1.1.5 Cinética de polimerización lineal	28
2.3.1.1.6 Efecto de la Temperatura.	34

CAPITULO 3 MODELAMIENTO

<u>3.1 Descripción del modelo matemático de la polimerización en dispersión en fluidos supercríticos.</u>	35
<u>3.2 Mecanismos de Reacción y Balances Molares de las Especies.</u>	36
<u>3.3 Distribución de monómero.</u>	39
<u>3.4 Ecuaciones de Trabajo.</u>	40

CAPITULO 4 RESULTADOS

<u>4.1 Programa de Simulación</u>	45
4.2 Homopolimerización de Metacrilato de Metilo.	46
4.2.1 Estimación Preliminar de Parámetros	46
4.2.2 Estimación de Parámetros usando Regresión No Lineal Multivariable.	55
4.3 Homopolimerización de estireno.	67

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES	74
--------------	----

REFERENCIAS.	77
--------------	----

LISTA DE FIGURAS

Fig. 4.1 Variación de K_p . Efecto en la conversión	49
Fig. 4.2 Efecto de K_p sobre M_n y M_w	50
Fig. 4.3 Variación de la conversión con respecto a X_s	50
Fig. 4.4 Influencia de X_s sobre M_n y M_w	51
Fig. 4.5 Influencia de K_t sobre la conversión	51
Fig. 4.6 Influencia de K_t sobre M_n y M_w	52
Fig. 4.7 Influencia de A_2 sobre la conversión.	52
Fig. 4.8 Influencia de A_2 sobre M_n y M_w	53
Fig. 4.9 Influencia de crd sobre la conversión.	54
Fig. 4.10 Influencia de crd sobre M_n y M_w	54
Fig. 4.11 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de MMA en CO_2 a 3000 psia.	57
Fig. 4.12 Evaluación de pesos moleculares en homopolimerización de MMA en CO_2 a 3000 psia.	57
Fig. 4.13 Conversión vs tiempo para la homopolimerización de MMA en CO_2 a 2000 psia	59
Fig. 4.14 Evolución de pesos moleculares en homopolimerización de MMA en CO_2 a 2000 psia.	59
Fig. 4.15 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de MMA en CO_2 a 4000 psia.	60
Fig. 4.16 Evolución de pesos moleculares en homopolimerización de MMA en CO_2 a 4000 psia.	60
Fig. 4.17 Conversión vs tiempo para la homopolimerización de MMA en CO_2 a condiciones no isobáricas. $P=5000$ psia	62
Fig. 4.18 Evolución de pesos moleculares promedio para homopolimerización de MMA en CO_2 a condiciones no isobáricas.	62
Fig. 4.19 Evolución de pesos moleculares promedio en homopolimerización de MMA a 345 bar	63
Fig. 4.20 Evolución de los pesos moleculares promedio en homopolimerización de MMA en CO_2 a 172 bar.	64
Fig. 4.21 Homopolimerización de MMA en CO_2 a 207 bar.	65
Fig. 4.22 Homopolimerización de MMA en CO_2 a 255 bar	65
Fig. 4.23 Homopolimerización de MMA en CO_2 a 300 bar.	66
Fig. 4.24 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de estireno. $P=360$ bar.	69
Fig. 4.25 Evolución de pesos moleculares promedio en homopolimerización de estireno, $P=360$ bar	69
Fig. 4.26 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de estireno. $P=300$ bar	71
Fig. 4.27 Evolución de M_n promedio en homopolimerización de estireno	71

P=300 bar.	
Fig. 4.28 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de estireno.	72
P=500 bar.	
Fig. 4.29 Evolución de M_n promedio en homopolimerización de estireno.	72
P=500 bar.	
Fig. 4.30 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de estireno	73
P=1500 bar.	
Fig. 4.31 Evolución de M_n promedio en homopolimerización de estireno	73
P=1500 bar.	

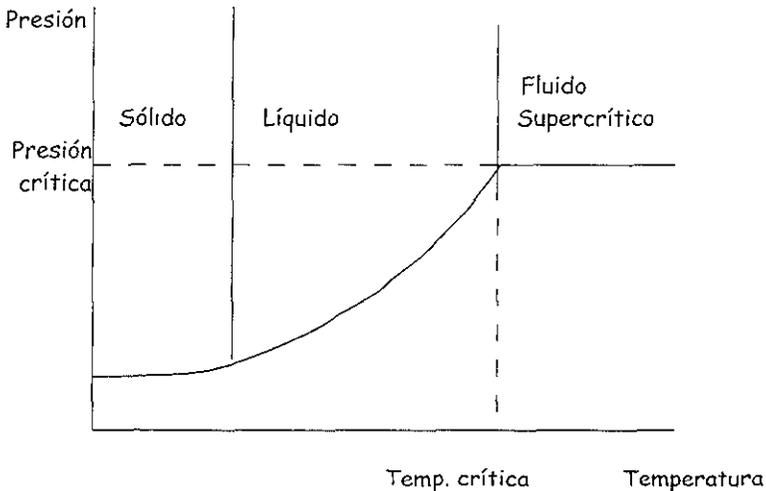
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES E IMPORTANCIA¹.

El Problema de la diseminación de compuestos orgánicos volátiles, clorofluorocarbonos (CFC's), y corrientes de desechos acuosos hacia nuestro ambiente, ha promovido un considerable interés mundial, de modo tal que temas ambientales son ahora de interés prioritario para la industria química. Para sobrevivir, la industria química debe ser capaz de conformar prácticas con sensibilidad ambiental en la manufactura y procesamiento de sus productos.

Los fluidos supercríticos son frecuentemente considerados como alternativas al cloruro de metileno, tricloroetano, fluorocarbonos, y otros reductores de ozono, o compuestos causantes de smog.

Para obtener un fluido supercrítico, el fluido es comprimido y calentado más allá de su presión y temperatura crítica, teniéndose propiedades de gas y líquido en una sola fase.



Los fluidos supercríticos han aumentado su demanda como alternativa amigable con el ambiente, en varios sectores de la industria de procesamiento químico. Para la mayoría de las aplicaciones se emplean agua, o dióxido de carbono (CO_2). El fluido es comprimido y calentado, más allá de su temperatura y presión críticas, teniendo propiedades de líquido y gas en una sola fase.

El agua y el CO_2 son ideales para las aplicaciones que involucran comida, bebida y farmacia, debido a que no son tóxicos, no son inflamables, no son caros y son ampliamente disponibles. Sin embargo, las críticas afirman que el CO_2 generado por SCFs incrementará el volumen de gases de invernadero emitidos a la atmósfera. El uso del agua da como resultado grandes cantidades de desechos acuosos peligrosos que requieren tratamiento.

El CO_2 supercrítico es una alternativa viable y prometedora a los solventes utilizados en la síntesis de polímeros. Mucho de esta promesa resulta de las propiedades especiales de este fluido, sus efectos sobre el polímero y sus ventajas ambientales.

Los fluidos supercríticos tienen lo mejor de dos mundos: pueden tener difusividades como gases (lo cual tiene implicaciones en la cinética de la reacción) y densidades como líquidos, que permiten la solvatación de muchos compuestos. Exhiben cambios sustanciales en la densidad del solvente con pequeñas variaciones en la temperatura o presión, sin alterar la composición del solvente. Al cambiar la calidad del solvente también tiene efectos sustanciales sobre la reacción: puede afectar la separación del polímero de los materiales iniciales y la fraccionación del peso molecular del polímero.

El CO_2 tiene un punto crítico fácilmente alcanzable, con una temperatura crítica de $31.1\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión crítica de 73.8 bar. Ya que es un gas ambiental puede ser fácilmente reciclado después de ser utilizado como solvente para evitar cualquier contribución al efecto invernadero.

Existen muchas consecuencias importantes sobre el secado, la solubilidad, y el plastificado de polímeros cuando se utiliza CO_2 supercrítico como el solvente para la polimerización. Ya que es un gas ambiental, los polímeros pueden ser aislados del medio de reacción por una simple despresurización, resultando en un producto seco. Esta técnica elimina los procedimientos de secado con intensa energía requeridos en la manufactura de polímeros para remover solventes, y representa una potencial disminución de costos y energía en los sistemas basados en CO_2 .

La solubilidad juega un papel muy importante en la síntesis de polímeros en CO_2 supercrítico. Los requerimientos de solubilidad dictan los tipos de técnicas de polimerización empleadas en la síntesis de polímeros. Por ejemplo, se han sintetizado fluoropolímeros amorfos en forma homogénea en CO_2 supercrítico. En contraste, muchas reacciones de polimerización son conducidas bajo procesos heterogéneos, como son las polimerizaciones por dispersión, precipitación o emulsión, debido a la inherente insolubilidad de la mayoría de los polímeros en CO_2 .

Las polimerizaciones en dispersión convencionales de monómeros no saturados son comúnmente realizadas en medios de dispersión acuosos u orgánicos. El CO_2 supercrítico representa una alternativa con ventajas ambientales, para la eliminación del uso de solventes orgánicos tóxicos y flamables, y la generación de grandes volúmenes de desechos acuosos. Utilizando CO_2 supercrítico como medio para la polimerización en dispersión por radicales libres de monómeros vinílicos, el polímero puede ser aislado fácilmente como un polvo por un simple venteo del CO_2 .

En la industria de manufactura de plásticos, más de 7 billones de toneladas métricas de solventes orgánicos y halogenados son utilizados en el mundo cada año como auxiliares en el proceso, agentes de limpieza y dispersantes. Por esto, la industria de solventes está considerando alternativas que puedan reducir o eliminar el impacto negativo que la emisión de solventes pueda tener sobre el ambiente. En orden de reducir la carga ambiental se tienen que encontrar maneras de producir plásticos que sean amigables ambientalmente desde el inicio. Un desarrollo más radical sería la eliminación de solventes peligrosos y la creación de polímeros de buena calidad utilizando una nueva clase de solventes (CO_2 supercrítico), los cuales sean relativamente inofensivos y baratos.

1.2 OBJETIVOS

Debido a lo anterior el estudio de la polimerización en fluidos supercríticos es un área de alto crecimiento, por lo cual el objetivo principal de este trabajo es la implementación de un modelo matemático que prediga la cinética de la homopolimerización en dispersión en CO_2 a condiciones supercríticas. Para la realización de dicho objetivo se dividió el trabajo de la siguiente manera.

1. La implementación de un modelo matemático que prediga la cinética de la homopolimerización en dispersión de metacrilato de metilo en CO_2 a condiciones supercríticas. En esta primera etapa no se tomará en cuenta la presencia de agentes de transferencia.
2. El mismo modelo se utilizará para la simulación de la homopolimerización de estireno, y de nueva cuenta el sistema de reacción no contará con agente de transferencia.
3. La reproducción de datos experimentales para la homopolimerización de estireno utilizando como agente de transferencia al tetrabromuro de carbono, CBr_4

CAPITULO 2 REVISION BIBLIOGRAFICA²

2.1 Polimerización por crecimiento de cadena en CO₂

Los principales tipos de polimerización por crecimiento de cadena incluyen radicales libres, catiónica, aniónica y reacciones catalizadas con metales. La mayoría de las polimerizaciones por crecimiento de cadena en CO₂ se han enfocado hacia un mecanismo por radicales libres.

El descubrimiento inicial en los 60's del uso de CO₂ comprimido como una fase continua para las polimerizaciones, especialmente en polimerizaciones catiónicas y por radicales libres, fue seguido de una pequeña actividad en los 70's y 80's. En los 90's, sin embargo, se vio una explosión en la investigación en esta área. El uso del CO₂ como medio de polimerización inició cuando los siloxanos y fluoropolímeros amorfos fueron identificados como material polimérico con alta solubilidad en CO₂ a temperaturas y presiones fácilmente accesibles. Este descubrimiento abrió paso a nuevas áreas de investigación en CO₂, principalmente polimerizaciones homogéneas, pero también polimerizaciones en dispersión y emulsión.

2.1.1 Polimerizaciones por Radicales Libres

Las polimerizaciones por radicales libres pueden ser clasificadas como reacciones homogéneas o heterogéneas. En una polimerización homogénea todos los componentes, incluyendo monómero, iniciador y polímero, son solubles a lo largo de la reacción; una polimerización heterogénea contiene al menos un componente insoluble en algún punto de la reacción. Ya que la terminología para describir una reacción heterogénea ha sido utilizada incongruentemente en la literatura, es necesario un breve tratamiento de este tema para evitar confusiones. Los cuatro procesos heterogéneos más ampliamente estudiados (precipitación, suspensión, dispersión y emulsión) pueden ser claramente distinguidos sobre la base del estado inicial de la mezcla de polimerización, la cinética de polimerización, el mecanismo de formación de partícula, el tamaño y la forma de la partícula final de polímero.³

En una polimerización en precipitación, una mezcla inicial homogénea de iniciador, monómero y solvente se convierte en heterogénea durante la reacción, conforme las cadenas de polímero forman una fase separada de polímero. En una polimerización en suspensión, ni el monómero ni el iniciador son solubles en la fase continua, y el polímero resultante es también insoluble en la fase continua, la cual simplemente actúa como dispersante y agente de disipación de calor durante la polimerización.

Una polimerización en dispersión comienza como una mezcla homogénea debido a la solubilidad del monómero e iniciador en la fase continua. Una vez que los radicales oligoméricos en crecimiento alcanzan un peso molecular crítico, las cadenas ya no son solubles en el medio de reacción y ocurre una separación de fases. En este respecto, una polimerización en dispersión es frecuentemente considerada una "polimerización con precipitación modificada". La polimerización persiste en la fase continua y en las partículas de polímero en crecimiento. Altas rapidezces de polimerización son frecuentemente observados debido al efecto de autoaceleración (Gel o Trommsdorf). El producto de una polimerización en dispersión existe como una partícula esférica de polímero, en tamaños desde 10 nm a 10 μ m. Debido a la buena solubilidad de muchas moléculas pequeñas en CO_2 , la polimerización en dispersión constituye el mejor método heterogéneo que se ha desarrollado para producir polímeros de hidrocarburos de alto peso molecular, importantes industrialmente.

En contraste a la polimerización en dispersión, la mezcla de reacción en una polimerización en emulsión es inicialmente heterogénea debido a la baja solubilidad del monómero en la fase continua. Como resultado de la cinética de la polimerización en emulsión, puede producirse polímero de alto peso molecular a altas velocidades. El polímero resultante existe como partículas esféricas menores de 1 μ m de diámetro. Debido a la alta solubilidad de la mayoría de los monómeros vinílicos en CO_2 , la polimerización en emulsión en CO_2 no será un proceso útil para la mayoría de los monómeros comerciales, aunque hay excepciones.

Por ejemplo, se ha reportado la polimerización en emulsión inversa de acrilamida en sistemas agua/ CO_2 .⁴

2.1.1.1 Polimerización Homogénea

Fluoropolímeros amorfos pueden ser sintetizados homogéneamente en CO_2 por radicales libres o métodos catiónicos. La pobre solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes representa un problema inherente en la síntesis y procesamiento de muchos fluoropolímeros amorfos de alta peso molecular. De hecho, los clorofluorocarbonos y CO_2 son los mejores disolventes para este tipo de polímeros. Sin embargo, debido a los problemas ambientales asociados con CFC's, ya no son una opción viable. El dióxido de carbono representa un disolvente inerte ideal para la polimerización de este tipo de monómeros altamente fluorados sin la preocupación ambiental.

Utilizando CO_2 supercrítico como disolvente, DeSimone utilizó un sistema de iniciación por radicales libres para efectuar la síntesis de fluoropolímeros amorfos de alto peso molecular.^{5,6,7-9}

Debido a la alta solubilidad de los polímeros en CO_2 , la polimerización permanece homogénea a lo largo del curso de la reacción. Grupos estirénicos con un lado de la cadena perfluoralquilo en la posición "para", como lo es el p-perfluoroetilenooximetil estireno, constituyen un segundo tipo de monómero polimerizado vía polimerización en solución homogénea en CO_2 supercrítico. El producto obtenido de esta polimerización en CO_2 fue idéntico al producto de una polimerización en Freón 113, indicando que el CO_2 verdaderamente representa un disolvente de reemplazo excepcionalmente bueno para este tipo de reacción. Más aún, esta técnica ha probado ser valiosa en la síntesis de copolímeros al azar de los monómeros fluorados apropiados y otros monómeros de hidrocarburos como metacrilato de metilo (MMA), acrilato de butilo, etileno y estireno.

Existen estudios sobre la cinética de iniciación y propagación en polimerización por radicales libres en CO_2 a condiciones supercríticas. Un trabajo más reciente en esta área utiliza espectroscopia ultravioleta para explorar el intervalo de descomposición térmica y la eficiencia como iniciador del azo-isobutironitrilo (AIBN) en CO_2 .⁶ Comparando la rapidez de descomposición, K_d , y la eficiencia del iniciador, f , en CO_2 , con lo reportado en la literatura para otros disolventes, los autores observaron eficiencias mayores del iniciador. Un trabajo más reciente evaluó la cinética de propagación por radicales libres de estireno y MMA en CO_2 , usando la técnica de polimerización por pulsos de láser (PLP)¹⁰ Debido a que las conversiones se mantuvieron bajas (<5%), las cadenas de polímero permanecieron en solución durante ese experimento, ya que el monómero de estireno es un buen cosolvente para poliestireno (PS). La constante cinética de propagación, K_p , resultó muy cercana a los valores en masa para ambos monómeros, indicando que la presencia de CO_2 no interfiere con los procedimientos de crecimiento de cadena. En realidad estos estudios han verificado que el CO_2 es un excelente medio para conducir reacciones por radicales libres.

2.1.1.2 Polimerización por Precipitación

Un tema de muchos estudios recientes en CO_2 ha sido la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos de importancia industrial.¹¹ Aunque la mayoría de los monómeros vinílicos comerciales exhiben alta solubilidad en CO_2 ¹², la mayoría de los polímeros correspondientes exhiben solubilidad excesivamente pobre en CO_2 . Como resultado, todos los estudios recientes en esta área se enfocaron a polimerizaciones por precipitación

En 1968, Hagiwara y colaboradores exploraron la polimerización por radicales libres de etileno en CO_2 , utilizando radiación γ , o iniciación con AIBN.¹³⁻¹⁵ En ese trabajo, el espectro infrarrojo de los polímeros reveló que

la presencia de CO_2 en la fase continua tiene un pequeño efecto en la estructura del polímero. Encontraron que mientras el monómero de etileno fue inicialmente soluble en el CO_2 líquido, el polietileno producido existía en forma de polvo que podía ser fácilmente removido del reactor. Los productos polvosos resultan típicamente de las polimerizaciones en precipitación. También en 1968 salió una patente francesa de la compañía Sumimoto, descubriéndose la polimerización de varios monómeros vinílicos en CO_2 .¹⁶ La versión americana de esta patente salió en 1970, cuando Fukui y colaboradores publicaron los resultados para la polimerización en precipitación por radicales libres de algunos monómeros de hidrocarburos en CO_2 líquido y supercrítico.¹⁷ Como ejemplo de esta metodología mostraron la preparación de varios homopolímeros, incluyendo policloruro de vinilo (PVC), PS, poliacrilonitrilo, ácido poliacrílico y poli acetato de vinilo.

Más recientemente, las polimerizaciones por precipitación de fluoropolímeros semicristalinos en CO_2 han sido estudiadas por DeSimone. En particular, el tetrafluoroetileno es un monómero de interés debido a que fue determinado que podía ser manejado con más seguridad como una mezcla con CO_2 .¹⁸ Se han realizado copolimerizaciones en CO_2 de tetrafluoroetileno^{19,20} con perfluoro(propilvinileter) y homopolimerizaciones con hexafluoropropileno²¹, resultando en altos rendimientos de polímero de alto peso molecular. Las dos principales ventajas de este proceso, carencia de transferencia de cadena al solvente y ausencia de grupos terminales indeseables, han sido analizadas recientemente.¹¹

2.1.1.3 Polimerizaciones en Dispersión y Emulsión

La clave para una polimerización en dispersión o emulsión exitosa es el surfactante. Su papel es la adsorción o atracción química a la superficie de las partículas poliméricas en crecimiento, y prevenir la agregación de partículas por electrostática, electrostérica o estabilización estérica. Consani y Smith han estudiado la solubilidad de más de 130 surfactantes en CO_2 , a 50°C y 100-500 bar.²² Concluyeron que las micro emulsiones de surfactantes comerciales se forman mucho más fácilmente en otros fluidos supercríticos de baja polaridad, como alcanos o xenón, que en CO_2 .

Los surfactantes poliméricos por estabilización estérica son efectivos en solventes con bajas constantes dieléctricas. Esta es una de las razones de que la estabilización estérica, más que la estabilización electrostática, provea los mecanismos de estabilización de preferencia para los sistemas basados en CO_2 . El estabilizador polimérico es una macromolécula que existe preferentemente en la interfase polímero-solvente y previene la agregación de partículas mediante el revestimiento de la superficie de cada partícula e impartiendo grandes intervalos de repulsión entre ellas. Estos largos intervalos de repulsión deben ser lo

suficientemente grandes como para compensar los largos intervalos de atracción de las fuerzas de Van der Waals de las partículas²³. Este fenómeno complejo no solo depende de la cantidad y peso molecular del estabilizador adsorbido, sino también de su conformación, la cual es afectada por la naturaleza del solvente. Cuando la estabilización estérica actúa efectivamente en un sistema heterogéneo, la molécula estabilizadora se agrega a la superficie de la partícula del polímero, por injerto químico o adsorción física. Los materiales anfifílicos, como los copolímeros en bloque o por injerto, tienen un componente que es soluble en la fase continua, y otro componente, el ancla, que prefiere residir en la fase de polímero, ofreciendo la más alta probabilidad para adsorción física. La otra ruta de estabilización incluye el injerto químico del estabilizador en la superficie de la partícula, a través de la transferencia de cadena al estabilizador o utilizando un estabilizador funcional que puede servir como iniciador, monómero o agente de terminación.

En este caso el estabilizador injertado químicamente no puede ser retirado físicamente de la superficie de la partícula y, como resultado, los estabilizadores injertados imparten mejor estabilidad al coloide que los estabilizadores adsorbidos físicamente. En sistemas basados en CO_2 , los tipos de surfactantes que han sido utilizados para estabilización estérica incluyen: homopolímeros solubles en CO_2 , copolímeros (aleatorios, en bloque, o injertos) conteniendo un componente CO_2 -fílico y uno CO_2 -fóbico (insoluble en CO_2).

Recientemente, la teoría tradicional de Napper para estabilización estérica en sistemas coloidales ha sido evaluada para su aplicación en medios supercríticos altamente compresibles. Peck y Johnston han desarrollado una teoría para describir una cadena de surfactante en la interfase en un fluido compresible, permitiendo a la teoría tradicional de estabilización coloidal²⁴ extenderse a fases continuas de fluidos supercríticos.^{25,26}

Meredith y Johnston han realizado desarrollos teóricos posteriores para homopolímeros y copolímeros estabilizadores²⁷, y estabilizadores con una parte injertada²⁸ en un fluido supercrítico. Se modelaron la adsorción de surfactante en una superficie plana y las energías libres de interacción entre los dos, como surfactantes. Se examinaron los efectos de la densidad del solvente sobre la cantidad de estabilizador adsorbido y el espesor de la capa, y se establecieron criterios generales de diseño para copolímeros estabilizadores. Es claro de estos estudios en estabilización estérica en CO_2 que para una estabilización efectiva, el surfactante debe anclarse a la superficie de la partícula.

La mayor parte del trabajo en polimerización en dispersión en CO_2 supercrítico se ha enfocado al metacrilato de metilo (MMA). Sin embargo, se han investigados muchos otros monómeros. En 1994 DeSimone reportó la polimerización en dispersión de MMA en CO_2 supercrítico¹. Este trabajo representa la primera polimerización en dispersión exitosa de un monómero lipofílico en un fluido supercrítico como fase continúa. En estos experimentos los autores tomaron ventaja de la naturaleza anfifílica del homopolímero poli(1,1, dihidro perfluoro octil acrilato) (PFOA) para efectuar la polimerización de MMA a altas conversiones (>90%) y altos grados de polimerización en CO_2 supercrítico. Estas polimerizaciones fueron efectuadas en CO_2 a 65°C y 207 bar, y AIBN, o un derivado fluorado de AIBN, como iniciador. Las partículas esféricas de polímero que resultaron de esta polimerización en dispersión fueron aisladas por simple venteo del CO_2 de la mezcla de reacción. El microscopio electrónico mostró que el producto consistía de esferas de tamaño 1-3 μm , con una estrecha distribución de tamaño de partícula. En contraste, las reacciones que fueron realizadas en ausencia de PFOA resultaron en una baja conversión (< 40%). Más aún, el polímero que resulta de esta polimerización con precipitación no tiene estructura y presenta una morfología no esférica que contrasta con las partículas esféricas de polímero producidas en las polimerizaciones en dispersión. Sin duda, la macromolécula anfifílica de PFOA juega un papel vital en la estabilización de las partículas en crecimiento de polimetacrilato de metilo (PMMA).

Investigaciones recientes en esta área han revelado que se necesitan muy bajas cantidades de PFOA para preparar una dispersión estable de PMMA^{29,30}. De nuevo, las partículas de PMMA son de 1-3 μm . Además, un gran porcentaje (arriba del 83%) del estabilizador puede ser removido subsecuentemente del producto de PMMA por extracción con CO_2 . Como resultado del relativamente alto costo del estabilizador y de los posibles efectos que puede tener sobre el producto, la habilidad para remover y reciclar el PFOA constituye un importante aspecto de este sistema. Los efectos del tiempo de reacción y presión sobre la conversión resultante, masa molar y tamaño de partícula del polímero fueron investigados. El efecto de autoaceleración ocurre dentro de las partículas de PMMA entre 1 y 2 horas de reacción. Este resultado es paralelo al efecto de autoaceleración dentro de las partículas que es normalmente observado entre 20 y 80% de conversión en una polimerización en dispersión típica en un líquido orgánico como medio continuo²³. Mas aún, la habilidad del CO_2 para plastificar el PMMA facilita la difusión de monómero hacia las partículas de polímero en crecimiento, permitiendo que la reacción proceda hasta alta conversión

Otros estudios sobre la polimerización en dispersión de MMA con estabilización de PFOA investigan la influencia de la concentración de helio en CO_2 sobre el tamaño de partícula resultante de PMMA y su distribución^{31,32}. Este estudio es importante ya que muchos tanques de CO_2 son vendidos a presión con "cabeza" de helio. Se encontró que la presencia de 2,4% en mol de helio en CO_2 incrementa el diámetro promedio de partícula del PMMA de 1.9 a 2.7 μm , mientras que disminuye la distribución de tamaño de partícula de 1.29 a 1.03 μm . Más aún, el pequeño porcentaje de helio en la mezcla de reacción disminuye la fuerza del solvente. Otras investigaciones han observado el incremento en el tiempo de retención en cromatografía de SCF ,³³⁻³⁵ y la reducción de la velocidad de extracción en extracciones de SCF ,³⁶ cuando está presente el helio en el CO_2 . Una técnica acústica, utilizada por Kordikowski y colaboradores, mide la composición de helio en tanques de CO_2 .³⁷ Estos experimentos diversos ilustran que hasta componentes aparentemente benignos como es un gas inerte pueden afectar la calidad del CO_2 , y la pureza del CO_2 necesita ser tomada en consideración para el desarrollo de procesos, como es la comercialización de la polimerización por dispersión.

Otra manera de preparar partículas monodispersas de PMMA en CO_2 ha sido utilizando copolímeros injertados como estabilizadores. Mientras que el PFOA es un estabilizador estérico efectivo para PMMA, los fluoropolímeros en general son caros. La otra clase de polímeros solubles en CO_2 incluye polidimetilsiloxano (PDMS). Los surfactantes basados en PDMS son más baratos, pero son menos solubles que el PFOA. El primer trabajo en esta área por DeSimone involucra el uso de un macromonomero de PDMS terminado en monometacrilato, el cual reacciona para formar el estabilizador³⁸. Sin embargo, estos estudios muestran que solo una pequeña porción del macromonomero añadido realmente copolimeriza. La mayoría del macromonomero sin reaccionar puede ser removido de la superficie de las partículas por extracción con hexano o CO_2 . Las polimerizaciones se condujeron a condiciones líquidas y supercríticas, la variación en las condiciones de reacción, permitió obtener partículas con una distribución estrecha de tamaño, de 1.1 a 5.8 μm . En contraste, el homopolímero PDMS dio un bajo rendimiento y látex inestables. La polimerización en dispersión de MMA estabilizada por PDMS-mono metacrilato ha sido investigada recientemente en detalle por O'Neill y colaboradores, quienes estudiaron la formación de partícula³⁹ y crecimiento⁴⁰ para este sistema, utilizando turbidimetría. En el régimen de formación de partícula, se identificaron los mecanismos de nucleación coagulativa y coagulación controlada. Para prevenir la precipitación se requirió de condiciones límite en presión (201 bar) y concentración de estabilizador (2%). La estabilidad del látex fue

limitada por la baja solubilidad del surfactante en la ausencia de monómero en CO_2 . Se estudió la cronología del rendimiento, tamaño de partícula, morfología, densidad y número de partícula y peso molecular. Los resultados concuerdan con los experimentos de Shaffer,³⁸ y con las predicciones del modelo de Paine,⁴¹ para polimerizaciones en dispersión convencionales.

Se ha investigado en detalle la polimerización en dispersión de MMA en CO_2 comprimido. Homopolímeros, copolímeros al azar, macromonómeros y copolímeros injertados han sido empleados efectivamente como estabilizadores para prevenir la coagulación en el sistema PMMA/ CO_2 .

La polimerización en dispersión de estireno en CO_2 supercrítico usando copolímeros en dibloque anfifílicos también ha sido estudiada en detalle. Los surfactantes que fueron estudiados contienen un bloque anclante de PS y un bloque soluble de PFOA,⁴² o PDMS⁴³. Estas reacciones producen partículas esféricas de poliestireno, las cuales fueron aisladas en forma de polvo seco, obteniéndose un alto rendimiento (>90%). El PS fue obtenido en la forma de un coloide de polímero estable, compuesto de partículas de tamaño submicrónico. Para los estabilizadores copoliméricos de bloque, el balance ancla-soluble, o relación de las dos longitudes de bloque, se encontró que es un factor crucial que afecta la estabilidad del látex resultante en CO_2 , y la morfología de la partícula. La afinidad de estos copolímeros en dibloque anfifílicos por la superficie de la partícula de PS fue confirmada por medidas de tensión interfacial, en una fase continua de CO_2 .⁴⁴

En los estudios de surfactante basado en PFOA, se abordaron los efectos de longitud de cadena, concentración de estabilizador y longitud del bloque de ancla sobre el PS⁴². Se estudiaron una serie de copolímeros de PS-b-PFOA, incrementando la longitud de ambos bloques. El incremento de la longitud del bloque soluble y de la cadena resulta en una disminución del tamaño de partícula, y de su distribución, presumiblemente debido a la mayor efectividad de estabilización de las partículas de PS. Con una longitud de ancla constante, variando el bloque de PFOA, no se produce ninguna tendencia en el peso molecular del PS, o en el tamaño de partícula. No se estudió el efecto de la variación de la longitud de ancla con una longitud de bloque soluble constante.

El homopolímero de PFOA no es un estabilizador eficiente para PS, dando bajos rendimientos de polímero (44%). En contraste, el homopolímero de PFOA fue un estabilizador eficiente para PMMA.

Estabilizadores poliméricos PS-b-PDMS fueron estudiados para determinar los efectos de la longitud del bloque ancla, la longitud del bloque soluble, la presión del CO_2 , la concentración del surfactante, del monómero y del iniciador.⁴³ La longitud de bloque anclante más grande rinde partículas

con un diámetro mayor y una distribución de tamaños de partícula estrecha. Los estabilizadores con un mayor contenido de PDMS resultaron en látex colapsados y partículas coaguladas. Los autores estipulan que esto puede ser debido a la menor relación del bloque ancla - bloque soluble, o debido a la menor solubilidad del surfactante en CO_2 .

Un estudio cinético de la polimerización en dispersión muestra el incremento del peso molecular y la conversión, como una función del tiempo. Como se especula, la concentración del monómero y la concentración del estabilizador afectan la morfología de las partículas resultantes de PS. Adicionalmente, se encontró que la temperatura y la presión de la mezcla de reacción afectan los resultados, como el diámetro promedio de partícula y el peso molecular.

La preparación de dispersiones estables de poli acetato de vinilo (PVAc) y copolímeros de etilén-vinilacetato en CO_2 líquido a condiciones supercríticas ha sido investigada recientemente^{45,46}. Se emplearon estabilizadores basados en fluoruros y siloxanos, incluyendo homopolímeros, copolímeros de bloque y macromonómeros reactivos. Se estudió la influencia de la concentración del estabilizador, el balance ancla-soluble, y la presión, sobre el producto coloidal resultante.

Cooper y colaboradores reportaron recientemente la primera síntesis de microesferas de copolímero entrecruzado en CO_2 ⁴⁷ supercrítico. Divinilbenceno y etilvinilbenceno fueron copolimerizados a 65°C y 310 bar, utilizando AIBN como iniciador. La reacción fue realizada en presencia y en ausencia de un surfactante. Sin surfactante, se obtuvieron partículas de 1.5 - 5 μm . Cuando la polimerización emplea 3 % en peso de surfactante, se obtuvieron partículas mucho más pequeñas y una distribución de tamaños de partícula mucho más estrecha. Rendimientos mayores del 90% fueron obtenidos con surfactante y sin surfactante. Este estudio demuestra la formación de varios tamaños de micro esferas entrecruzadas en CO_2 supercrítico.

Adamsky y Beckman han estudiado la posibilidad de llevar a cabo una polimerización en emulsión inversa de acrilamida, utilizando CO_2 supercrítico^{4,48}. En esta reacción la acrilamida fue polimerizada en la presencia de agua, un cosolvente para el monómero, en una fase continua de CO_2 a 345 bar y 60°C con iniciación de AIBN. La reacción fue conducida con y sin estabilizador. En la ausencia del estabilizador, la polimerización por precipitación de la acrilamida resultó en una alta conversión y alto peso molecular, formándose una masa sólida en el fondo del recipiente de reacción. En la presencia del estabilizador se reportó que la solución de reacción tenía la apariencia de leche blanca lo que indica la formación de

látex; sin embargo, la conversión y peso molecular son comparables a los obtenidos en las reacciones sin estabilización.

En 1993, DeSimone reportó el uso de la técnica de macromonómeros para sintetizar y caracterizar un copolímero injertado⁴⁹. Este trabajo representa la primera confirmación directa de que se pueden formar micelas en una fase continua de CO_2 . Estas aproximaciones de la formación de microemulsiones en fluidos supercríticos no polares han sido el centro de atención de dos recientes artículos de revisión^{50,51}. Debido a la evidencia mostrada en los estudios de DeSimone, Beckman, y Johnston, de que sus surfactantes forman microemulsiones en agua, y en algunos casos moléculas solubles en agua, en CO_2 , estos surfactantes pueden ser utilizados para formar microemulsiones de agua y polimerizaciones en emulsión inversa en CO_2 de monómeros solubles en agua.

Las áreas de polimerización en dispersión y emulsión se han desarrollado lo suficiente en los últimos 30 años, como para convertirse en métodos apropiados para la preparación de partículas esféricas de polímero.

2.1.1.4 Síntesis de Mezclas de Polímeros

La plastificación de polímeros con CO_2 supercrítico ha sido explotada en la realización de mezclas de polímeros. En general, el CO_2 es utilizado para hinchar un sustrato de polímero insoluble en CO_2 y poder infundir un monómero soluble en CO_2 e iniciador hacia el sustrato. La polimerización subsiguiente del monómero genera la mezcla de polímero. Watson y McCarthy utilizaron CO_2 supercrítico para hinchar sustratos sólidos de polímero e infundir monómero de estireno y un iniciador de radicales libres en el polímero hinchado⁵²⁻⁵⁴. La reacción de polimerización fue realizada antes de la descompresión de CO_2 , o después de la descompresión y recompresión con nitrógeno. En un estudio relacionado, estireno (con y sin entrecruzamiento) fue infundido hacia tres sustratos de fluoropolímeros, polimerizado, y subsecuentemente sulfonado para proveer una modificación de la superficie del sustrato polimérico⁵⁵. En un estudio separado, la morfología y propiedades mecánicas de PS/ HDPE (Poliestireno / Polietileno de alta densidad) fueron identificadas⁵⁶. Como en los experimentos previos, el sustrato de polímero, HDPE, fue hinchado en CO_2 en la presencia de estireno e iniciador. La subsiguiente polimerización produjo la mezcla.

2.1.2 Polimerizaciones Catiónicas

Las polimerizaciones catiónicas representan un reto para la ciencia de los polímeros y su extensión a fluidos supercríticos ha sido igualmente difícil. La alta reactividad de los carbocationes resulta en reacciones de polimerización rápidas, pero también lleva a reacciones laterales no

deseables, como transferencia de cadena y terminación. Estas reacciones laterales limitan la utilidad de las polimerizaciones catiónicas.

Estas reacciones laterales son frecuentemente reducidas al disminuir la temperatura. Al enfriar, dado que las reacciones laterales típicamente tienen altas energías de activación, la rapidez de propagación disminuye menos, en comparación con las reacciones secundarias, y se consigue un mayor grado de polimerización.

El método de polimerización catiónica viva ha sido desarrollado para producir polímeros bien definidos⁵⁷. Estos métodos vivos permiten el control del peso molecular, distribución del peso molecular, funcionalidad del grupo terminal, microestructura del polímero y reactividad. También permite la síntesis de copolímeros en bloque con longitudes de bloque y composición precisas. El control de la polimerización en sistemas catiónicos vivos está dado por la estabilización del carbocatión activo a través de interacciones nucleofílicas⁵⁸.

Debido al cambio en las propiedades del solvente, tales como la constante dieléctrica, el CO_2 supercrítico puede ser un medio interesante de estudio para reacciones catiónicas. Una desventaja es la temperatura crítica del CO_2 (31.1°C), dado que las polimerizaciones catiónicas usualmente son realizadas a temperaturas bajas (-70 a -30°C) para disminuir las reacciones laterales. Las polimerizaciones catiónicas en CO_2 supercrítico son inherentemente problemáticas. De hecho, muchos de los experimentos recientes utilizando CO_2 como solvente para las reacciones catiónicas fueron realizado en CO_2 líquido, a bajas temperaturas. Sin embargo, se ha demostrado que se pueden obtener buenos resultados utilizando CO_2 supercrítico líquido. Además, el CO_2 ha mostrado ser inerte a las condiciones de la polimerización catiónica.

Uno de los trabajos más recientes en polimerizaciones catiónicas en CO_2 fue dirigido a la producción industrial de polímeros de hidrocarburos olefínicos importantes. Estos experimentos inicialmente utilizan mecanismos de polimerización por crecimientos de cadena para producir polímero que sea relativamente insoluble en la fase continua de CO_2 , a las condiciones de reacción empleadas. Mientras que estos experimentos frecuentemente resultaron en bajos rendimientos y productos de bajo peso molecular, este trabajo fue fundamental en la demostración de la compatibilidad del mecanismo de crecimiento de cadena catiónico con el CO_2 .

En 1960 un reporte de Biddulph y Plesch exploró la polimerización heterogénea de isobutileno en CO_2 líquido a -50°C ⁵⁹.

En 1970 una patente cubrió la polimerización con precipitación de compuestos de vinilo en CO_2 líquido, incluyendo la polimerización de etil vinil

eter a temperatura ambiente⁶⁰. Esta reacción heterogénea fue catalizada por SnCl_4 o $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$. Se reportó un rendimiento del 57%.

El primer estudio sistemático de polimerizaciones catiónicas en un líquido comprimido fue una serie de documentos a finales de los años 60, reportando la polimerización en precipitación de formaldehído en CO_2 supercrítico y líquido. Un ácido carboxílico, como el ácido acético o el trifluoroacético, fue añadido para catalizar la polimerización⁶¹⁻⁶³. Las polimerizaciones fueron realizadas a 20-50°C y dieron conversiones de 50-60%. Por espectroscopía de infrarrojo se mostró que el CO_2 no se incorporó a la estructura del polímero. Estas mediciones espectroscópicas confirman que el CO_2 es inerte a la propagación de especies catiónicas. También se notó que algo de polímero fue producido en la ausencia de catalizador. Los autores especularon que una impureza puede causar la polimerización en la ausencia de catalizador, debido a que el grado de polimerización se aumenta linealmente con la conversión. En 1969, los autores encontraron que esta impureza era ácido fórmico (formado de la reacción del formaldehído con agua). Con un control cuidadoso de la síntesis del monómero se puede reprimir o incrementar la formación de ácido⁶⁴.

Kennedy, basándose en un trabajo anterior de Plesch,⁵⁹ reportó la polimerización de isobutileno (IB) en CO_2 supercrítico utilizando cloruro de 2-(2,4,4-trimetilpentilo) (TMPCl) como iniciador, y un catalizador tipo ácido de Lewis⁶⁵. Las polimerizaciones fueron realizadas a 32.5-36°C y 75-135 bar. Se añadió cloruro de metilo y su presencia dio mayores conversiones, e índices de polidispersidad menores.

Kennedy estudió los efectos de la temperatura en las polimerizaciones de IB en CO_2 ⁶⁶. Sobre el rango de 32-48°C la conversión cayó de 40% a 4%, y los pesos moleculares disminuyeron de 2×10^3 a 7×10^2 g/mol.

Se sintetizó un copolímero isobutileno - estireno en CO_2 , utilizando cloruro de metilo como cosolvente y el sistema de iniciación TMPCl/ TiCl_4 .⁶⁷ Se produjo una conversión del 15%. Los autores sólo notaron que a mayores tiempos de reacción se producen pesos moleculares mayores.

En la síntesis de poliisobutileno terminado en fenol, se reportó por primera vez un ejemplo de alquilación aromática electrofílica en CO_2 .⁶⁸

La polimerización de 3-metil-1-buteno y 4-metil-1-pentano también fue estudiada en CO_2 supercrítico.^{69,70} Las reacciones fueron realizadas a 140 bar y 32.5 °C con agua residual y AlCl_3 como el catalizador del sistema. Como en la polimerización de IB, un cosolvente fue utilizado para obtener buenos resultados. Para 3-metil-1-buteno, se obtuvieron 40% de conversión, un peso molecular de 1000 g/mol una polidispersidad de 1.41. Para 4-metil-1-pentano los resultados fueron 70%, 1700 g/mol y 2.16, respectivamente.

DeSimone reportó el estudio de la polimerización catiónica de éteres de vinilo en CO_2 supercrítico.^{71,72} Ambas, polimerización en precipitación y homogénea fueron reportadas. El sistema de iniciación está basado en el método de polimerización catiónica viva de Higashimura desarrollado para solventes hidrocarburos. La polimerización comenzó homogénea, pero se convirtió en heterogénea conforme el polímero se precipitó. Los rendimientos obtenidos en CO_2 son similares a los obtenidos en ciclohexano, pero con mucho mayores PDI's. A 60°C la polidispersidad del polímero producido aumenta a más de 9, indicando que no hay control en el peso molecular, quizás debido al incremento de transferencia de cadena al monómero y disminución en la densidad del CO_2 .

La polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos fue iniciada por BF_3 en CO_2 líquido y comparada con las reacciones realizadas en cloruro de metileno⁷². Bis(etoximetil)oxoetano (BEMO) fue polimerizado a -10°C en CO_2 (290 bar). Como se esperaba de la insolubilidad del polímero resultante, la reacción en CO_2 fue heterogénea, pero la misma reacción realizada en cloruro de metileno fue homogénea. Los rendimientos fueron comparables alrededor del 70%.

El intento inicial para realizar la primera polimerización en dispersión catiónica en CO_2 fue con BEMO e IB.⁷² Las polimerizaciones fueron catalizadas con $\text{BF}_3\text{-THF}$ (para BEMO) o SnCl_4 (para IB) y fueron realizadas en la presencia de surfactantes solubles en CO_2 . En la ausencia de surfactante el polímero precipitó. El rendimiento y peso molecular no fueron mejorados por la presencia de surfactantes, pero el polímero producido fue una dispersión estable en CO_2 .

Un ejemplo más conclusivo de polimerización en dispersión catiónica en CO_2 fue realizado con estireno.⁷³ Primero, se sintetizó un surfactante adecuado para el poliestireno en CO_2 . La polimerización fue iniciada con TiCl_4 a 330 bar en un intervalo de temperatura de 0 a 25°C . Estas reacciones fueron muy sensibles a la temperatura. No hubo mejoras en el rendimiento y peso molecular, y no se observó la formación de un coloide estable para las reacciones realizadas a 0°C . A 15°C la presencia del estabilizador llevó a un incremento del rendimiento (de aproximadamente 50% a 95-97%), incrementándose los pesos moleculares y los PDI's. La reacción tenía un apariencia lechosa, indicando la formación de un coloide estable. A 25°C los rendimientos en la presencia y ausencia de estabilizador son menores que a 15°C , y las partículas aparecieron coaguladas, probablemente debido a la mayor rapidez de transferencia de cadena a mayores temperaturas.

2.1.3 Polimerizaciones catalizadas por Metales de Transición.

Se han realizado polimerizaciones catalizadas con metales en CO_2 supercrítico. La polimerización con apertura de anillo (RMOP) de biciclo(2,2,1)-hept-2-ene-(norboreno) en CO_2 fue catalizada con $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2$ (tos=p-toluenosulfonato).^{74,75} Las reacciones fueron realizadas a 65°C en un intervalo de presión de 60 a 435 bar. El polímero insoluble precipitó, y no se encontró una correlación obvia entre presión y peso molecular.

El catalizador $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})_2$ es insoluble en CO_2 , pero puede ser solubilizado por la adición de metanol. Cuando la polimerización se realizó con más del 16% de metanol como cosolvente, el M_n y PDI estuvieron en el mismo intervalo que el polinorboreno producido en la ausencia de metanol, pero el rendimiento se incrementó conforme se aumentaba el contenido de metanol. Además, la reacción fue mucho más rápida en la presencia de metanol. Se encontró un profundo efecto en la microestructura del polímero con el incremento del contenido de metanol. La presencia de metanol disminuye el contenido cis del grupo vinilo del polímero resultante (83% cis sin metanol y 33% cis para 16% de metanol). La adición de un cosolvente polar favorece la trans- propagación de especies al centro del metal, permitiendo el control de la microestructura del polímero al controlar la cantidad de disolvente.

2.1.4 Polimerización de apertura térmica del anillo.

Las polimerizaciones con apertura de anillo representan una ruta accesible para polímeros organometálicos. Otros métodos de síntesis como la polimerización con condensación⁷⁹, no producen polímeros de peso molecular lo suficientemente alto para aplicaciones comerciales. Extendiendo su trabajo los autores investigaron su reacción en CO_2 supercrítico⁸⁰. Realizar una reacción de polimerización con apertura térmica de anillo normalmente requiere compuestos que son difíciles de eliminar. Sin embargo, al utilizar CO_2 supercrítico se evita este problema. La polimerización de apertura térmica del anillo de (1) silaferrocenófono fue realizada en la presencia de CO_2 supercrítico a 207 bar, y a tres temperaturas diferentes. Se requieren más experimentos para determinar la eficiencia de esta reacción en CO_2 supercrítico.

2.2 POLIMERIZACIONES POR CRECIMIENTO EN ETAPAS

2.2.1 Polimerizaciones por condensación en estado fundido.

Hay dos características que hacen que las reacciones por condensación en estado fundido realizadas en la presencia de CO_2 supercrítico sean ventajosas: mayor facilidad de procesamiento y obtención de materiales con alto peso molecular. Muchas reacciones de polimerización son realizadas en estado fundido para producir materiales de alto peso molecular, sin necesidad de disolventes orgánicos. Una desventaja de esta ruta es la alta viscosidad del polímero de alto peso molecular producido. Debido a que el CO_2 es capaz de plastificar al polímero en la fase de fusión, se incrementa el volumen libre del líquido y la viscosidad del material fundido disminuye, lo cual hace que el material sea más fácil de procesar. Debido a que el CO_2 es un agente neumatógeno, y a que es un gas no tóxico al ambiente, es un agente neumatógeno particularmente atractivo para polímeros, como poliésteres y policarbonatos, cuyos usos finales incluyen empaçado para comidas, o aplicaciones para bebidas.

Además de su mejor procesabilidad, los polímeros sintetizados en CO_2 supercrítico pueden tener mayores pesos moleculares.

Los métodos convencionales requieren de alto vacío para la remoción del condensado, pero este método requiere altos costos de capital y mantenimiento para continuar operando durante largos periodos de tiempo a escala comercial. Ya que el CO_2 puede plastificar significativamente los polímeros y solubilizar las moléculas pequeñas de condensado, puede servir para asistir en la remoción del condensado. El incremento del volumen libre como un resultado de la plastificación debe proveer mayor área superficial para la remoción del condensado y también resulta en una mayor movilidad de la cadena que permita una mejor cinética de reacción.

Esta técnica ha sido empleada en la síntesis de policarbonatos, poliésteres y poliamidas.

2.2.2 Polimerizaciones Sol-Gel.

El procesamiento sol-gel es importante para la producción de geles amorfos. La disminución en volumen y el rompimiento de cadenas durante el secado han limitado sus aplicaciones comerciales. Una ruta de procesamiento prometedora para evitar la disminución de volumen y el rompimiento de cadenas es evitar las fuerzas de capilaridad asociadas con el secado con aire por el secado arriba de la temperatura crítica y la presión crítica del solvente, resultando en aerogeles que retienen más del

volumen original del gel mojado. Para evitar los altos costos relacionados con las altas temperaturas y presiones requeridas para los alcoholes supercríticos, se investigó el uso de CO_2 supercrítico.⁷⁶

Debido a que el CO_2 es un medio no polar, la polimerización sol-gel en CO_2 no puede utilizar las formulaciones estándar debido a las grandes cantidades de agua necesaria para la hidrólisis y condensación de los monómeros. Los alcoholes son utilizados generalmente para permitir el mezclado del agua y los monómeros no polares.

La baja miscibilidad del agua y CO_2 fue evitada utilizando la técnica de polimerización sol-gel "libre de agua".⁷⁷

2.2.3 Oxidación Copulativa

El polipirrol ha recibido mucha atención como un polímero orgánico conductor debido a su alta conductividad y buena estabilidad térmica. Es usualmente sintetizado por polimerización oxidativa química en agua, acetato de etilo, acetonitrilo, metanol, o éter. La síntesis de polipirrol ha sido extendida a fluidos supercríticos para tomar ventaja de sus beneficios de procesamiento. El polipirrol fue sintetizado en CO_2 supercrítico con una generación de pirrol por medio de una descarboxilación de 2-carboxilpirrol, lo cual permite el control de la polimerización debido a las altas temperaturas que son requeridas.⁷⁸

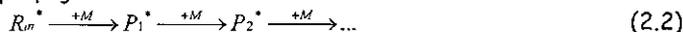
2.3 MODELAMIENTO CLASICO DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.

2.3.1 Polimerización por crecimiento de cadena⁸¹.

La polimerización por crecimiento de cadena es iniciada por especies reactivas, R_{in}^* provenientes de la descomposición de un iniciador.



Dependiendo del tipo de centro activo, la polimerización por crecimiento de cadena puede ser dividida en polimerizaciones por radicales libres, aniónica, ó catiónica. Las especies reactivas, R_{in}^* , son añadidas al monómero para formar un nuevo centro activo, y las moléculas de monómero son añadidas al centro activo sucesivamente. Este proceso es llamado reacción de propagación:



Donde M representa una molécula de monómero, y P_r^* es una molécula de polímero activa, con una longitud de cadena r . En general, la reacción de propagación está representada por:



En la polimerización por crecimiento de cadena, solo las moléculas con un centro activo pueden propagarse, ya que las moléculas de polímero, una vez formadas, pueden ser consideradas como polímero muerto o inactivo para la polimerización por crecimiento de cadena lineal. Las moléculas de polímero muerto no toman parte en más reacciones. El centro activo está siempre al final de la cadena cuando se producen exclusivamente cadenas lineales. El crecimiento de la cadena de polímero es terminado en algún punto por terminación unimolecular o bimolecular. La terminación bimolecular de centros activos ocurre solo en la polimerización por radicales libres

Los enlaces dobles $C=C$ y los enlaces dobles $C=O$ en aldehídos y cetonas son los dos tipos principales de grupos funcionales que experimentan las polimerizaciones por crecimiento de cadena. Las polimerizaciones de enlace doble $C=C$ son más importantes. La mayoría de los monómeros comerciales con doble enlace experimentan polimerizaciones por radicales libres fácilmente (una excepción importante es el propeno). El enlace carbonilo no es generalmente susceptible a la polimerización por radicales primarios, debido a su estructura altamente polarizada. Otra razón es que la mayoría de los monómeros carbonilo (excepto el formaldehído) poseen muy baja temperatura de umbral (la temperatura sobre la cual las cadenas activas de polímero se depolimerizan más rápido de lo que crecen).

La mayoría de los monómeros vinílicos comerciales pueden ser polimerizados por radicales libres. El que un monómero puede ser polimerizado por mecanismos aniónicos o catiónicos, depende del tipo de monómero. Los monómeros con grupos donadores de electrones ligados al doble enlace de los átomos de carbono forman iones carbenio estables y polimerizan mejor con iniciadores catiónicos. Recíprocamente, los monómeros con grupos aceptores de electrones forman carbaniones estables y requieren iniciadores aniónicos.

2.3.1 Polimerización por radicales libres⁸¹

Generalmente, la polimerización por radicales libres consta de cuatro tipos de reacciones elementales:

1) Reacciones de iniciación, las cuales generan radicales continuamente durante la polimerización.



El coeficiente estequiométrico n es dos para la descomposición térmica del iniciador. El radical libre R_n^* derivado del iniciador es llamado radical primario.

2) Reacciones de propagación, las cuales son responsables del crecimiento de las cadenas de polímero por adición de monómero a un centro radical



3) Reacciones de terminación bimolecular entre dos centros radicales, lo cual da un consumo neto de radicales. La ecuación (2.7) corresponde a la desproporción y la (2.8) a la combinación.



Donde P_r es una molécula de polímero de longitud r y no tiene un centro radical, mientras un radical de polímero (o macroradical) de longitud de cadena r tiene el símbolo R_r^*

4) Transferencia de cadena a moléculas pequeñas, lo cual causa la interrupción del crecimiento de radicales poliméricos mientras genera simultáneamente pequeños radicales de transferencia. La reacción de transferencia de cadena no da un consumo neto de radicales, y si los radicales de transferencia son tan reactivos como los radicales de polímero (o más reactivos), estas reacciones no afectarán la rapidez de

polimerización o la rapidez de consumo de monómero, cuando las reacciones de terminación bimolecular son controladas químicamente. Las reacciones de transferencia de cadena a moléculas pequeñas reducen el tamaño de los radicales poliméricos y por esto se incrementa la rapidez de terminación bimolecular, cuando esta reacción es controlada por difusión (la rapidez de terminación bimolecular puede depender de la longitud de la cadena bajo estas condiciones).



X puede ser monómero, una molécula de disolvente, o un agente de transferencia de cadena. Cuando X es una molécula de polímero, se obtienen moléculas de polímero con ramificaciones largas.

Debido a que se producen moléculas de polímero con alto peso molecular desde el inicio de la polimerización, la solución reaccionante puede ser bastante viscosa en la mayor parte del intervalo de conversión de monómero. La alta viscosidad no solo causa problema de mezclado y remoción de calor; también puede afectar la rapidez de reacción (entre moléculas grandes como la terminación bimolecular entre radicales poliméricos).

La polimerización por radicales libres es el método más comúnmente utilizado para la síntesis de polímeros de monómero vinílicos y divinílicos. Algunos monómeros que polimerizan rápido por radicales libres son etileno, estireno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilamida, etc.

2.3.1.1 INICIACION^{pi}

Los radicales pueden ser generados en un gran número de maneras. El método más frecuentemente utilizado es añadir iniciadores químicos, como son compuestos azo y peróxido, al monómero, en bajas concentraciones (usualmente < 1wt% basado en el monómero). Cuando se calienta, el iniciador se descompone, generando radicales, los cuales actúan como centros activos para la adición de monómero.

Para completar el paso de iniciación, los radicales primarios deben añadirse al doble enlace de una molécula de monómero para generar un radical polimérico de longitud de cadena igual a la unidad R_1^* . En la mayoría de las polimerizaciones este paso es mucho más rápido que la velocidad de descomposición del iniciador. La homólisis del iniciador es el paso determinante de la reacción en la secuencia de iniciación, y la rapidez de iniciación, R_I , esta dada por:

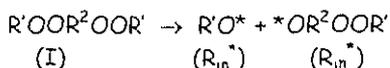
$$R_I = 2 * k_d * j * [I] \quad (2.11)$$

donde f es la eficiencia del iniciador. La eficiencia del iniciador está definida como la fracción de radicales producidos por la descomposición del iniciador que inicia los radicales de polímero, respecto a los radicales totales. No toda molécula de iniciador puede producir dos radicales de polímero; algunos radicales primarios pueden reaccionar consigo mismo, o con otras moléculas, para formar especies estables que no formen radicales poliméricos. La transferencia de cadena al iniciador no disminuye f . La eficiencia del iniciador usualmente tiene valores en el intervalo de 0.2 - 1.0 a bajas conversiones de monómero, cuando las concentraciones de polímero son bajas. La mayor causa de baja eficiencia de iniciador es la recombinación de los pares de radicales, antes de que se difundan, lo cual es llamado el efecto de "caja" o "jaula". Cuando un iniciador se descompone, los radicales primeros R_{in}^* son los vecinos más cercanos por alrededor de 10^{-10} - 10^{-9} s. Durante este intervalo de tiempo están rodeados por una caja de disolvente y moléculas de monómero, a través de las cuales se deben difundir para poder escapar de ella. Debido a que las reacciones entre radicales son extremadamente rápidas, hay una probabilidad razonable de que ocurran reacciones entre radicales primarios.

La recombinación directa puede simplemente regenerar las moléculas de iniciador original, pero pueden ocurrir otras reacciones que consuman radicales primarios sin la formación de cadenas de polímero. En particular, debido a que los iniciadores azo se descomponen con la generación de una molécula de nitrógeno, la recombinación de los radicales primarios resulta en la formación de una molécula estable que no puede generar radicales, y de este modo puede haber una disminución significativa de la eficiencia del iniciador. La eficiencia disminuye conforme aumenta la viscosidad del medio de reacción; de este modo f disminuye durante el curso de la polimerización y puede aproximarse a cero a muy altas concentraciones de polímero, donde el coeficiente de difusión de radicales primarios en la caja es muy pequeño.

En general, cuando seleccionamos un tipo de iniciador, se necesitan considerar la constante de rapidez de descomposición, la solubilidad, la estabilidad del fragmento de iniciador sobre el final de la cadena, y otros factores. Otro punto importante es la actividad del centro radical primario hacia la abstracción de átomos de la estructura del polímero. Esto puede llevar a la ruptura de la cadena larga y posiblemente al entrecruzamiento.

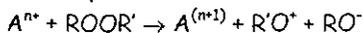
Sobre este punto, solo se han considerado iniciadores monofuncionales. Hay iniciadores bifuncionales disponibles comercialmente. Su función puede ser ilustrada como sigue:



Aún cuando las k_d 's para ambos grupos peróxido sean iguales, no se descomponen al mismo tiempo ambos grupos para una misma molécula de peróxido. De este modo, una fracción significativa de las cadenas del polímero tendrán un grupo peróxido final. Estos grupos peróxido se descompondrán posteriormente, generando radicales de polímero con un fragmento de iniciador en la estructura de la cadena. Los beneficios prácticos incluyen mayores pesos moleculares a la misma temperatura, o pesos moleculares comparables a mayores temperaturas. La polimerización a mayor temperatura resulta en una mayor productividad. Estos beneficios se incrementan sólo cuando la mayoría de las cadenas de polímero se forman por terminación bimolecular de radicales poliméricos. Cuando la transferencia de cadena a moléculas pequeñas produce la mayoría de las cadenas de polímero, estos beneficios no existirán y, debido a que los iniciadores bifuncionales son más caros que los iniciadores monofuncionales, es recomendable que se usen éstos últimos.

La rapidez de descomposición de los compuestos azo y peróxido puede incrementarse con radiación de luz ultravioleta y visible. La energía de activación, E_a , para la iniciación fotoquímica es aproximadamente cero, y la polimerización puede ser iniciada a temperaturas mucho menores. Compuestos como benceno y ciertos disulfuros, cuyos enlaces son tan fuertes como para experimentar homólisis térmica, son iniciadores efectivos bajo radiación ultravioleta. La polimerización fotoquímica ha sido aplicada en revestimientos y tintas para papel, metal, madera y plásticos, circuitos de impresión, y adhesivos.

Otro método de disminución de la energía de activación de la reacción de descomposición de peróxido es la utilización de sistemas de iniciación redox. La adición de un agente reductor resulta en la formación de radicales de una reacción de oxidación - reducción entre los dos componentes. Generalmente, la reacción es ilustrada como sigue:



Donde A es el agente reductor y ROOR' es un peróxido. El destino del radical libre depende de la concentración relativa de agente reductor y monómero. Debido a que la reacción de iniciación redox no produce un par de radicales, el efecto de caja no es operable. A altas concentraciones de monómero la mayoría de los radicales libres inician la polimerización.

Todos los métodos mencionados anteriormente utilizan iniciadores. Hay sin embargo, otros medios para iniciar la polimerización. El estireno y el metacrilato de metilo polimerizan a elevadas temperaturas en la ausencia de un sistema de iniciación por radicales libres. Una desventaja sería del uso de iniciación térmica para estireno es la formación de subproductos no

deseables, los cuales son difíciles de remover para dar una alta calidad al poliestireno.

En la radiación ultravioleta, electrones de alta energía y rayos γ pueden iniciar la polimerización, con o sin la presencia de iniciadores. La iniciación por radiación ha sido utilizada casi exclusivamente para la modificación de polímeros (ramificación, entrecruzamiento, injerto). Estos procesos de radiación son caracterizados por una energía de activación de cero para la generación de radicales y, como consecuencia, una baja energía de activación para la polimerización. Es por ello que, son efectivos a altas y bajas temperaturas. Con iniciación por radiación, los pesos moleculares del polímero se incrementan con el incremento de la temperatura, lo cual es opuesto a las polimerizaciones iniciadas químicamente por radicales libres (la alta energía de activación para la descomposición del iniciador es responsable de esto). La radiación ultravioleta y los electrones tienen poca penetración y, por esto, son utilizados para polimerizaciones en capas delgadas. Los rayos gamma tienen alta penetración pero requieren de instalaciones caras y seguras. La polimerización por radiación puede ser iniciada por radicales, cationes o aniones. La eficacia de un centro radical depende de la química del monómero y las condiciones de la polimerización. La mayoría de las polimerizaciones por radiación son por radicales libres, excepto a muy bajas temperaturas, donde las especies iónicas son suficientemente estables. Con la iniciación por radiación se pueden formar varios intermediarios activos, llevando a una mezcla de reacción muy compleja, con la formación de muchos subproductos, así como la formación de largas ramificaciones y posiblemente entrecruzamiento. Como la energía de los fotones para UV es menor, la radiación UV generalmente da polimerizaciones más limpias, con la formación de cadenas lineales, aunque los monómeros que experimentan fotólisis por radiación UV son limitados.

2.3.1.2 PROPAGACION^{PI}

La reacción de propagación controla la rapidez de crecimiento y la estructura de la cadena del polímero. Los monómeros que experimentan polimerización por radicales libres son comúnmente monosustituídos.

En la polimerización por radicales libres, la microestructura de la cadena es independiente del mecanismo de iniciación y del tipo de iniciación. Los polímeros producidos por radicales libres son atácticos, debido a que el enlace terminal C-C puede rotar libremente durante el crecimiento de la cadena. La ligera preferencia por la colocación sindiotáctica sobre la isotáctica es causada por la repulsión estérica y/o eléctrica entre los sustituyentes en la cadena, aunque a altas temperaturas sus efectos son progresivamente disminuidos.

Para la mayoría de las polimerizaciones por crecimiento de cadena (por radicales libres o iónica), las reacciones de propagación son reversibles a elevadas temperaturas, y la velocidad de depropagación es significativa.



donde k_{dp} es la constante de rapidez para la depolimerización (depropagación) La temperatura de umbral, que es la temperatura a la cual las moléculas activas de polímero se depolimerizan más rápido de lo que crecen, es alcanzada cuando la velocidad de propagación y depropagación son iguales.

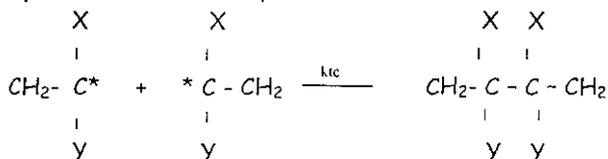
La temperatura de umbral no es un valor singular; es función de la concentración de monómero. A cualquier temperatura existe una concentración de monómero a la cual la reacción en la ecuación (2.12) está en equilibrio. La existencia de esta concentración de equilibrio previene que la conversión de monómero alcance el 100%. Normalmente esta concentración es demasiado baja para detectarla.

Convencionalmente se ha asumido que la constante de rapidez de propagación, K_p , es independiente de la longitud de cadena. La constante de rapidez de propagación es relativamente insensible a la viscosidad del sistema, excepto a altas concentraciones de polímero

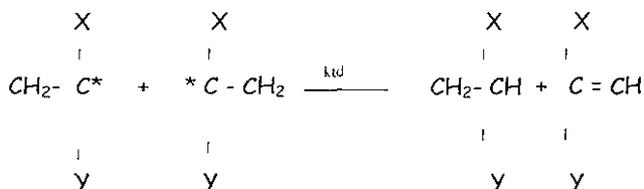
2.3.1.3 TERMINACION²¹

Un centro activo sobre un radical de polímero en crecimiento puede ser destruido por una variedad de procesos, incluyendo terminación por adición de sustancias. Las últimas reacciones son llamadas procesos de inhibición o retardo. Aquí se discuten las reacciones de terminación bimolecular. Aunque uno de los radicales involucrados en la terminación bimolecular puede ser un radical primario, bajo condiciones normales de polimerización dichas reacciones pueden ser despreciables, debido a que la concentración de radicales primarios es menor que la de radicales poliméricos.

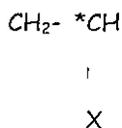
La terminación bimolecular entre dos radicales poliméricos puede ocurrir por combinación o acoplamiento:



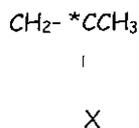
O por desproporción, o bismutación, en cuyo caso se transfiere un protón de una cadena de polímero a la otra. El resultado es la formación de dos moléculas de polímero, una de las cuales tiene un doble enlace terminal.



Las terminaciones por combinación y desproporción pueden ocurrir simultáneamente. La importancia relativa de estos dos modos de terminación depende del tipo de monómero y de la temperatura de polimerización. Los radicales que experimentan terminación por combinación tienen exclusivamente la estructura (1); un ejemplo bien conocido es el estireno, el cual experimenta terminación por combinación, casi exclusivamente, sobre un amplio rango de temperaturas. Por otro lado, los radicales que experimentan desproporción y combinación pueden tener la estructura (2)



Estructura 1



Estructura 2

Debido a que las reacciones de terminación bimolecular son intrínsecamente muy rápidas, estas reacciones parecen ser controladas por difusión, cuando involucran centros reactivos sobre radicales poliméricos. La autoaceleración en la rapidez de polimerización, que es una consecuencia de la terminación controlada por difusión, es usualmente llamada "efecto gel" o "efecto Trommsdorff." La interpretación propuesta es que el incremento en la velocidad es una consecuencia de una disminución en la velocidad de terminación, debido al alto incremento en la viscosidad del medio de reacción, dando un incremento en la concentración de radicales.

2.3.1.4 TRANSFERENCIA DE CADENA A MOLECULAS PEQUEÑAS⁸¹

Durante la polimerización por radicales libres, pueden ocurrir reacciones de transferencia de cadena a moléculas pequeñas. La molécula pequeña puede ser iniciador, monómero, agente de transferencia de cadena, disolvente, inhibidor o impureza. En general estas reacciones de transferencia de cadena pueden ser representadas por:

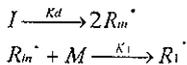


Cuando k'_p es aproximadamente cero (X^* es un radical estable), X es llamado inhibidor. Si k'_p es menor que la constante de rapidez de propagación, k_p , X es llamado retardador. Para que un agente añadido sea un agente de transferencia, k'_p debe ser aproximadamente igual a k_p . Es por ello que el agente de transferencia de cadena reduce la masa molecular pero no afecta la rapidez de polimerización.

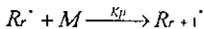
2.3.1.5 CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN LINEAL⁸¹

Las reacciones elementales involucradas en la polimerización lineal por radicales libres (las cadenas producidas son lineales, sin ramificaciones o entrecruzamiento) son las siguientes:

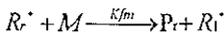
Iniciación



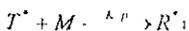
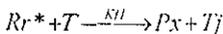
Propagación



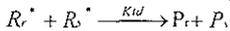
Transferencia de cadena al monómero



Transferencia de cadena a moléculas pequeñas



Terminación por desproporción



Terminación por combinación



Al derivar las ecuaciones cinéticas de rapidez, se hacen usualmente las siguientes consideraciones:

- 1) Todas las constantes de rapidez son independientes de la longitud de cadena.
- 2) Las longitudes de cadena son lo suficientemente largas para que la rapidez total de consumo de monómero pueda ser igualada a las reacciones de consumo de monómero por las reacciones de propagación exclusivamente (esto es llamado frecuentemente como aproximación de cadena larga (LCA))
- 3) Los radicales generados en las reacciones de transferencia de cadena se propagan rápidamente y de este modo no afectan la rapidez de polimerización.
- 4) La hipótesis del estado estacionario (SSH) es válida para las reacciones de radicales. Se puede suponer que los valores de rapidez de generación y consumo de radicales son mucho mayores que la rapidez en el cambio de concentración de radicales con respecto al tiempo.

Derivemos una expresión para la rapidez de polimerización R_p , aplicando las consideraciones anteriores. Las ecuaciones de balance para radicales poliméricos con longitud de cadena 1 y r están dados por

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[R_1^*])}{dt} = RI + K_{fm}[M] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r^*] + K'_{tr}[T^*][M] - K_{tr}[R_1^*][T] - K_{p1}[R_1^*][M] - (K_{tc} + K_{td})[R_1^*][R^*] \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[R_r^*])}{dt} = K'_{tr}[R_{r-1}^*][M] - K_{tr}[R_r^*][M] - K_{pr}[R_r^*][M] - K_{tr}[R_r^*][T] - (K_{tc} + K_{td})[R_r^*][R^*] \quad (r \geq 2) \quad (2.16)$$

Donde RI es la rapidez de iniciación ($RI = 2fk_dI$) y $[R^*] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*]$, el cual es la concentración total de radicales poliméricos. La concentración de radicales de transferencia, $[T]$, está dado por:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[T^*])}{dt} = K_p[R^*][T] - K_t[R^*][M] \quad (2.17)$$

Aplicando la hipótesis de estado estacionario obtenemos:

$$K_p[R^*][T] = K_t[R^*][M] \quad (2.18)$$

Sumando las ecuaciones (2.15) y (2.16) sobre todas las longitudes de cadena (1 a infinito) y sustituyendo la ecuación (2.18) en la suma obtenemos:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[R^*])}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{V} \frac{d(V[R^*_i])}{dt} = R_i + K_t[R^*][M] - K_d[R^*][T] - (K_{tc} + K_{tw})[R^*]^2 = R_i - (K_{tc} + K_{tw})[R^*]^2 \quad (2.19)$$

Aplicando la hipótesis de estado estacionario para la concentración total de radicales poliméricos $[R^*]$, obtenemos:

$$R_i = K_t[R^*]^2 \quad (2.20)$$

De la ecuación (2.20) la concentración total de radicales poliméricos está dada por:

$$[R^*] = (R_i / K_t)^{0.5} \quad (2.21)$$

Basándose en la aproximación de cadena larga, la rapidez de polimerización, R_p , está dada por:

$$R_p = -\frac{1}{V} \frac{d(V[M])}{dt} = K_p[R^*][M] = \left(\frac{K_p}{K_t^{0.5}} \right) R_i^{0.5} [M] \quad (2.22)$$

ya que $R_i = 2fK_d[I]$

$$R_p = \left(\frac{K_p}{K_t^{0.5}} \right) (2fK_d[I])^{0.5} [M] \quad (2.23)$$

La ecuación (2.23) predice una dependencia de primer orden respecto a la concentración de monómero y una dependencia de raíz cuadrada respecto a la concentración de iniciador. Esto último es consecuencia directa de la naturaleza bimolecular de la reacción de terminación

Ahora, consideramos la distribución en peso de tamaños de cadena, $W(r)$ Aplicando la hipótesis de estado estacionario para radicales poliméricos con longitud de cadena 1 y r ($r \geq 2$), obtenemos:

$$[R^*]_1 = \frac{R_i + K_{fm}[M][R^*] + K_{ft}[T][R^*]}{K_p[M] + K_{fm}[M] + K_{ft}[T] + (K_{tc} + K_{td})[R^*]} \quad (2.24)$$

$$[R^*]_r = \frac{K_p[M][R^*]_{r-1}}{K_p[M] + K_{fm}[M] + K_{ft}[T] + (K_{tc} + K_{td})[R^*]} \quad (2.25)$$

Introduzcamos los siguientes grupos adimensionales

$$\tau = \frac{R_{td} + R_f}{R_p} = \frac{K_{td}[R^*] + K_{fm}[M] + K_{ft}[T]}{K_p[M]} \quad (2.26)$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} = \frac{K_{tc}[R^*]}{K_p[M]} \quad (2.27)$$

Donde:

Rapidez de propagación

$$R_p = K_p[R^*][M]$$

Rapidez de terminación por desproporción

$$R_{td} = K_{td}[R^*]^2$$

Rapidez de terminación por combinación

$$R_{tc} = K_{tc}[R^*]^2$$

Rapidez de transferencia de cadena

$$R_f = K_{fm}[R^*][M] + K_{ft}[R^*][T]$$

Donde $R_t = R_{td} + R_{tc}$. Las ecuaciones (2.24) y (2.25) pueden ser simplificadas Como se muestra a continuación:

$$[R^*]_1 = \frac{\tau + \beta}{1 + \tau + \beta} [R^*] \quad (2.28)$$

$$[R^*]_r = \frac{1}{1 + \tau + \beta} [R^*]_{r-1} \quad (2.29)$$

En consecuencia,

$$[R^*]_r = [R^*] (\tau + \beta)^{r-1} \quad (2.30)$$

Donde $\phi = 1 / (1 + \tau + \beta)$

Ahora, consideramos la rapidez de producción de moléculas de polímero con longitud de cadena r , $R_{FP}(r)$, la cual está dada por:

$$R_{FP}(r) = \frac{1}{V} \frac{d(V[P_r])}{dt} = (K_{fm}[M] + K_{fp}[T] + K_{td}[R^*])[R^*]_r + \frac{1}{2} K_{tc} \sum_{i=1}^{r-1} [R^*]_i [R^*]_{r-i} \quad (2.31)$$

Sustituyendo por $[R^*]$ y utilizando la ecuación (2.30) obtenemos:

$$R_{FP}(r) = K_p [R^*] [M] \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r-1) \right\} \phi^r \quad (2.32)$$

La distribución instantánea en peso de longitud de cadena, $W(r)$, está dada entonces por

$$W(r) = \frac{r R_{FP}(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} r R_{FP}(r)} \quad (2.33)$$

$$= \frac{(\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r-1) \right\} r \phi^r}{1 + \tau + \beta}$$

$$= (\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r-1) \right\} r \phi^{r+1}$$

Si β es mucho menor que τ , la mayoría de las cadenas son formadas por transferencia de cadena y/o terminación por desproporción. La ecuación (2.33) se reduce entonces a:

$$W(r) = \tau^2 r \phi^{r+1} = r \left(\frac{1}{1 + \tau} \right)^{r-1} \left(\frac{\tau}{1 + \tau} \right)^2 \quad (2.34)$$

Aquí, $1/(1+\tau)$ es la probabilidad de crecimiento para un radical de polímero dado, y $\tau/(1+\tau)$ es la probabilidad de que un radical de polímero deje de crecer. De aquí que la ecuación (2.34) sea esencialmente la misma distribución derivada para la polimerización lineal por crecimiento en etapas, basada en argumentos estadísticos.

Algunas veces es más conveniente describir la distribución de longitud de cadena como una función continua, más que como una función discreta y esto puede hacerse frecuentemente con errores pequeños, ya que r es usualmente muy larga. La siguiente aproximación puede ser útil:

$$W(r) \approx (\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r-1) \right\} r \exp\{-(\tau + \beta)r\} \quad (2.35)$$

Nótese que $(\tau + \beta)$ tiene un valor de 10^{-6} a 10^{-2} para polimerizaciones usuales de radicales libres, por lo que $(\tau + \beta)$ es mucho menor que 1.

La longitud de cadena promedio en peso, P_w , para el polímero producido instantáneamente está dada por:

$$P_w = \sum_{r=1}^{\infty} r W_{(r)} = \frac{\tau(2 + \tau + \beta) + \beta(3 + \tau + \beta)}{(\tau + \beta)^2} \quad (2.36)$$

$$= \frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2}$$

La longitud de cadena promedio en número instantánea, P_N , está dada por

$$P_N = \frac{1}{\sum_{r=1}^{\infty} W_{(r)}/r} = \frac{(1 + \tau + \beta)}{(\tau + \beta/2)} = \frac{1}{(\tau + \beta/2)} \quad (2.37)$$

El índice de polidispersidad, PDI, para polímero producido instantáneamente está dado por:

$$PDI = \frac{P_w}{P_N} = \frac{(2\tau + 3\beta)(\tau + \beta/2)}{(\tau + \beta)^2} \quad (2.38)$$

Si $\beta=0$, la terminación por combinación no ocurre, y el índice de polidispersidad toma su valor máximo, $PDI=2$. Por otro lado, si $\tau=0$, la terminación de cadena es solamente de tipo bimolecular, a través de combinación, y PDI tomará su valor mínimo, ($PDI=1.5$).

Los valores para $W_{(r)}$, P_w , P_N y PDI derivados aquí dan las propiedades instantáneas. En la polimerización lineal por radicales libres las moléculas de polímero, una vez formadas, son inertes y no reaccionan posteriormente. En general, debido a que las concentraciones de monómero, iniciador y agente de transferencia de cadena cambian con el tiempo, la distribución de longitudes de cadena del polímero acumulado es siempre más ancha que la distribución instantánea. Particularmente, cuando la terminación bimolecular es fuertemente controlada por difusión y la mayoría de las cadenas de polímero son producidas por terminación bimolecular, la distribución acumulada se ensancha significativamente con el incremento de la conversión. El índice de polidispersidad para polímeros comerciales es usualmente mayor que 2 y éste es el resultado de un giro en los promedios de masa molecular de las distribuciones instantáneas. La distribución acumulada y sus promedios pueden ser calculados como sigue:

$$W_{(r)} = \frac{1}{x} \int_0^x W_{(r)} dx \quad (2.39)$$

$$\bar{P}_w = \frac{1}{x} \int_0^x P_w dx \quad (2.40)$$

$$\bar{P}_n = \frac{x}{\int_0^x P_n dx} \quad (2.41)$$

$$PDI = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \quad (2.42)$$

Las barras superiores denotan propiedades acumuladas. Estas integrales pueden ser remplazadas con ecuaciones diferenciales ordinarias equivalentes, las cuales pueden ser resueltas rápidamente. La variación de parámetros cinéticos de $W_{(r)}$ con respecto a la conversión debe ser conocida para calcular las propiedades acumuladas.

2.3.1.6 Efecto de la Temperatura⁸¹.

En la polimerización por radicales libres, iniciada por la descomposición térmica de un iniciador, la velocidad de polimerización esta dada por la ec. (2.23) y el efecto de la temperatura puede ser estimado por el cambio en la relación de las tres constantes de rapidez $K_p(K_d/K_t)^{0.5}$, debido a que se considera que cada constante cinética de rapidez sigue la ecuación de Arrhenius para la energía de activación de la polimerización.

CAPITULO 3 MODELAMIENTO

3.1 DESCRIPCIÓN DEL MODELO MATEMATICO DE LA POLIMERIZACION EN DISPERSION EN FLUIDOS SUPERCRITICOS^{82,83}.

Las polimerizaciones en dispersión convencionales de monómeros no saturados son realizadas comúnmente en medios de dispersión acuosos u orgánicos. El CO_2 supercrítico representa una alternativa atractiva desde el punto de vista ambiental, para la eliminación del uso de disolventes orgánicos tóxicos y flamables, y de la generación de grandes volúmenes de desechos acuosos. Utilizando CO_2 supercrítico como medio para la polimerización en dispersión por radicales libres de monómeros vinílicos, el polímero puede ser fácilmente aislado como polvo por un simple venteo del CO_2 .

En la industria de manufactura de plásticos, más de 7 billones de toneladas métricas de solventes orgánicos y halogenados son utilizados en el mundo cada año como auxiliares de proceso, así como agentes de limpieza y dispersantes. Es por ello que la industria de solventes está considerando alternativas que puedan reducir o eliminar el impacto negativo que la emisión de solventes pueda tener sobre el ambiente. Para reducir la carga ambiental se tienen que encontrar maneras de realizar plásticos que sean amigables ambientalmente desde el inicio. Un desarrollo más radical sería la eliminación de solventes peligrosos y la creación de polímeros de buena calidad utilizando una nueva clase de solventes (CO_2 supercrítico), los cuales sean relativamente inofensivos y baratos.

Una polimerización en dispersión por radicales libres es un proceso heterogéneo en el cual se forman partículas de látex en la presencia de un estabilizador adecuado en una mezcla de reacción inicialmente heterogénea. Desde un punto de vista cinético se considera que la polimerización de MMA toma lugar en tres etapas distintas,

Etapas 1: Durante la primera etapa, se forman radicales primarios, por la fragmentación térmica del iniciador, los cuales reaccionan rápidamente con moléculas de monómero para producir cadenas de polímero que son insolubles en la fase del monómero. La agregación de cadenas de polímero, cercanas unas de otras resulta en la formación de microdominios de polímero inestable. La mezcla de reacción consiste principalmente de monómero puro, debido a que la concentración de polímero es menor que su límite de solubilidad, por lo cual, la polimerización durante esta etapa puede ser descrita como una polimerización en solución.

Etapa 2: Debido a la estabilidad muy limitada de los microdominios, éstos se agregan rápidamente para formar las partículas de polímero primario, también llamadas dominios. A partir de este punto, la polimerización ocurre en dos fases, llamadas la fase rica en polímero y la fase continua, rica en monómero. Esta etapa se extiende desde el tiempo de aparición de la fase separada de polímero hasta una fracción de conversión de monómero, X_c , a la cual la concentración de monómero en la fase continua desaparece. Se asume que durante esta etapa, la rapidez de transferencia de masa de monómero y solvente de la fase continua a la fase polímero es muy rápida así que la última se mantiene saturada con monómero y CO_2 . La rapidez global de polimerización esta dada por la suma de las rapidices de polimerización en las dos fases.

Etapa 3: Finalmente, a más altas conversiones de monómero ($X_c < X < 1.0$), la polimerización continúa solo en la fase rica en polímero. Las partículas de polímero se hinchan con monómero y CO_2 . De este modo, la fracción en masa del monómero en la fase del polímero disminuye conforme la conversión total de monómero se aproxima a su valor limite. Durante esta etapa los fenómenos controlados por difusión (efecto gel y efecto vítreo) se vuelven muy importantes.

Las propiedades morfológicas (tamaño de partícula, porosidad, etc.) de las partículas de producto se relacionan directamente con la nucleación, crecimiento y agregación de las partículas primarias de polímero, las cuales se forman durante las etapas iniciales de la polimerización en dispersión.

3.2 Mecanismos de Reacción y Balances Molares de las Especies⁸².

El mecanismo de la polimerización en dispersión por radicales libres de MMA en CO_2 supercrítico puede ser descrito en términos de las siguientes reacciones elementales:

Iniciación



Propagación



Transferencia de cadena al monómero



Transferencia de cadena a moléculas pequeñas



Terminación por desproporción



Terminación por combinación



En el esquema cinético anterior, los símbolos I y M denotan las moléculas de iniciador y monómero, respectivamente. Los radicales primarios, formados por la fragmentación del iniciador, son denotados por el símbolo I*. Los símbolos R_x^* y P_x son utilizados para identificar a los macroradicales y a las cadenas de polímero inactivo con x unidades de monómero, respectivamente. Se puede notar que las reacciones elementales pueden tomar lugar en la fase de monómero (j=1) y/o en la fase de polímero (j=2).

Basado en el esquema cinético anterior, se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales para describir la variación con el tiempo del monómero, iniciador, cadenas de polímero vivo y muerto, en cada fase:

$$\frac{1}{V_j} \frac{d([M]_j)}{dt} = K_{pi} * \frac{[M]_j}{[M]_0} * \lambda_{0,j} + K_{p'j} * \frac{[M]_j}{[M]_0} * [T^*]_j * \lambda_{0,j} \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{V_j} \frac{d([I]_j)}{dt} = -K_{di}[I]_j \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{V_j} \frac{d([R^*_{x,j}])}{dt} = 2fK_{di}[I]_j + K_{fmj}[M]_j \sum_{x=1}^{\infty} [R^*_{y,j}] \phi_j(x-1) + K_{tpj}[M]_j [R^*_{x-1,j}] \phi_j \quad (3.11)$$

$$\left\{ [1 - \delta(x-1)](K_{pi} + K_{fm})[M]_j + (K_{ti} + K_{tm}) \sum_{i=1}^{\infty} [R^*_{i,j}] \right\} [R^*_{x,j}] \phi_j - K_{td} * [T]_j * [R^*_{x,j}] * \phi_j$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{V_j} \frac{d([P_n]V_j)}{dt} &= \sum_{j=1}^2 (K_{mj}[M]_j) \quad (3.12) \\
 &+ k_{td} \sum_{j=1}^2 [R^*_{y,j}] \phi [R^*_{x,j}] \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 K_{tj} \sum_{j=1}^{i-1} [R^*_{y,j}] [R^*_{x,i-j}] \phi + K_{m1} * [T]_1 * [R^*_{x,j}]
 \end{aligned}$$

Donde $\delta(x)$ es la función delta de Kronecker, definida en la ecuación (3.13)

$$\begin{aligned}
 \delta(x) &= 1 \text{ si } x=0 \\
 \delta(x) &= 0 \text{ si } x \neq 0
 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Y $\phi_j = V_j/V$ es la fracción en volumen de la fase j. Las ecuaciones (3.11) y (3.12) representan la rapidez neta de producción de cadenas de polímero activo de longitud x en la fase j, y la velocidad neta de producción de cadenas de polímero inactivo de longitud x, respectivamente. Estas expresiones de rapidez pueden ser obtenidas por la combinación de las expresiones de rapidez de reacción de las reacciones elementales que describen la generación y consumo de cadenas de polímero "vivo" o "muerto" de longitud x.

Para reducir el sistema "infinito" de ecuaciones de balance, para cadenas de polímero "vivo" o "muerto", se utiliza el método de momentos. En consecuencia, las propiedades moleculares promedio (M_n , M_w) son expresadas en términos de los momentos de la distribución de pesos moleculares del polímero "muerto". Siguiendo el desarrollo de Kiparissides y colaboradores⁸³, los momentos de la distribución total de longitudes de cadena en número (NCLD) de macrorradicales y cadenas de polímero "muerto" son definidos como:

$$\lambda_{ij} = \sum_{x=1}^{\infty} X^i R^*_{x,j} \quad \mu_i = \sum_{x=1}^{\infty} X^i P_x \quad (3.14)$$

Donde λ_{ij} es el momento i de la NCLD para polímero "vivo" en la fase j y μ_i el momento i de la NCLD para polímero "muerto". Las ecuaciones de momentos necesarias se obtienen al multiplicar cada término de las ecuaciones (3.11) y (3.12) por X^i y sumando las expresiones resultantes sobre el rango total de variación de x. Siguiendo ese procedimiento se obtienen las siguientes expresiones:

Ecuaciones de momentos para polímero "vivo":

$$\begin{aligned}
 r_{\lambda_{i,j}} &= 2 f K_{d,j} [I]_j \phi_j + K_{m1} [M]_1 \lambda_{0,i} \phi_1 + K_{m1} [M]_1 \sum_{k=0}^{i-1} \binom{i}{k} \lambda_{k,i} \phi_1 \\
 &\{ (K_{t1} + K_{m1}) [M]_1 + K_{t1} \lambda_{0,i} \} \lambda_{i,i} \phi_1
 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Ecuaciones de momentos para polímero "muerto":

$$r_{20} = \sum (K_{\beta j} [M]_j + K_{\omega j} \lambda_{0,j}) \lambda_{i,j} \varphi + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 K_{\omega j} \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} \lambda_{k,j} \lambda_{i-k,j} \varphi \quad (3.16)$$

Los pesos moleculares promedio en número y en peso pueden ser expresados en términos de los momentos de NCLDS de cadenas de polímero vivo y muerto como sigue:

$$M_n = MWm \frac{\mu_1 + \lambda_{1,1} + \lambda_{1,2}}{\mu_0 + \lambda_{0,1} + \lambda_{0,2}} \approx MWm \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (3.17)$$

$$M_w = MWm \frac{\mu_2 + \lambda_{2,1} + \lambda_{2,2}}{\mu_1 + \lambda_{1,1} + \lambda_{1,2}} \approx MWm \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (3.18)$$

3.3 DISTRIBUCIÓN DE MONÓMERO⁸³.

Uno de los aspectos más importantes en el desarrollo de un modelo matemático general para la polimerización en dispersión de MMA en CO₂ supercrítico, es la predicción adecuada de la presión en el reactor con respecto al tiempo. Esto requiere considerar en forma adecuada la distribución del monómero y solvente en las distintas fases, la fase rica en monómero y la fase rica en polímero. Para esta aplicación, la fase separada rica en monómero se presentará desde al inicio hasta la conversión crítica de monómero, X_c, en la cual la concentración de monómero en la fase continua desaparece. La desaparición de monómero en la fase continua es seguida por una caída de presión en el reactor. En la etapa 2, la fase rica en polímero es saturada con monómero y disolvente y de este modo la relación monómero a polímero permanece constante, reflejando la solubilidad de equilibrio del monómero en la fase de polímero. A continuación se presentan las ecuaciones de balance de masa más detalladas para el cálculo de la distribución de MMA en las dos fases. Como se mencionó anteriormente, la polimerización de MMA en CO₂ supercrítico se considera que toma lugar en tres etapas.

Etapa 1: 0 < X < X_c. En la primera etapa, la distribución de masa de monómero en la fase rica en monómero, M₁, y en la fase rica en polímero, M₂, será dada por las siguientes ecuaciones:

$$M_1 = M_0(1-X); \quad M_2 = 0 \quad (3.19)$$

Etapa 2: X_c < X < X_c. En la segunda etapa, la distribución de monómero en las fases 1 y 2 estará dada por las siguientes ecuaciones

$$M_1 = M_0 \left[(1-X) - X / [X_c(1+K)] + X / (1+K) \right] \quad (3.20)$$

$$M_2 = M_0 X (1/X_c - 1) / (1+K) \quad (3.21)$$

$$X_c = \varphi_{2,p} \rho_p / [\varphi_{2,p} \rho_p + \varphi_{2,s} \rho_s + \varphi_{2,m} \rho_m]$$

Donde X_c es la conversión crítica de monómero, $\varphi_{2,p}, \varphi_{2,s}, \varphi_{2,m}$, son las fracciones en volumen de polímero, solvente y monómero, respectivamente, y K relaciona la masa del solvente a la masa de monómero en la fase rica en polímero:

$$V_{2,s}\rho_s / (V_{2,m}\rho_m) = K \quad (3.22)$$

Etapa 3: $X_c < X < 1$. En la tercera etapa, la polimerización toma lugar solo en la fase de polímero bajo condiciones de escasez de monómero. En consecuencia, la distribución de monómero toma la siguiente forma:

$$M_1 = 0; \quad M_2 = M_0(1-X) \quad (3.23)$$

3.4 ECUACIONES DE TRABAJO.

El modelo usado en este trabajo usa básicamente las ecuaciones propuestas por Kiparissides.⁸³ En esta sección se listan las ecuaciones usadas tal cual se programaron. Se precisan algunos balances y cálculos, pero el principal cambio respecto al modelo original de Kiparissides, es que en este trabajo se hace uso del modelo de Vivaldo-Lima y colaboradores⁸⁴ para modelar el efecto difusivo en las distintas reacciones consideradas (efecto vítreo y de autoaceleración, así como efecto difusional sobre la reacción de iniciación).

Las ecuaciones (3.24) a (3.29) muestran la forma de distribución de monómero entre las fases; las ecuaciones (3.30) a (3.40) muestran el cálculo de volúmenes; las ecuaciones (3.41) a (3.44) muestran los cálculos de concentraciones de monómero e iniciador en las distintas fases. Las ecuaciones (3.45) a (3.47) muestran el cálculo de fracción de volumen libre para poder estimar el efecto difusivo en las constantes cinéticas de propagación, terminación e iniciación.

Finalmente, las ecuaciones (3.64) a (3.78) muestran las ecuaciones de momentos resultantes, y las ecuaciones necesarias para el cálculo de pesos moleculares promedio.

Distribución de monómero

$$0 < X < X_S$$

$$Gm_1 = Gm_0 * (1 - X) \quad (3.24)$$

$$Gm_2 = 0 \quad (3.25)$$

$$X_S < X < X_c$$

$$Gm_1 = Gm_0 * \left(1 - X - \frac{X}{X_c} * (1 + K) + \frac{X}{1 + K} \right) \quad (3.26)$$

$$Gm_2 = Gm_0 * X * \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ X_c & \\ 1 + K & \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

$$X_c < X < 1.0$$

$$Gm_1 = 0 \quad (3.28)$$

$$Gm_2 = Gm_0 * (1 - X) \quad (3.29)$$

Calculo de volúmenes

$$Vm_1 = \frac{Gm_1}{\rho_m} \quad (3.30)$$

$$Vm_2 = \frac{Gm_2}{\rho_m} \quad (3.31)$$

$$Vp_2 = \frac{Gm_0 * X}{\rho_p} \quad (3.32)$$

$$Vs_2 = \frac{K * Vm_2 * \rho_m}{\rho_s} \quad (3.33)$$

$$S_2 = Vs_2 * \rho_s \quad (3.34)$$

$$S_1 = S - S_2 \quad (3.35)$$

$$Vs_1 = \frac{S_1}{\rho_s} \quad (3.36)$$

$$V_1 = Vm_1 + Vs_1 \quad (3.37)$$

$$V_2 = Vm_2 + Vs_2 + Vp_2 \quad (3.38)$$

$$V = V_1 + V_2 \quad (3.39)$$

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V} \quad (3.40)$$

$$\varphi_2 = \frac{V_2}{V}$$

Concentraciones

$$[M]_1 = \frac{Gm_1}{mwm * V_1} \quad (3.41)$$

$$[M]_2 = \frac{Gm_2}{mwm * V_2} \quad (3.42)$$

Para la partición de iniciador se hizo la suposición de que el iniciador se distribuye de la misma manera en que lo hace el monómero.

$$[I] = \frac{[I]_1}{[M]_1 + 1} \quad (3.43)$$

$$[I] = [I]_1 - [I]_2 \quad (3.44)$$

Fracción de volumen Libre

$$Vf_0 = 0.025 + am * (T - Tgm) * \left(\frac{Vm_0}{V_0} \right) + as * (T - Tgs) * \left(\frac{VS_0}{V_0} \right) \quad (3.45)$$

$$Vf_1 = 0.025 + am * (T - Tgm) * \left(\frac{Vm_1}{V_1} \right) + as * (T - Tgs) * \left(\frac{VS_1}{V_1} \right) \quad (3.46)$$

$$Vf_2 = 0.025 + am * (T - Tgm) * \left(\frac{Vm_2}{V_2} \right) + as * (T - Tgs) * \left(\frac{VS_2}{V_2} \right) + ap * (T - Tgp) * \left(\frac{Vp_2}{V_2} \right) \quad (3.47)$$

Constante cinéticas efectivas (efectos difusionales).

$$Kp1 = Kp10 * \exp\left(-B * \left(\frac{1}{Vf_1} - \frac{1}{vfcr_2}\right)\right) \quad (3.48)$$

$$Kp2 = Kp20 * \exp\left(-B * \left(\frac{1}{Vf_2} - \frac{1}{vfcr_2}\right)\right) \quad (3.49)$$

$$Ktcn1 = Ktc10 * \exp\left(-A_1 * \left(\frac{1}{Vf_1} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.50)$$

$$Ktcw1 = Ktc10 * \left(\frac{Pn}{Pw}\right)^{\frac{x}{2}} * \exp\left(-A_1 * \left(\frac{1}{Vf_1} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.51)$$

$$Ktcn2 = Ktc20 * \exp\left(-A_2 * \left(\frac{1}{Vf_2} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.52)$$

$$Ktcw2 = Ktc20 * \left(\frac{Pn}{Pw}\right)^{\frac{x}{2}} * \exp\left(-A_2 * \left(\frac{1}{Vf_2} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.53)$$

$$Ktdn1 = Ktd10 * \exp\left(-A_1 * \left(\frac{1}{Vf_1} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.54)$$

$$Ktdw1 = Ktd10 * \left(\frac{Pn}{Pw}\right)^{\frac{x}{2}} * \exp\left(-A_1 * \left(\frac{1}{Vf_1} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.55)$$

$$Ktdn2 = Ktd20 * \exp\left(-A_2 * \left(\frac{1}{Vf_2} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.56)$$

$$Ktdw2 = Ktd20 * \left(\frac{Pn}{Pw}\right)^{\frac{x}{2}} * \exp\left(-A_2 * \left(\frac{1}{Vf_2} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.57)$$

$$Ktn1 = Ktcn1 + Ktdn1 + (crd * Kp1 * (1 - X)) \quad (3.58)$$

$$Ktn2 = Ktcn2 + Ktdn2 + (crd * Kp2 * (1 - X)) \quad (3.59)$$

$$Ktw1 = Ktcw1 + Ktdw1 + (crd * Kp1 * (1 - X)) \quad (3.60)$$

$$Ktw2 = Ktcw2 + Ktdw2 + (crd * Kp2 * (1 - X)) \quad (3.61)$$

$$f1 = f * \exp\left(-D\left(\frac{1}{Vf_1} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.62)$$

$$f2 = f * \exp\left(-D\left(\frac{1}{Vf_2} - \frac{1}{Vf_0}\right)\right) \quad (3.63)$$

Conversión Total

$$\frac{dX}{dt} = Kp1 \left[\frac{M}{M}_p\right] \lambda_{0,1} + Kp2 \left[\frac{M}{M}_p\right] \lambda_{0,2} + K'p1 \left[\frac{M}{M}_p\right] \lambda_{0,1} + K'p2 \left[\frac{M}{M}_p\right] \lambda_{0,2} \quad (3.64)$$

Concentración Total de iniciador

$$\frac{d[I]}{dt} = -Kd1[I]_1 - Kd2[I]_2 \quad (3.65)$$

Concentración Total de agente de transferencia

$$\frac{d[T]}{dt} = -Kf1[T]_1 \lambda_{0,1} - Kf2[T]_2 \lambda_{0,2} \quad (3.66)$$

Concentración total de radicales de agente de transferencia

$$\frac{d[T^*]}{dt} = Kf1[T]_1 \lambda_{0,1} - K'p1[M]_1 [T^*]_1 + (Kf2[T]_2 \lambda_{0,2} - K'p2[M]_2 [T^*]_2) \quad (3.67)$$

Momento cero para polímero vivo en la fase 1

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{0,1}}{dt} &= 2f1Kd1[I]_1 \varphi_1 + Kfm1[M]_1 \lambda_{0,1} \varphi_1 + Kp1[M]_1 \lambda_{0,1} \varphi_1 \\ &- ((Kp1 + Kfm1)[M]_1 + Ktm1 \lambda_{0,1}) \lambda_{0,1} \varphi_1 \end{aligned} \quad (3.68)$$

Momento cero para polímero vivo en la fase 2

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{0,2}}{dt} &= 2f2Kd2[I]_2 \varphi_2 + Kfm2[M]_2 \lambda_{0,2} \varphi_2 + Kp2[M]_2 \lambda_{0,2} \varphi_2 \\ &- ((Kp2 + Kfm2)[M]_2 + Ktm2 \lambda_{0,2}) \lambda_{0,2} \varphi_2 \end{aligned} \quad (3.69)$$

Momento uno para polímero vivo en la fase 1

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{1,1}}{dt} &= 2f1Kd1[I]_1 \varphi_1 + Kfm1[M]_1 \lambda_{0,1} \varphi_1 + Kp1[M]_1 (\lambda_{0,1} + \lambda_{1,1}) \varphi_1 \\ &- ((Kp1 + Kfm1)[M]_1 + Ktm1 \lambda_{0,1}) \lambda_{1,1} \varphi_1 \end{aligned} \quad (3.70)$$

Momento uno para polímero vivo en la fase 2

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{1,2}}{dt} &= 2f2Kd2[I]_2 \varphi_2 + Kfm2[M]_2 \lambda_{0,2} \varphi_2 + Kp2[M]_2 (\lambda_{0,2} + \lambda_{1,2}) \varphi_2 \\ &- ((Kp2 + Kfm2)[M]_2 + Ktm2 \lambda_{0,2}) \lambda_{1,2} \varphi_2 \end{aligned} \quad (3.71)$$

Momento dos para polímero vivo en la fase 1

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{2,1}}{dt} &= 2f1Kd1[I]_1 \varphi_1 + Kfm1[M]_1 \lambda_{0,1} \varphi_1 + Kp1[M]_1 (\lambda_{0,1} + 2\lambda_{1,1} + \lambda_{2,1}) \varphi_1 \\ &- ((Kp1 + Kfm1)[M]_1 + Ktm1 \lambda_{0,1}) \lambda_{2,1} \varphi_1 \end{aligned} \quad (3.72)$$

Momento dos para polímero vivo en la fase 2

$$\frac{d\lambda_{2,2}}{dt} = 2f_2 Kd_2 [I]_p \varphi_2 + Kfm_2 [M]_p \lambda_{0,2} \varphi_2 + Kp_2 [M]_p (\lambda_{0,2} + 2\lambda_{1,2} + \lambda_{2,2}) \varphi_2 - ((Kp_2 + Kfm_2) [M]_p + Ktw_2 \lambda_{0,2}) \lambda_{2,2} \varphi_2 \quad (3.73)$$

Momento cero para polímero muerto (fase 2 únicamente)

$$\frac{dr_0}{dt} = (Kfm_1 [M]_1 + Ktdn_1 \lambda_{0,1}) \lambda_{0,1} \varphi_1 + (Kfm_2 [M]_2 + Ktdn_2 \lambda_{0,2}) \lambda_{0,2} \varphi_2 + \frac{1}{2} Ktcn_1 \lambda_{0,1} \lambda_{0,1} \varphi_1 + \frac{1}{2} Ktcn_2 \lambda_{0,2} \lambda_{0,2} \varphi_2 \quad (3.74)$$

Momento uno para polímero muerto (fase 2 únicamente)

$$\frac{dr_1}{dt} = (Kfm_1 [M]_1 + Ktdn_1 \lambda_{0,1}) \lambda_{1,1} \varphi_1 + (Kfm_2 [M]_2 + Ktdn_2 \lambda_{0,2}) \lambda_{1,2} \varphi_2 + \frac{1}{2} Ktcn_1 (\lambda_{0,1} \lambda_{1,1} + \lambda_{1,1} \lambda_{0,1}) \varphi_1 + \frac{1}{2} Ktcn_2 (\lambda_{0,2} \lambda_{1,2} + \lambda_{1,2} \lambda_{0,2}) \varphi_2 \quad (3.75)$$

Momento dos para polímero muerto (fase 2, únicamente)

$$\frac{dr_2}{dt} = (Kfm_1 [M]_1 + Ktdw_1 \lambda_{0,1}) \lambda_{2,1} \varphi_1 + (Kfm_2 [M]_2 + Ktdw_2 \lambda_{0,2}) \lambda_{2,2} \varphi_2 + \frac{1}{2} Ktcw_1 (\lambda_{0,1} \lambda_{2,1} + 2\lambda_{1,1} \lambda_{1,1} + \lambda_{2,1} \lambda_{0,1}) \varphi_1 + \frac{1}{2} Ktcw_2 (\lambda_{0,2} \lambda_{2,2} + 2\lambda_{1,2} \lambda_{1,2} + \lambda_{2,2} \lambda_{0,2}) \varphi_2 \quad (3.76)$$

Tamaños promedio de cadena

$$P_n = \frac{\lambda_{1,1} + \lambda_{1,2} + r_1}{\lambda_{0,1} + \lambda_{0,2} + r_0} \quad (3.77)$$

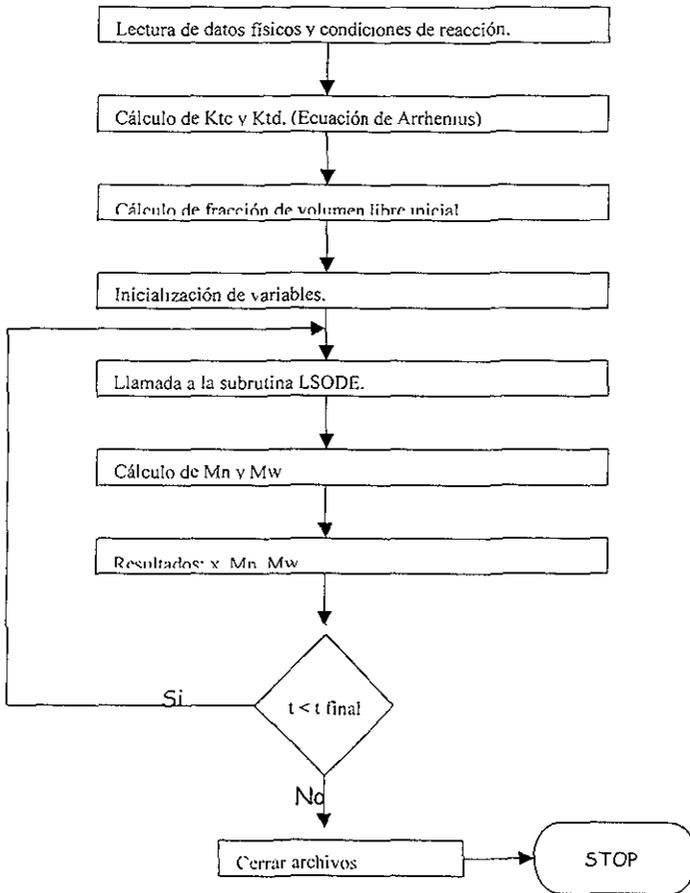
$$P_w = \frac{\lambda_{2,1} + \lambda_{2,2} + r_2}{\lambda_{1,1} + \lambda_{1,2} + r_1} \quad (3.78)$$

CAPITULO 4 RESULTADOS

4.1 Programa de Simulación

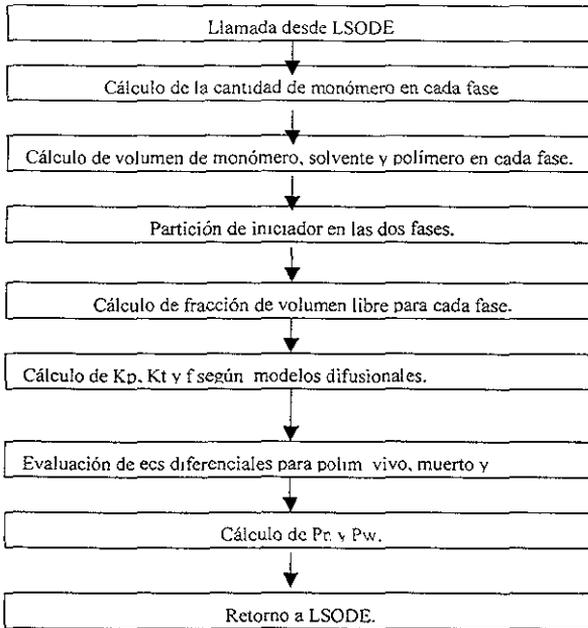
Una vez que se desarrolló el modelo para la polimerización en dispersión en CO_2 a condiciones supercríticas, se procedió a la realización de un programa de simulación en Fortran para resolver las ecuaciones diferenciales de dicho modelo, mediante el uso de la paquetería LSODE¹. La estructura básica del programa es la siguiente:

Programa Principal



¹ LSODE: es una subrutina en Fortran de uso libre y probada, que resuelve sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas con distintas opciones de métodos de solución

Subrutina FCN (usada por LSODE):



4.2 Homopolimerización de Metacrilato de Metilo.

4.2.1 Estimación Preliminar de Parámetros

Para comenzar a trabajar con el programa realizado se escogió el sistema reportado por O'Neill y colaboradores⁴⁰. Se seleccionó este sistema ya que los experimentos reportados se realizaron a condiciones isobáricas durante el proceso de polimerización. Cabe enfatizar que nuestro modelo es estrictamente isobárico.

El experimento se llevó a cabo a 65°C y a tres presiones diferentes (2000, 3000 y 4000 psia). De éstos, el experimento realizado a 3000 psia es el que cuenta con mayor número de datos experimentales, por lo que se decidió tratar de reproducir los valores reportados para dicha presión.

Para realizar la simulación fue necesario obtener las expresiones de Arrhenius para las constantes cinéticas. Como primera aproximación se

supuso que se podía usar los valores para presiones bajas, de acuerdo con la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Parámetros cinéticos de partida.

Reacción	Correlación	Referencia
Iniciación	$K_d = 8.6 * 10^{-6}$	6
Propagación	$K_p = 9.73 * 10^5 * \exp\left[-\frac{4850}{RT}\right]$	85
Terminación	$K_t = 1.47 * 10^8 * \exp\left[-\frac{701}{RT}\right]$ $\frac{K_{td}}{K_{tc}} = 2.43 * 10^3 * \exp\left[-\frac{4073}{R * T}\right]$	85
Transferencia al monómero	$\frac{K_{fm}}{K_p} = 7.41 * 10^{-2} * \exp\left[-\frac{5670}{R * T}\right]$	85

Utilizando R=1.987

Los valores iniciales de los parámetros son los siguientes:

Tabla 4.2 Parámetros Físicos y Cinéticos a 65°C para MMA

Parámetro	Valor	Referencia
K, adimensional	0.0088	82
Kp10, Kp20, L/mol*s	713	85
Kd1, Kd2, s ⁻¹	8.6E-6	6
Kfm1, Kfm2, L/mol*s	0.01143	85
F, adimensional	0.83	6
Kt10, Kt20; L/mol*s	5.47E7	85
Xs; adimensional	1.E-3	83
Xc; adimensional	0.4	83
Tgm; °C	-106	86
Tgs; °C	-106	Supuesto
Tgp; °C	105	86
Am; 1/K	1.E-3	84
As; 1/K	1.E-3	Supuesto
Ap; 1/K	4.8E-4	84
A1; adimensional	0	Ver texto sobre A1
A2; adimensional	1.45	87
B; adimensional	0.7	87
D; adimensional	1.E-3	84
Vfcr2; adimensional	0.063	84
Crd; L/mol	1.117	84

En el caso de A1 se supuso el valor de cero debido a que la polimerización a partir de cierto valor de conversión relativamente bajo se lleva a cabo solamente en la fase 2, por lo cual el efecto difusivo solo será importante para esta fase.

Para los valores de alpha y temperatura de transición vítrea del solvente, se supuso que tendría el mismo valor que el monómero.

Para las densidades del monómero y polímero se usaron las siguientes expresiones⁸⁵:

$$\rho_m = 0.9569 - 1.2129 \cdot 10^{-3} \cdot T_c + 1.6813 \cdot 10^{-6} \cdot T_c^2 - 1.0164 \cdot 10^{-8} \cdot T_c^3 \quad (4.1)$$

$$\rho_p = 1.2 - 4.81 \cdot 10^{-4} \cdot T_c \quad (4.2)$$

Teniendo a T_c como la temperatura del sistema en grados centígrados

Los resultados obtenidos utilizando los valores de la Tabla 4.2 no se acercan a los datos experimentales reportados, por lo que se procedió a realizar una búsqueda más específica sobre otras correlaciones que hubieran sido obtenidas a condiciones supercríticas. Beuermann y Buback⁸⁸ obtuvieron:

$$K_p = 10^{6.421} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{2236 \text{ KJ} \cdot \text{mol}}{RT}\right) \quad (4.3)$$

que al evaluar a nuestras condiciones arrojó un valor de:

$$K_p = 939.47 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

Con esta correlación los perfiles calculados mejoraron, pero aún así no se acercaron a los reportados, por lo que se buscó más información en la literatura acerca de las constantes cinéticas. Se encontró que la constante de propagación para polimerizaciones realizadas en CO_2 a condiciones supercríticas varía desde el 40% al 80% de su valor en masa⁸⁹, y que la constante de terminación puede variar desde su valor en masa hasta 8 veces ese valor.

Conociendo el intervalo en el cual pueden variar dichas constantes, se realizó un análisis de sensibilidad de parámetros para detectar aquellos que tuvieran mayor efecto en la conversión. El análisis se realizó variando K_p , K_t , X_s , A_2 y crd , encontrándose que los que tenían mayor influencia sobre el valor de la conversión eran K_p , K_t , X_s y A_2 . Las figuras 4.1, 4.3, 4.5, 4.7 y 4.9 muestran el efecto de estos parámetros sobre la conversión.

Como se puede apreciar en la Figura 4.1, entre mayor es el valor de K_p se obtiene una mayor conversión. Esto es debido a que la rapidez de conversión está determinada en forma directa por la constante de propagación

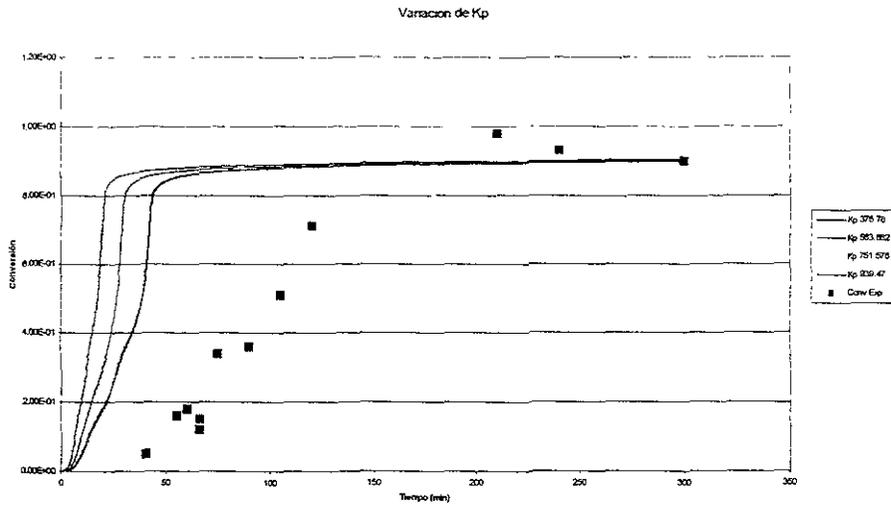


Fig. 4.1 Variación de Kp de un 40% hasta el valor obtenido por la correlación. Efecto en la conversión

También se analizó el efecto de los parámetros sobre M_n y M_w , encontrando que la variación de la conversión y los pesos moleculares son similares. Es decir, mientras mayor sea la constante de propagación, mayor será el peso molecular que obtengamos. Esta tendencia es más marcada en el caso de M_w . La ecuación (4.4) muestra la relación entre M_n y K_p , lo cual es consistente con lo observado.

$$M_n \propto \frac{1}{\tau} = \frac{R_p}{R_{td}} = \frac{K_p[M][R]}{K_t[R]^2} \quad (4.4)$$

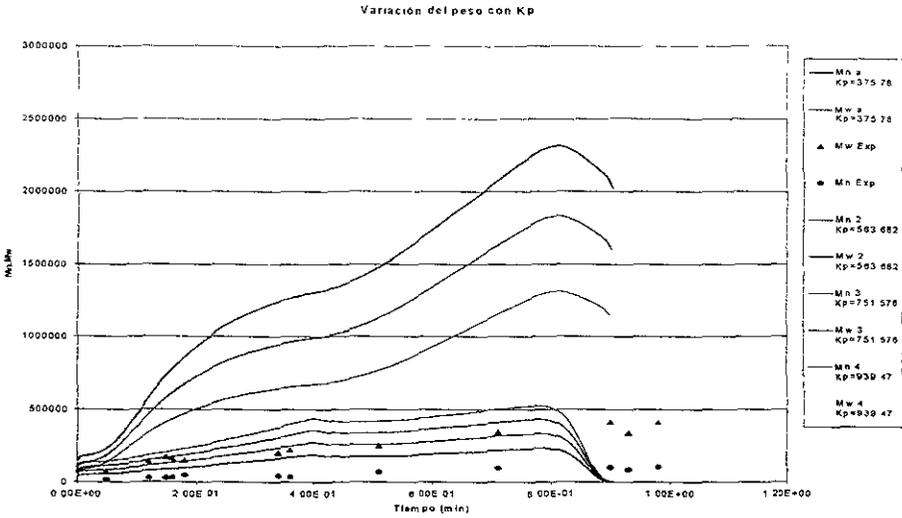
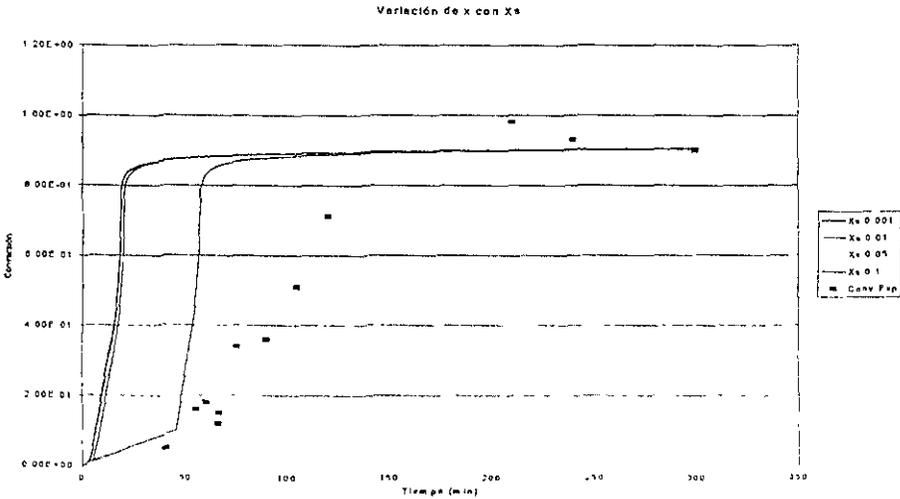


Fig. 4.2 Efecto de Kp sobre Mn y Mw.

El siguiente parámetro a estudiar fue Xs. Como se puede observar en la figura 4.3, para que la conversión descienda se debe tener un valor para Xs mayor al propuesto por Kiparissides. Se puede ver que al aumentar de Xs disminuyen tanto Mn como Mw.

Fig. 4.3 Variación de la conversión con respecto a Xs



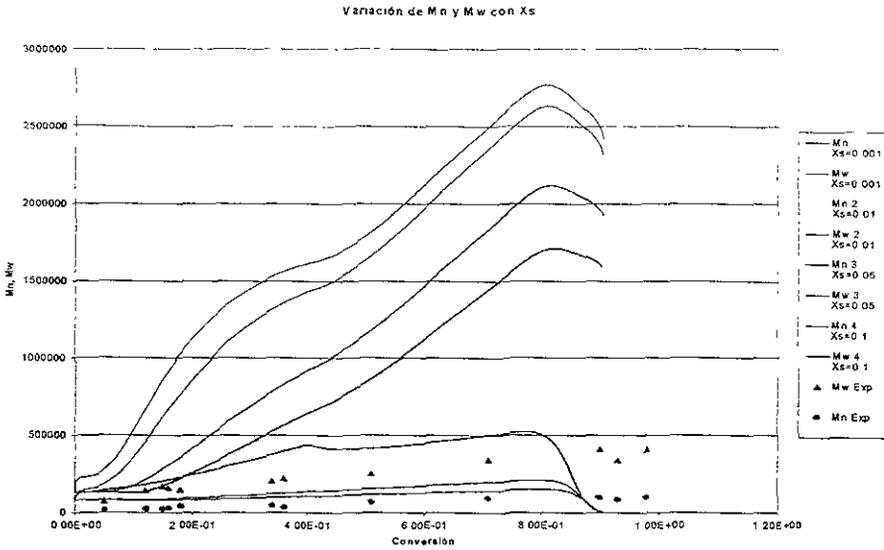


Fig 4. 4 Influencia de Xs sobre Mn y Mw

El siguiente parámetro a estudiar es la constante de terminación. En este caso podemos apreciar, como es esperado, que entre mayor sea el valor de k_t obtenemos menor conversión.

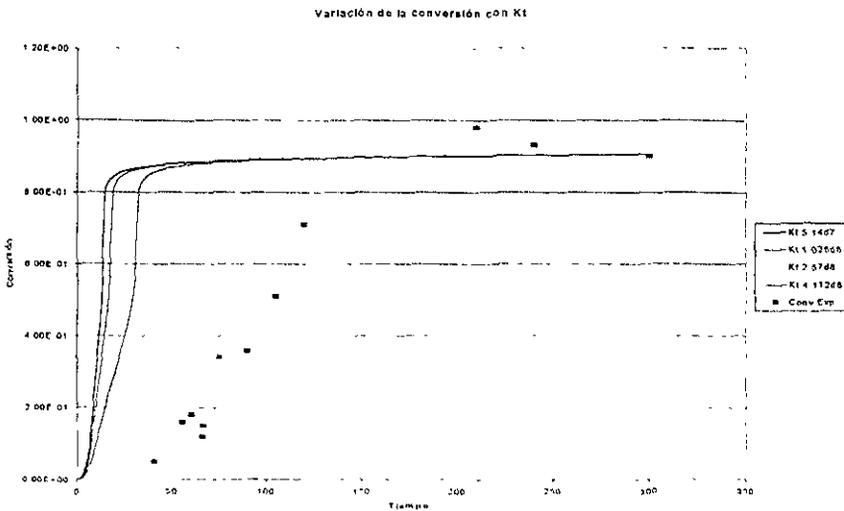


Fig 4.5 Influencia de Kt sobre la conversión

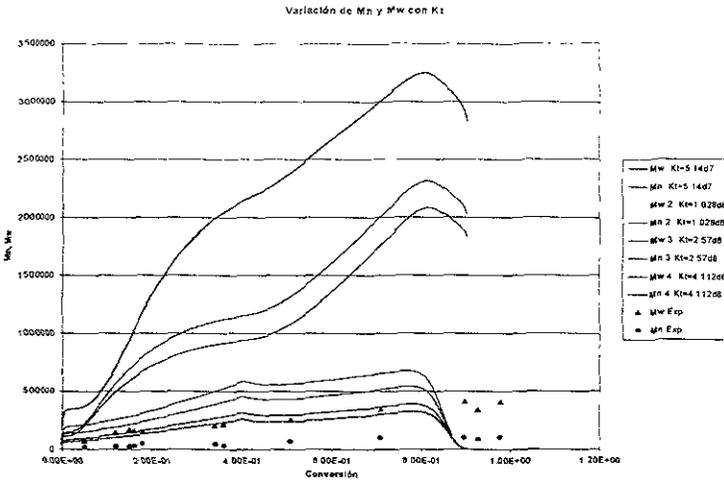


Fig.4. 6 Influencia de Kt sobre Mn y Mw

La influencia de Kt es similar para el peso molecular que para la conversión. Al aumentar Kt disminuyen Mn y Mw, por lo que se puede decir que tanto la conversión como los pesos moleculares varían en forma inversamente proporcional a la constante de terminación.

El siguiente parámetro que se varió fue el valor de A₂.

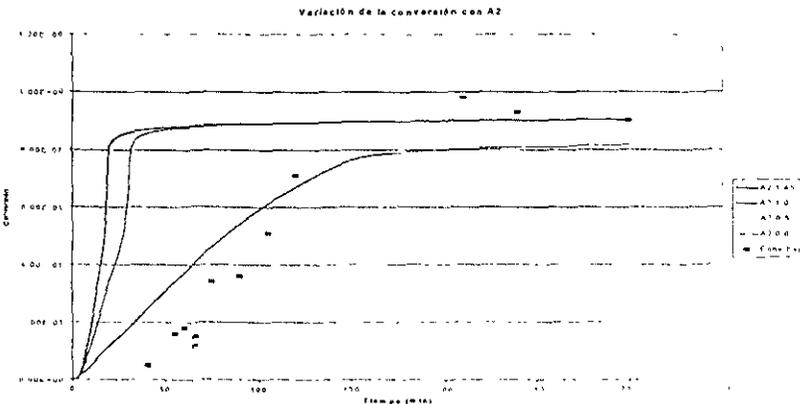


Fig 4 7 Influencia de A2 sobre la conversión

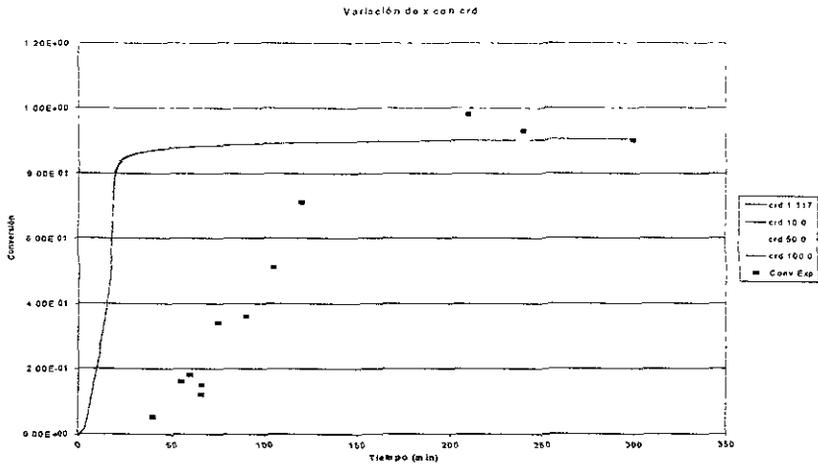


Fig. 4.9 Influencia de crd sobre la conversión.

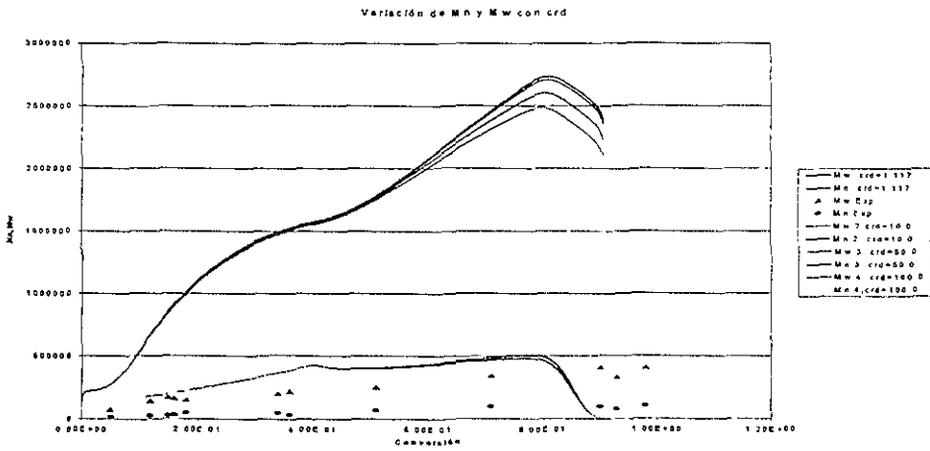


Fig 4.10 Influencia de crd sobre Mn y Mw

4.2.2 Estimación de Parámetros usando Regresión No Lineal Multivariable.

Una vez que se realizó el análisis de parámetros y se determinó la influencia que tenía cada uno de ellos sobre la conversión y pesos moleculares, se procedió a modificar el programa de simulación para que éste pudiera realizar regresión no lineal y de esta manera poder estimar ciertos parámetros. En la regresión se incorporó el método de "Error en variables", el cual toma en cuenta la varianza experimental de cada respuesta en el algoritmo de minimización de la suma de cuadrados de error. Las respuestas experimentales utilizadas fueron conversión y Mw. Con esta modificación se pueden estimar ciertos parámetros. Esto se logró utilizando la subrutina UWHAUSS². Con el programa ya modificado con un modelo de regresión, se hicieron varias corridas tratando de estimar Kp, Kt, Xs y A2. Las diferencias entre corridas eran principalmente los valores iniciales de los parámetros. Se buscaba minimizar la suma de cuadrados de error. Los resultados obtenidos de conversión mejoraron, pero el peso molecular disminuyó; debido a ello se hicieron otras regresiones cambiando los parámetros de ajuste, o sus valores iniciales, pero no se obtuvo una concordancia aceptable entre simulaciones y datos experimentales. Además, los parámetros obtenidos no eran estadísticamente confiables, ya que en sus intervalos de confianza todos ellos incluyeron a cero. Por esta razón se decidió disminuir el número de parámetros de ajuste.

Debido a que no se tenía información experimental suficiente acerca de las constantes cinéticas en estas condiciones. Se supuso que el efecto de presión sobre la constante de propagación esta dado por la ecuación (4.5)⁸⁹

$$\ln K_p = \ln K_{p0} + \Delta V^{\ddagger} * \ln P \quad (4.5)$$

Conociendo el valor de Kp0, que es el valor de Kp a 1 atm, y suponiendo que $\Delta V^{\ddagger} = -11 \text{ cm}^3/\text{mol}$, el cual es el valor de ΔV^{\ddagger} para acrilato de metilo a 22°C⁸⁹, se puede conocer el valor de Kp en masa a distintas presiones. Con esa información se puede estimar Kp en masa a 3000 psia. Suponiendo que la constante de propagación en CO₂ sea el 40% de la constante en masa⁸⁹, se puede tener un valor estimado para Kp. Tomando el valor en masa de Kp=1017.5 L/mol*s, se obtiene que para CO₂, Kp=407 L/mol*s.

Se hizo una suposición similar para Kt, ya que la variación de Kt con la presión sigue la misma tendencia. Sólo se necesitaba conocer el valor de ΔV^{\ddagger} . Se tomo un valor de $\Delta V^{\ddagger}=18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, el cual corresponde a la polimerización de estireno a 80°C⁸⁹. Acotando el intervalo de variación para

² UWHAUSS es una subrutina probada y de uso libre en Fortran que usa el método de Marquardt para estimar parámetros utilizando regresión no lineal multivariable.

K_t entre 1 y 10 veces el valor en masa, y estimando el valor inicial con las consideraciones anteriores, se encontró que K_t es aproximadamente 2.6 veces el valor de la constante de terminación en masa.

El valor en masa era de $K_t=4.5 \cdot 10^7$ L/mol*s, por lo que el en CO_2 tomó el valor de $K_t=1.2369 \cdot 10^8$ L/mol*s.

Una vez que se fijaron dos de los cinco parámetros de ajuste, se realizó una nueva corrida de regresión, teniendo a X_s y A_2 como los parámetros por ajustar. Con este nuevo ajuste se obtuvieron buenos resultados, tanto para la conversión como para M_n y M_w . El ajuste resultó estadísticamente confiable, ya que el intervalo de confianza al 95% de confianza para ambos parámetros, no incluyó a cero. En la tabla 4.3 se resumen los valores obtenidos para los parámetros del modelo desconocidos.

Las figuras 4.11 y 4.12 muestran la comparación entre los datos experimentales de conversión y pesos moleculares contra las simulaciones con los parámetros ajustados. Se puede observar que la concordancia es muy buena.

Tabla 4.3 Parámetros del modelo a 3000 psia

Parámetro	Valor	Comentarios
$K_{p1}=K_{p2}=K_p$, L/mol*s	407	Ver texto
$K_{t1}=K_{t2}=K_t$, L/mol*s	1.2369E8	Ver texto
X_s , adimensional	4.37609E-2 +/- 0.005251	EVM (Método de error en variables)
A_2 , adimensional	0.7449 +/- 0.1001	EVM
A_1 , adimensional	0.0	Efecto difusional despreciable a bajas conversiones.

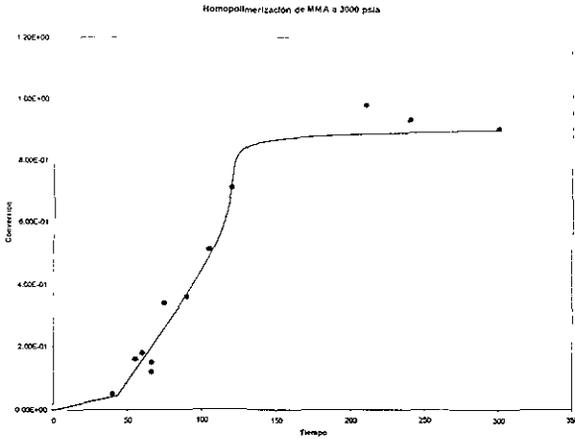


Fig 4.11 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de MMA en CO_2 a 3000 psia; $\text{MMA}=0.378 \text{ g}$; $[\text{MMA}]_0=1.68 \text{ mol/L}$, $\text{CO}_2=1.134 \text{ g}$; $[\text{AIBN}]=0.0105 \text{ mol/L}$; Volumen de reacción = 55 cm^3 , $T=65^\circ \text{ C}$ Datos experimentales de O'Neill⁴⁰

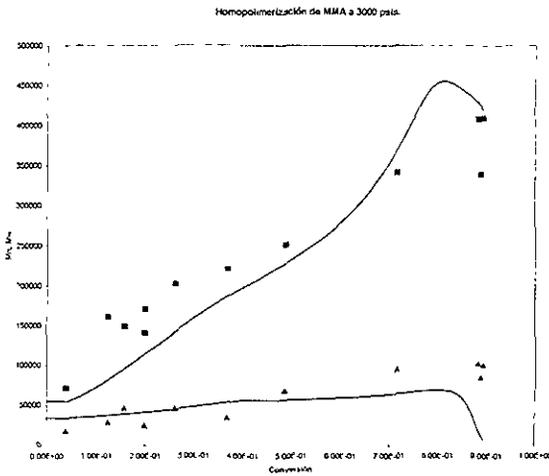


Fig 4.12 Evaluación de pesos moleculares en homopolimerización de MMA en CO_2 a 3000 psia, $\text{MMA}=0.378 \text{ g}$, $[\text{MMA}]_0=1.68 \text{ mol/L}$, $\text{CO}_2=1.134 \text{ g}$; $[\text{AIBN}]=0.0105 \text{ mol/L}$, Volumen de reacción = 55 cm^3 , $T=65^\circ \text{ C}$, Datos experimentales de O'Neill⁴⁰

Habiendo obtenido los valores de las constantes cinéticas a 3000 psias y haciendo uso de la ecuación (4.5) con los valores de ΔV^{\ddagger} estimados como se indicó anteriormente, se pueden obtener los valores de K_p y K_t a 2000 y 4000 psia. La tabla 4.4 muestra los valores de los parámetros del modelo estimados a 2000 y 4000 psia, así como la forma en que se estimaron.

Tabla 4.4 Parámetros del modelo a 2000 y 4000 psia en CO_2 .

Parámetro	2000 psia		4000 psia		Comentarios
	Valor en CO_2	Valor en masa	Valor en CO_2	Valor en masa	
$K_{p1}=K_{p2}=K_p$, L/mol*s	396	990	418.25	1045.6	Ver texto
$K_{t1}=K_{t2}=K_t$, L/mol*s	1.2942E8	4.88E7	1.1848E8	4.47E7	Ver texto
X_s , adimensional	6.8251E-2 +/- 0.00887		4.7895E-2 +/- 0.00553		EVM
A_2 , adimensional	0.7467 +/- 0.09408		0.7122 +/- 0.0894		EVM
A_1 , adimensional	0.0		0.0		Efecto difusional despreciable a bajas concentraciones

Con estos ajustes se logró obtener una buena reproducción, tanto de la conversión, como de los pesos moleculares. Aunque se disponía de pocos datos experimentales para hacer la comparación, podemos observar en las figuras 4.13 y 4.15 que la concordancia entre datos experimentales y el modelo para el caso de conversión es muy buena, mientras que los perfiles para los pesos moleculares se alejan un poco de los datos experimentales, como se aprecia en las figuras 4.14 y 4.16. No obstante, considerando que se tienen pocos datos experimentales y que el error experimental a altas conversiones para peso molecular suele ser elevado, se puede considerar que la concordancia es buena.

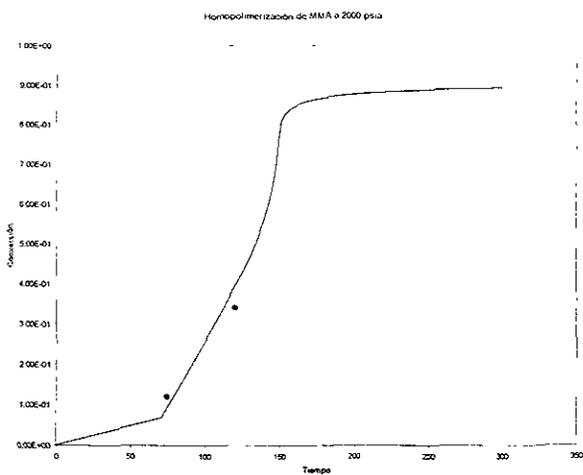


Fig. 4.13 Conversión vs tiempo para la homopolimerización de MMA en CO_2 a 2000 psia. A las mismas condiciones de reacción indicadas en la fig. 4.11

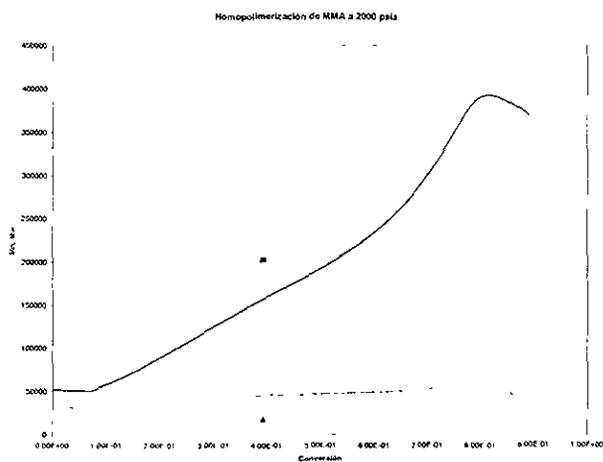


Fig. 4.14 Evolución de pesos moleculares en homopolimerización de MMA en CO_2 a 2000 psia y condiciones de reacción indicadas en la figura 4.11

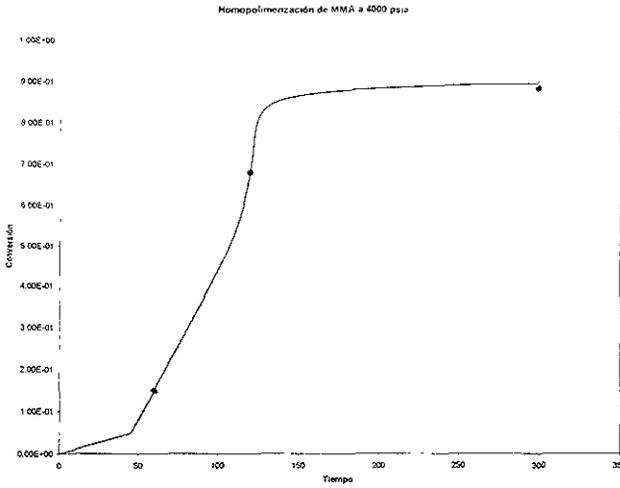


Fig 4.15 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de MMA en CO_2 a 4000 psia y condiciones de reacción en la figura 4.11

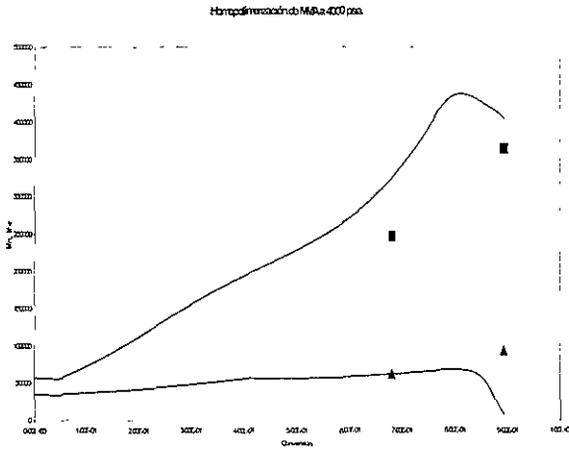


Fig 4.16 Evolución de pesos moleculares en homopolimerización de MMA en CO_2 a 4000 psia y condiciones de reacción indicadas en la figura 4.11

Con la reproducción de estos datos experimentales se agotaron los datos reportados en el artículo de O'Neill⁴⁰. Se procedió entonces a la reproducción de los datos experimentales del artículo de Hsiao²⁹

En el trabajo de Hsiao, la presión de trabajo inicial era de 345 bar y durante la polimerización la presión varió en aproximadamente 21 bar. Aunque este sistema no es estrictamente isobárico, se intentó aplicar nuestro modelo isobárico a este caso no isobárico. Al proceder de esta manera, y haciendo las mismas suposiciones que para el caso anterior, se obtuvieron los valores de los parámetros reportados en la Tabla 4.5

Tabla 4.5 Parámetros del modelo para polimerización no isobárica de MMA en CO₂ a 5000 psia.

Parámetro	5000 psia		Comentarios
	Valor en CO ₂	Valor en masa	
Kp1=Kp2=Kp, L/mol*s	430.73	1076.825	Ecuación 4.4
Kt1=Kt2=Kt, L/mol*s	1.13E8	4.34E7	Ecuación 4.4
Xs, adimensional	3.1471E-2 +/- 0.00458		EVM
A2, adimensional	0.6863 +/- 0.9093		EVM
A1, adimensional	0.0		Efecto difusional despreciable a bajas conversiones

Los valores de los intervalos de confianza para los parámetros reportados en la tabla 4.5 indican que todos ellos son estadísticamente distintos de cero. Es decir, se pueden considerar confiables

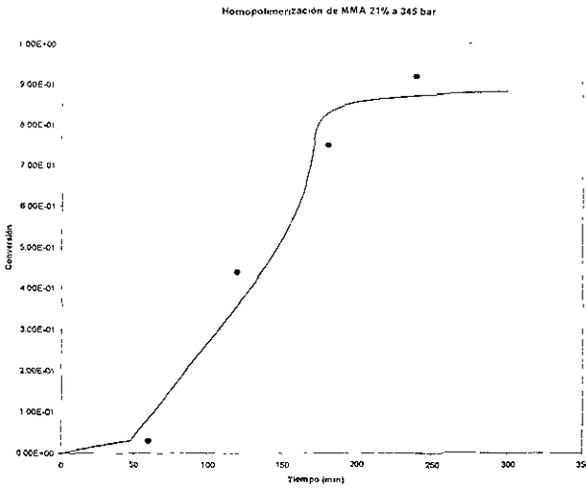


Fig. 4.17 Conversión vs tiempo para la homopolimerización de MMA en CO_2 a condiciones no isobáricas $P=5000$ psia, $mMMA=10$ g, $mCO_2=33.478$ g, $[AIBN]=4.9 \times 10^{-3}$ mol/L, Volumen de reacción = 10 mL, $T = 65^\circ C$ Datos del artículo de Hsiao²⁹.

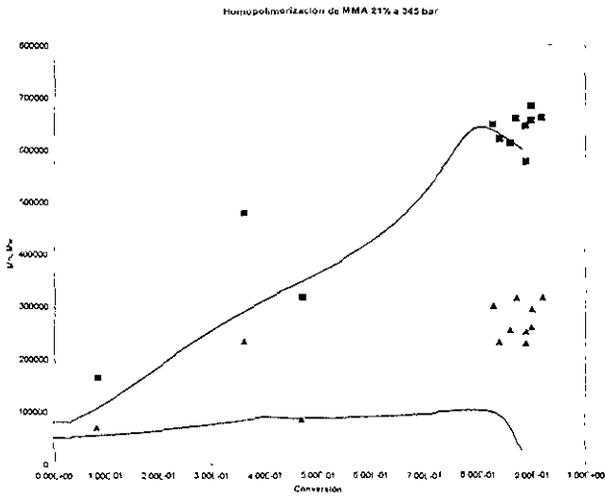


Fig. 4.18 Evolución de pesos moleculares promedio para homopolimerización de MMA en CO_2 a condiciones no isobáricas, a las condiciones de reacción indicadas en la figura 4.17

Las figuras 4.17 y 4.18 muestran una concordancia muy buena entre datos experimentales y predicciones del modelo, aún cuando el modelo es isobárico y la reacción procedió en condiciones no isobáricas. No obstante, la variación de presión no fue muy elevada. En la figura 4.18 se puede apreciar que el error experimental en mediciones de peso molecular promedio, tanto M_n como M_w , es elevado. Las predicciones del modelo caen dentro del rango de variación experimental.

En este artículo también se cuenta con datos experimentales de M_n y M_w a diferentes porcentajes de monómero, condiciones que también fueron simuladas con nuestro modelo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.19

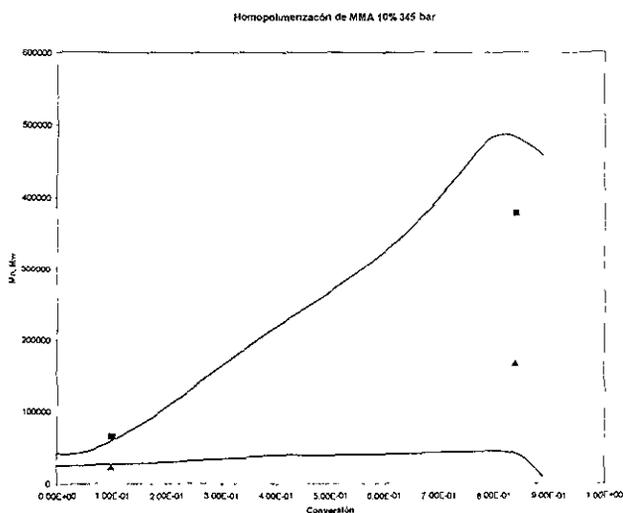


Fig. 4.19 Evolución de pesos moleculares promedio en homopolimerización de MMA a 345 bar (5000 psia) con 10% de MMA. $[AIBN]=4.9 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Volumen de reacción = 10 mL; $T = 65^\circ C$ Datos del artículo de Hsiao²⁹

Además de los datos a diferentes concentraciones iniciales de monómero, también se reportan datos experimentales M_n y M_w a diferentes presiones, los cuales fueron comparados con las predicciones de nuestro modelo en la Figura 4.20. En la tabla 4.5 se reportan los parámetros usados aunque sólo se dispone de una medición experimental a altas conversiones, se aprecia que la concordancia es buena, considerando la magnitud del error experimental. Para calcular los valores de los diferentes parámetros se utilizó una correlación para los valores de K_p y K_t a las diferentes presiones, al igual que los casos anteriores Y para X_s y A_2 se

observó el comportamiento en los casos anteriores y se realizó una correlación para obtener sus valores a diferentes presiones.

Tabla 4.5 Parámetros para 172 bar.

Parámetro	Valor
$K_{p1}=K_{p2}=K_p$, L/mol*s	401.8060
$K_{t1}=K_{t2}=K_t$, L/mol*s	1.2207E08
X_s , adimensional	5.7849E-02
A_2 , adimensional	0.7433

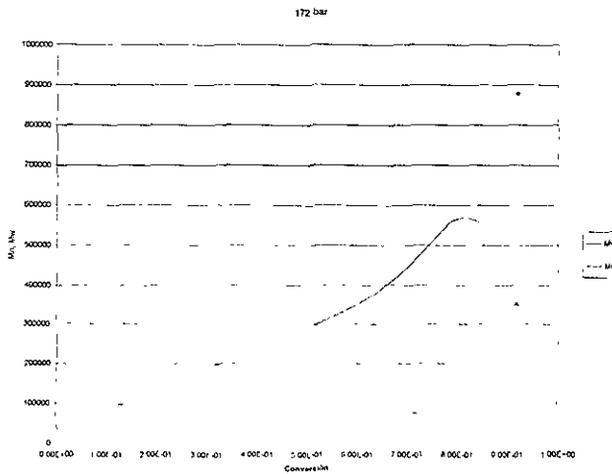


Fig 4.20 Evolución de los pesos moleculares promedio en homopolimerización de MMA en CO₂ a 172 bar. 20% w/v de MMA; T= 65° C, utilizando AIBN como iniciador

La siguiente presión reportada es de 207 bar. La Tabla 4.6 y la Figura 4.21 muestran los resultados obtenidos y el punto experimental disponible.

Tabla 4.6 Parámetros para la homopolimerización de MMA a 207 bar.

Parámetro	Valor
K_p	407.3795 L/mol*s
K_t	1.1937E08 L/mol*s
X_s	5.2088E-02
A_2	0.7345

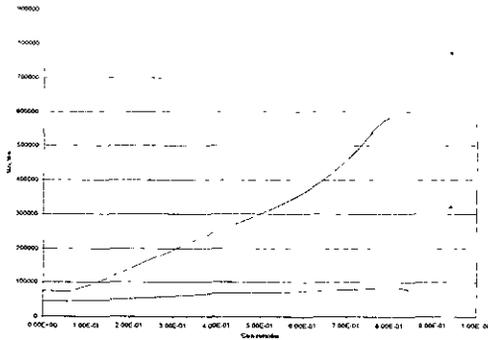


Fig. 4.21 Homopolimerización de MMA en CO₂ a 207 bar, 20% w/v de MMA; T= 65° C, utilizando AIBN como iniciador.

El caso de presión igual a 255 bar se muestra en la Figura 4.22, con los parámetros reportados en la Tabla 4.7

Tabla 4.7 Parámetros para la homopolimerización a 255 bar.

Parámetro	Valor
Kp	415.07 L/mol*s
Kt	1.1575E08 L/mol*s
Xs	4.5432E-02
A2	0.7225

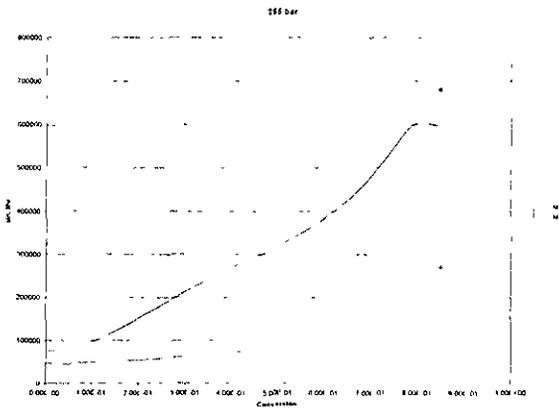


Fig 4.22 Homopolimerización de MMA en CO₂ a 255 bar, 20% w/v de MMA, T= 65° C, utilizando AIBN como iniciador

Tabla 4.8 Parámetros para la homopolimerización a 300 bar.

Parámetro	Valor
K_p	422.45 L/mol*s
K_t	1.1246E08 L/mol*s
X_s	4.0308E-02
A_2	0.7113

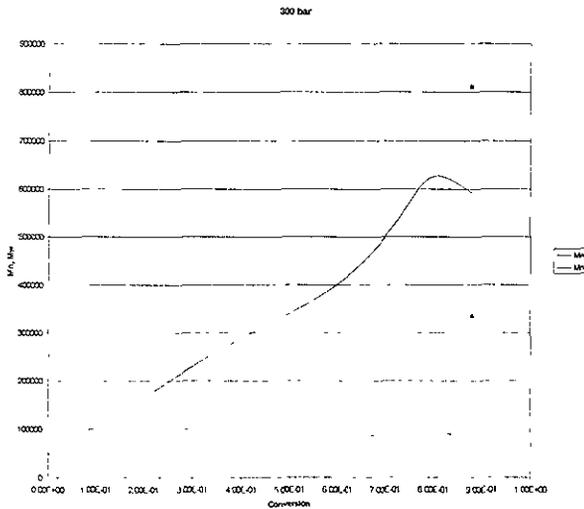


Fig. 4. 23 Homopolimerización de MMA en CO₂ a 300 bar, 20% w/v de MMA, T= 65° C, utilizando AIBN como iniciador

Finalmente, la Figura 4.23 muestra los perfiles simulados para la homopolimerización de MMA (20%w/v) a 300 bar, con los valores reportados en la Tabla 4.8.

Una vez que se terminaron de reproducir los datos experimentales a distintas presiones para MMA se procedió a empezar a trabajar en el caso de estireno.

4.3 HOMOPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO.

Como primera instancia, se trataron de reproducir los datos experimentales reportados por DeSimone y colaboradores,⁴³ para la homopolimerización de estireno a 360 bar y 65° C de temperatura, sin agente de transferencia. Para tratar de reproducir los datos suministrados se buscaron correlaciones para calcular las constantes cinéticas.

Tabla 4.9 Parámetros cinéticos iniciales para homopolimerización estireno.

Reacción	Correlación	Referencia
Iniciación	$K_d = 1.053 * 10^{15} * \exp\left(-\frac{30660}{R * T}\right)$	6
Propagación	$K_p = 10^{7.630} * \exp\left(\frac{-32.51 KJ/mol}{R * T}\right)$	88
Terminación	$K_t = 275.38 * \exp\left(-\frac{8479}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.15}\right)\right)$ $K_{tc} = 1.223 * 10^3 * \exp\left(-\frac{7127}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.15}\right)\right)$ $K_{td} = 2.19 * 10^5 * \exp\left(-\frac{27440.5}{R * T}\right)$	84
Transferencia	$K_{fm} = 2.31 * 10^6 * \exp\left(-\frac{12671}{R * T}\right)$	84

Se utilizó nuestro modelo isobárico para tratar de reproducir un sistema no isobárico, ya que el cambio en la presión no es muy grande, aproximadamente de 19 bar. Se hizo una corrida utilizando los valores de los parámetros calculados con las correlaciones de la Tabla 4.9 sin obtenerse una buena concordancia con los datos experimentales, por lo que se decidió utilizar el programa modificado con EVM para realizar una regresión no lineal, y de esta manera poder estimar el valor de ciertos parámetros. Se estimo el valor de Kp, Xs y A2, ya que no se cuenta con un valor de ΔV' para poder calcular Kp y no se cuenta con información para Xs y A2. Se hicieron varias corridas del programa de regresión modificando los valores iniciales hasta que los intervalos de confianza fueran estadísticamente significativos.

Una vez que se obtuvieron los valores de Kp, Xs y A2, se procedió a calcular el valor de Kt en masa a 360 bar mediante el valor de ΔV' para

estireno a 80° C y la ecuación (4.5) Sabiendo que el valor de K_t en CO_2 para estireno puede tomar el valor de hasta diez veces su valor en masa, las siguientes simulaciones se realizaron con un valor de K_t de diez veces el valor en masa. Al hacerse la corrida con estos valores se obtuvieron mejores resultados, pero aún no se obtenía una buena concordancia para los pesos moleculares promedio, por lo que se decidió realizar una regresión no lineal para estimar K_d y f , ya que en un artículo de Beuermann⁹⁰ en el cual se obtienen experimentalmente las constantes cinéticas (K_p , K_t , K_d y f), los valores de k_d y f difieren de los que se utilizaron para las simulaciones anteriores.

Con los valores estimados se obtiene una buena concordancia con los datos experimentales para la conversión, como se muestra en la Figura 4.24. Al igual que en los otros casos, se puede observar que al medir los pesos moleculares promedio se tiene un error experimental elevado, por lo cual se puede decir que se obtiene una buena concordancia también para los pesos moleculares promedio, como se aprecia en la Figura 4.25. En la Tabla 4.9 se resumen los parámetros cinéticos utilizados.

Tabla 4.9 Parámetros cinéticos para la homopolimerización de estireno a 360 bar.

Parámetro	Valor en CO_2	Comentarios
$K_{p1}=K_{p2}=K_p$, L/mol*s	424.3	Ver texto
$K_{t1}=K_{t2}=K_t$, L/mol*s	1.1209E09	Ver texto
K_d , 1/s	5.063E-06 +/- 8.09E-07	EVM
F , adimensional	0.52567	EVM
X_s , adimensional	4.3E-02 +/- 0.00602	Ver texto
A_2 , adimensional	0.465	Ver texto
A_1 , adimensional	0.0	Efecto difusional despreciable a bajas conversiones.

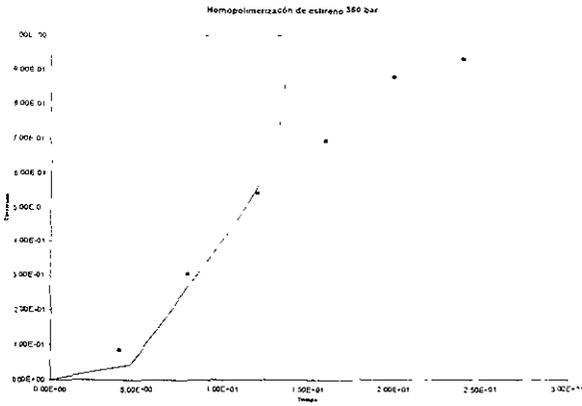


Fig. 4.24 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de estireno 20% (w/v) estireno, P=360 bar, T= 80° C, [AIBN]= $1.2 \cdot 10^{-2}$ M

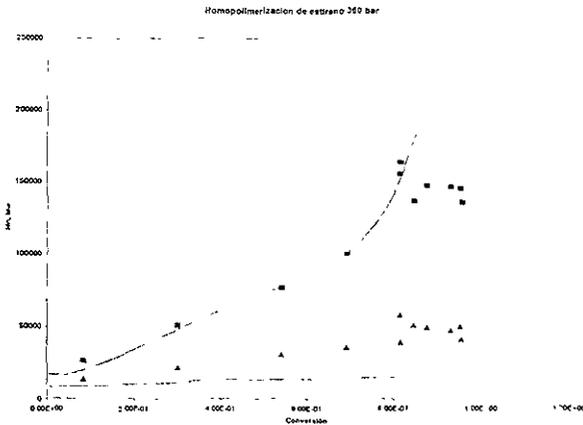


Fig. 4.25 Evolución de pesos moleculares promedio en homopolimerización de estireno 20% (w/v) estireno, P=360 bar; T= 80° C; [AIBN]= $1.2 \cdot 10^{-2}$ M

El siguiente caso que se trató de reproducir fue la homopolimerización de estireno con CBr_4 como agente de transferencia, a tres diferentes presiones 300, 500 y 1500 bar⁹⁰ En ese trabajo se

midieron experimentalmente las constantes cinéticas de propagación, terminación, iniciación, y la eficiencia del iniciador. por lo tanto solo fue necesario utilizar los valores que se habían encontrado en el caso anterior para X_s y A_2 , y para A_1 considerar el valor de cero debido a que los efectos difusionales son despreciables a bajas conversiones, que es el caso de la fase 1.

Al hacer la simulación con los valores de las constantes cinéticas reportados en el trabajo de Beuermann y colaboradores,⁹⁰ y utilizando los valores encontrados para X_s y A_2 mediante la regresión no lineal, se encontró una buena concordancia con los datos experimentales a las tres presiones, siendo mejor para el caso de la conversión, como se observa en las Figuras 4.26 a 4.30.

Tabla 4.10 Parámetros cinéticos para la homopolimerización de estireno con agente de transferencia a 300 bar.

Parámetro	Valor
$K_{p1}=K_{p2}=K_p, L/mol*s$	767
$K_{t1}=K_{t2}=K_t, L/mol*s$	8.51E08
$K_d, 1/s$	1.222E-04
$F, adimensional$	0.69
$K_{ft}, L/mol*s$	0.05
$X_s, adimensional$	4.3E-02
$A_2, adimensional$	0.465
$A_1, adimensional$	0.0

Las Tablas 4.10 a 4.12 resumen los valores de los parámetros para las polimerizaciones a 300, 500 y 1500 bares, respectivamente.

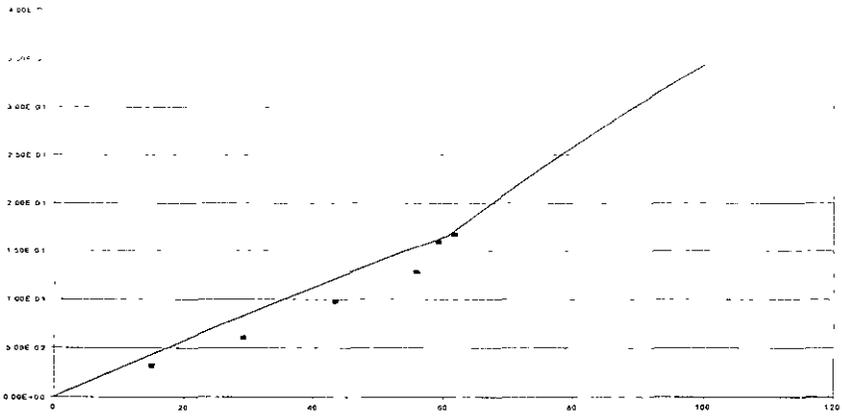


Fig. 4.26 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de estireno. P=300 bar, CO₂ % wt =38.2, [AIBN]= 3.76*10⁻² M, [Sty]= 4.88 M, T=80° C, [CBR₄]= 1% mol

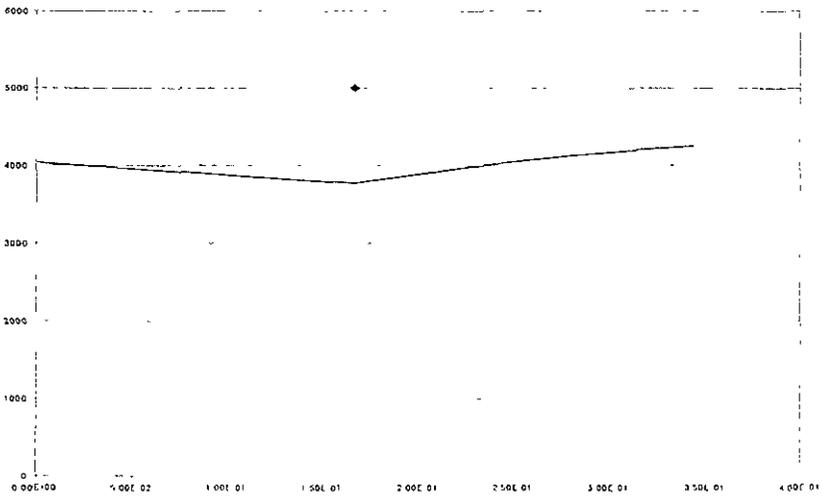


Fig 4.27 Evolución de Mn promedio en homopolimerización de estireno P=300 bar, CO₂ % wt =38.2, [AIBN]= 3.76*10⁻² M, [Sty]= 4.88 M, T=80° C, [CBR₄]= 1% mol

Tabla 4.11 Parámetros cinéticos para la homopolimerización de estireno con agente de transferencia a 500 bar.

Parámetro	Valor
$Kp1=Kp2=Kp$, L/mol*s	828
$Kt1=Kt2=Kt$, L/mol*s	9.09E08
Kd , 1/s	1.175E-04
F , adimensional	0.675
Kft , L/mol*s	0.05
Xs , adimensional	4.3E-02
$A2$, adimensional	0.465
$A1$, adimensional	0.0

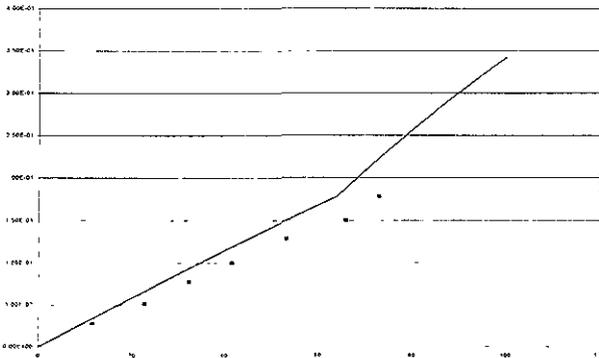


Fig 4.28 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de estireno P=500 bar, CO₂ % wt =38.8, [AIBN]= 3.93*10⁻² M, [Sty]= 5.18 M, T=80° C, [CBP_n]= 1% mol.

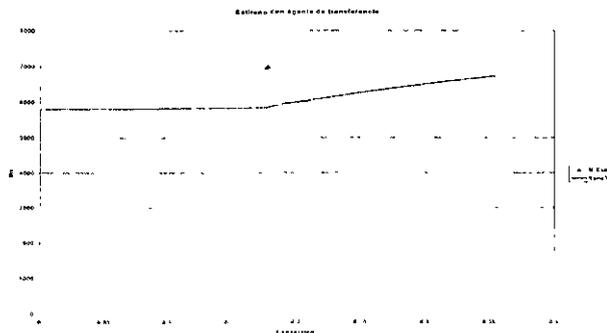


Fig 4.29 Evolución de Mn promedio en homopolimerización de estireno P=500 bar, CO₂ % wt =38.8; [AIBN]= 3.93*10⁻² M, [Sty]= 5.18 M, T=80° C, [CBP_n]= 1% mol

Tabla 4.12 Parámetros cinéticos para la homopolimerización de estireno con agente de transferencia a 1500 bar.

Parámetro	Valor
$Kp1=Kp2=Kp, L/mol*s$	1217
$Kt1=Kt2=Kt, L/mol*s$	8.98E08
$Kd, 1/s$	0.967E-04
F, adimensional	0.592
$Kft, L/mol*s$	0.05
$Xs, adimensional$	4.3E-02
A2, adimensional	0.465
A1, adimensional	0.0

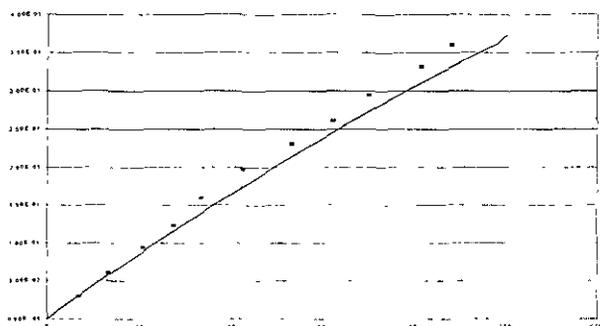


Fig. 4.30 Conversión vs Tiempo para la homopolimerización de estireno P=1500 bar; CO_2 % wt =43.4, [AIBN]= $4.25 \cdot 10^{-2}$ M, $[St]_0 = 5.56$ M $T=80^\circ C$, $[CBr_4] = 1\%$ mol

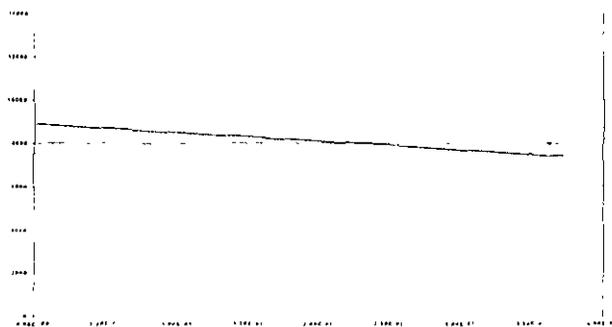


Fig. 4.31 Evolución de M_n promedio en homopolimerización de estireno P=1500 bar; CO_2 % wt =43.4 [AIBN]= $4.25 \cdot 10^{-2}$ M $[St]_0 = 5.56$ M $T=80^\circ C$, $[CBr_4] = 1\%$ mol

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados anteriores se puede ver que se tiene un modelo que reproduce de manera satisfactoria la homopolimerización de MMA y estireno en CO_2 a condiciones supercríticas, a distintas condiciones de reacción, y en distintos sistemas. Aunque los valores de los parámetros físicos necesarios para la reproducción no son fáciles de obtener de la literatura, *estos pueden ser estimados de manera preliminar a través de una regresión no lineal, ya que se conoce el intervalo de variación de cada uno y la forma en que cada uno de ellos afecta al peso molecular y la conversión.*

Recordando los diferentes objetivos que se plantearon.

1. "Implementación de un modelo matemático para la simulación de la polimerización de metacrilato de metilo en CO_2 a condiciones supercríticas". A este respecto, podemos decir que se cubrió este objetivo mediante el planteamiento o modificación de las ecuaciones descritas en el capítulo 3, así como del programa de computo que las resuelve. Su validez se demostró con la reproducción de datos experimentales de la homopolimerización a cuatro presiones diferentes, de los cuales, los reportados a 2000, 3000 y 4000 psia se realizaron a condiciones isobáricas, mientras que en los datos reportados a 5000 psia la presión no fue controlada teniéndose una diferencia de presión a lo largo de la polimerización. El modelo fue capaz de reproducir los datos en forma muy satisfactoria, aunque éste haya sido realizado para sistemas isobáricos.
2. "El mismo modelo se utilizará para la simulación de la homopolimerización de estireno y de nueva cuenta el sistema de reacción no contará con agente de transferencia". En este caso, sólo se realizó la simulación utilizando los datos reportados a la presión de 310 bar. De nueva cuenta, el sistema reportado no contó con un sistema para controlar la presión, por lo que las condiciones no fueron isobáricas. A pesar de esto se pudo lograr la reproducción de los datos experimentales, obteniendo una muy buena concordancia entre los resultados obtenidos y los datos experimentales reportados, por lo que se puede decir que se cumplió con el segundo objetivo planteado.

- 3 "La reproducción de datos experimentales para la homopolimerización de estireno utilizando como agente de transferencia al CBr_4 ". En este caso el modelo fue modificado, incluyéndose los términos que involucran al agente de transferencia, y al realizar la simulación se obtuvo, como en los casos anteriores, la reproducción de los datos reportados, teniéndose una muy buena concordancia entre estos y los resultados obtenidos de la simulación.

Entre las recomendaciones que se pueden hacer para la mejora de este modelo está el hecho de considerar que las constantes cinéticas pueden cambiar de valor al haber una variación de la presión. Es decir, debe plantearse un modelo no isobárico.

Por otro lado, las particiones de iniciador y agente de transferencia se obtuvieron bajo una serie de simplificaciones. Se podría hacer un estudio más extenso para saber en que forma se establece el equilibrio líquido - líquido entre las fases, y de esta manera tener una forma más acertada para conocer la partición de estas especies en ambas fases. Se puede tomar como partida el modelo de Flory - Huggins para equilibrios líquido - fluido en sistemas binarios y se necesitaría extenderla para sistemas multicomponentes, además de que se deben de eliminar algunas restricciones inherentes a este modelo, como es el hecho de que este modelo es válido para sistemas con muy baja concentración de polímero. El simple hecho de establecer las ecuaciones de equilibrio necesarias ya implica un trabajo muy grande, por lo que este aspecto puede tener el alcance de una tesis de maestría.

El sistema de trabajo de CO_2 a condiciones supercríticas también se puede extender a copolimerizaciones con entrecruzamiento. En este caso se pueden encontrar dificultades grandes no solo en el caso de la partición del iniciador y monómero, sino que al llevarse a cabo la polimerización en 2 fases, en cada fase se pueden tener radicales, lo que duplica el problema de la simulación de este tipo de polimerización. Ya que aunque se tenga un modelo para la copolimerización este debe de ser duplicado y cada reacción puede llevarse a cabo en las diferentes fases por lo cual se pueden tener diferentes puntos de gelación, a diferentes tiempo y diferentes conversiones.

También se puede abordar el estudio de otras reacciones más novedosas e interesantes como es el caso de los sistemas tipo radicalica viviente en CO_2 a condiciones supercríticas.

Otro problema que se puede estudiar es el cálculo de la distribución de tamaños de partícula. En la literatura se encuentra mucha información a este respecto, contándose con diferentes sistemas reportados con los cuales comparar los resultados obtenidos.

REFERENCIAS.

1. DeSimone, J.M.; Maury, E.E.; Manceloglu, Y. Z., McClain, J.B.; Romack, T. J.; Combes, J.R. *Science*, 1994, **265**, 356-359.
2. Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; DeSimone, J. M. *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 543-563.
3. Arshady, R. *Colloid Polymer Science*. 1992, **270**, 717.
4. Adamsky, F.A.; Beckman, E. J. *Macromolecules* 1992, **27**, 312.
5. DeSimone, J.M.; Guan, Z.; Elsbernd, C.S. *Science* 1992, **257**, 945-947
6. Guan, Z.; Combes, J.R.; Manceloglu, Y. Z., DeSimone, J. M. *Macromolecules*, 1993, **26**, 2663-2669.
7. DeSimone, J. M. International Patent Application PCT/US93/01626, 1993.
8. Guan, Z.; Combes, J. R.; Elsbernd, C. S.; DeSimone, J. M. *Polym. prep.*, 1993, **34**, 446-447.
9. Ehrlich, P. *Chemtracts: Org. Chem.* 1993, **6**, 92-94.
10. van Herk, A. M.; Manders, B. G., Canelas, D. A.; Quadir, M.; DeSimone, J. M. *Macromolecules*, 1997, **30**, 4780-4782.
11. Canelas, D. A.; DeSimone, J. M. *Adv. Polym. Sci.* 1997, **133**, 103-104.
12. Hyatt, J. A. *Org. Chem.* 1984, **49**, 5097-5101.
13. Hagiwara, M.; Mitsui, H.; Machi, S.; Kagiya, T. *J. Polym. Sci.* 1968, **6**, 603-608.
14. Hagiwara, M.; Mitsui, H.; Machi, S.; Kagiya, T. *J. Polym. Sci.* 1968, **6**, 609-621.
15. Kagiya, T. J. ; Machi, S.; Hagiwara, M.; Kise, S. United States Patent 3, 522, 228, 1970.
16. Company, S. C. French Patent 1,524,533, 1968.
17. Fukui, K.; Kagiya, T.; Yokota, H., Toriuchi, Y.; Kuniyoshi, F. United States Patent 3,522,228, 1970.
18. Van Bramer, D. J.; Shiflett, M.B.; Yokozki, A. United States Patent 5,345,013, 1994.
19. Romack, T. J.; DeSimone, J.M. *Macromolecules* 1995, **28**, 8429-8431.
20. DeYoung, J. P.; Romack, T. J.; Desimone, J. M. *Polym. Prep.* 1997, **38**, 424-425.
21. Romack, T. J.; Kipp, B. E.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* 1995, **28**, 8432-8434.
22. Consai, K. A.; Smith, R. D. *J. Supercrit. Fluids* 1990, **3**, 51-65.
23. Barrett, K. E. J. Dispersion Polymerization in Organic Media; John Wiley and Sons; New York, 1975.

24. Napper, D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*: Academic Press, New York, 1983.
25. Peck, D.G.; Johnston, K.P. *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 5661-5667.
26. Peck, D.G.; Johnston, *Macromolecules* 1993, **26**, 1537-1545.
27. Meredith, J. C.; Johnston, K.P. *Macromolecules* 1998, **31**, 5507-5517.
28. Meredith, J. C.; Johnston, K.P. *Macromolecules* 1998, **31**, 5518-5528.
29. Hsiao, Y.; Maury, E.; DeSimone, J. M.; Mawson, S. M.; Johnston, K. P. *Macromolecules*, 1995, **28**, 8159-8166.
30. Hsiao, Y.; DeSimone, J. M. *Polym. prep.* 1995, **36**, 190-191.
31. Hsiao, Y.; DeSimone, J. M. *Polym. prep.* 1996, **74**, 260.
32. Hsiao, Y.; DeSimone, J. M. *J. Polym. Sci.*, 1997, **35**, 2009.
33. Gorner, T.; Dellacherif, j.; Perut, M. *J. Chromatogr.* 1990, **514**, 309-316.
34. Rosselli, A. C.; Boyer, D. S.; Houck, R. K. *J. Chromatogr.* 1989, **465**, 11-15.
35. Leichter, E.; Strode, J. T. B.; Taylor, L. T. *Anal. Chem.* 1996, **68**, 894-898.
36. Rayne, D.E.; Delaney, T. *J. Chromatogr. Sci.* 1994, **32**, 298-300.
37. Kordikowski, A.; Robertson, D. G.; Poliahoff, M. *Anal. Chem.* 1996, **68**, 4436-4440.
38. Shaffer, K.A.; Jones, T.A.; Canelas, D.A.; DeSimone, J.M.; Wilkinson, S. P. *Macromolecules* 1996, **29**, 2704.
39. O'Neill, M.L.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P.; Smith, C.D.; Wilkinson, S.P. *Macromolecules* 1998, **31**, 2848-2856.
40. O'Neill, M.L.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P.; Smith, C.D.; Wilkinson, S.P. *Macromolecules* 1998, **31**, 2838-2847.
41. Paine, A.J. *Macromolecules* 1990, **23**, 3109-3117.
42. Canelas, D.A.; Betts, D.E.; DeSimone, J.M. *Macromolecules* 1996, **29**, 2818.
43. Canelas, D.A.; DeSimone, J.M. *Macromolecules* 1997, **30**, 5673-5682.
44. Harrison, K.L.; da Rocha, S.R.P.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P.; Canelas, D.A.; DeSimone, J.M. *Langmuir* 1998, **14**, 6855-6863.
45. Canelas, D.A.; Betts, D.E.; DeSimone, J.M. *Polym. Prep.* 1997, **38**, 628-629.
46. Canelas, D.A.; Betts, D.E.; DeSimone, J.M.; Yates, M.Z. *Macromolecules* 1998, **31**, 6794-6805.
47. Cooper, A.I.; Hems, W.P.; Holmes, A.B. *Macromol. Rapid Commun.* 1998, **19**, 353-357.
48. Adamsky, F.A.; Beckmasn, E.J. *Macromolecules* 1994, **27**, 5238.

49. Maury, E.E.; Batten, H.J.; Killian, S.K.; Menciloglu, Y.Z.; Combes, J.R., DeSimone, J.M. *Polym. Prep.* 1993, **34**, 664-665.
50. Bartscherer, K.A.; Minier, M.; Renon, H. *Fluid Phase Equilib.* 1995, **107**, 93.
51. McFann, G.J.; Johnston, K.P. In *Microemulsions: Fundamental and Applied Aspects*; Kumar, P.; Mittal, K.L., Eds.; Dekker: New York, 1999.
52. Watkins, J.J.; McCarthy, T.J. *Macromolecules* 1994, **27**, 4845-4847.
53. Watkins, J.J.; McCarthy, T.J. *Macromolecules* 1995, **28**, 4067-4074.
54. Watkins, J.J.; McCarthy, T.J. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1998, **74**, 402.
55. Rajagopalan, P.; McCarthy, T.J. *Macromolecules* 1998, **31**, 4791-4797.
56. Kung, E.; Lesser, A.J.; McCarthy, T.J. *Macromolecules* 1998, **31**, 4160-4169.
57. Higashimura, T.; Sawamoto, M.; Miyamoto, M. *Macromolecules* 1984, **17**, 265.
58. Sawamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* 1991, **16**, 111.
59. Biddulph, R.; Plesch, P.J. *Chem. Soc.* 1960, 3913.
60. Fukui, K.; Kagiya, T.; Yokota, H.; Toriuchi, Y.; Kuniyoshi, F. United States Patent 3,522,228, 1970.
61. Yokota, H.; Kondo, M.; Kagiya, T.; Kukui, K. *J. Polym. Sci. Part A-1* 1968, **6**, 425-434.
62. Yokota, H.; Kondo, M.; Kagiya, T.; Kukui, K. *J. Polym. Sci. Part A-1* 1968, **6**, 435-446.
63. Yokota, H.; Kondo, M.; Kagiya, T.; Kukui, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1969, **42**, 1412-1416.
64. Kagiya, T.; Kondo, M.; Narita, K.; Kukui, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1969, **42**, 1688-1693.
65. Pernecker, T.; Kennedy, J.P. *Polym. Bull. (Berlin)* 1994, **32**, 537-543.
66. Deák, G.; Pernecker, T.; Kennedy, J.P. *Polym. Bull. (Berlin)* 1994, **33**, 259-265.
67. Kennedy, J.P.; Pernecker, T. United States Patent 5, 376, 744, 1994.
68. Deák, G.; Pernecker, T.; Kennedy, J.P. *Macromol. Rep.* 1995, **A32**, 979-984.
69. Pernecker, T.; Deák, G.; Kennedy, J.P. *Polym. Prep.* 1995, **36**, 243-244.
70. Pernecker, T.; Deák, G.; Kennedy, J.P. *Macromol. Rep.* 1995, **A32**, 969-978.
71. Clark, M.R.; DeSimone, J.M. *Polym. Prep.* 1994, **35**, 482-483.
72. Clark, M.R.; DeSimone, J.M. *Macromolecules* 1995, **28**, 3002-3004.

73. Clark, M.R.; Kendall, J.L.; DeSimone J.M. *Macromolecules*, 1997, **30**, 6011-6014.
74. Mistele, C.D.; Thorp, H.H.; DeSimone, J.M. *Polym. Prep.* 1995, **36**, 507-508.
75. Mistele, C.D.; Thorp, H.H.; DeSimone, J.M. *Macromol. Sci. A* 1996, **33**, 953-960.
76. Loyd, D.A.; Russick, E.M.; Yamanaka, S.A.; Baugher, B.M.; Shea, K.J. *Chem. Mat.* 1997, **9**, 2264-2268.
77. Sharp, K.G.J. *Sol-Gel Sci. Technol.* 1994, **2**, 35-41.
78. Kerton, F.K.; Lawless, G.A.; Armes, S.P.J. *Mater Chem.* 1997, **7**, 1965-1966.
79. Neuse, E.W.; Bednarik, L. *Macromolecules* 1979, **12**, 187.
80. Christian, P.; Howle, S.M.; Gugel, A.; Manners, I.; Massey, J.; *Polym. Prep.* 1997, **38**, 434-435.
81. Ullmans Encyclopedia, 1992. Polymerization Process.
82. Kiparissides, C.; Daskalakis, G.; Achilias, D.S.; Sidiropoulou, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, **36**, 1253-1267.
83. Kiparissides, C.; Pagalos, N.; Chatzidoukas, C.; Mantelis, C. International Conference of High Pressure Chemical Engineering. Karlruhe, Alemania, Marzo 3-5 (1999)
84. Vivaldo, L. M.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E. *Polymer Reaction Eng.*, 1994, **2** (1&2), 17-85
85. Hutchinson, R. A. *Polymer Reaction Eng.*, **1**, 4, 1993, 521-277.
86. Rindfleisch, F.; DiNoia, T.P.; McHugh, M.A. *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 15581-15587.
87. García Perez R. Tesis de Licenciatura (Ingeniería Química), Fac. de Química, UNAM, México 2000.
88. Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T.P.; Gilbert, R.G.; Hutchinson, R.A.; Olaj, O.F.; Russell, G.T.; Schweer, J.; van Herk, A.M. *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **198**, 1545-1560.
89. Beuermann, S. "Polymer Reaction Engineering IV". Engineering Foundation Conference March 19-24, 2000. Palm Coast. FL.
90. Beuermann S.; Buback, M.; Isemer, C.; Wahl A. *Macromol. Rapid Commun.* 1996, **20**, 26-32.
91. Constantinides, A. Applied Numerical Methods with Personal Computers, McGraw Hill, 1987.
92. Universidad McMaster, Canadá.

SIGNIFICADO DE SIGLAS

- CFC Clorofluorocarbonos.
- SCF Fluidos supercríticos
- MMA metacrilato de metilo
- AIBN azo isobutironitrilo
- PLP polimerización por pulsos de láser.
- PS poliestireno
- PVC poli cloruro de vinilo
- PMMA poli metacrilato de metilo
- PDMS polidimetilsiloxano
- PVAc poli acetato de vinilo
- HDPE polietileno de alta densidad
- IB isobutileno
- PDI índice de polidispersidad
- RMOP polimerización por apertura del anillo
- EVM método de error en variables
- NCLD distribución de longitudes de cadena en número.
- LSODE Livermore Solver for Ordinary Differential Equations.

NOMENCLATURA.

I iniciador

R^*_{in} especies reactivas

M monómero

R^*_r molécula de polímero activa de longitud r

P_r molécula de polímero de longitud r

X conversión

X_c conversión crítica

K constante de solubilidad del monómero en el solvente

G_{m1} masa de monómero en la fase 1

G_{m2} masa de monómero en la fase 2

V_{m1} volumen del monómero en la fase 1

V_{m2} volumen de monómero en la fase 2

ρ_m densidad del monómero

ρ_s densidad del solvente

ρ_p densidad del polímero

V_{p2} volumen del polímero

V_{s2} volumen del solvente en la fase 2

S_2 masa del solvente en la fase 2

S masa de solvente inicial

S_1 masa del solvente en la fase 1

V_1 volumen de la fase 1

V_2 volumen de la fase 2

V volumen total

ϕ_1 fracción volumétrica de la fase 1

ϕ_2 fracción volumétrica de la fase 2

$[M]_1$ concentración de monómero en la fase 1

$[M]_2$ concentración de monómero en la fase 2

$[I]_1$ concentración de iniciador en la fase 1

$[I]_2$ concentración de iniciador en la fase 2

$[I]_0$ concentración de iniciador inicial

V_{fo} volumen libre inicial

V_{f1} volumen libre en la fase 1

V_{f2} volumen libre en la fase 2

a_m

T_{gm} Temperatura de transición vítrea del monómero

V_0 volumen inicial
 V_{m0} volumen de monómero inicial
 A_s
 T_{gs} temperatura de transición vítrea del solvente
 V_{s0} volumen inicial del solvente
 A_s
 T_{gp} temperatura de transición vítrea del polímero
 A_p
 K_p constante de propagación
 K_t constante de terminación
 K_{td} constante de terminación por desproporción
 K_{tc} constante de terminación por combinación
 K_d constante de iniciación
 K_{fm} constante de transferencia al monómero
 K_{fT} Constante de transferencia a moléculas pequeñas
 A parámetro del modelo de autoaceleración
 B parámetro del modelo de autoaceleración
 D parámetro del modelo de autoaceleración
 crd parámetro del modelo de autoaceleración
 f factor de eficiencia
 $\lambda_{0,1}$ momento cero para la fase uno de polímero vivo
 $\lambda_{0,2}$ momento cero para la fase dos de polímero vivo
 $\lambda_{1,1}$ momento uno para la fase uno de polímero vivo
 $\lambda_{1,2}$ momento uno para la fase dos de polímero vivo
 $\lambda_{2,1}$ momento dos para la fase uno de polímero vivo
 $\lambda_{2,2}$ momento dos para la fase dos de polímero vivo
 r_0 momento cero para polímero muerto
 r_1 momento uno para polímero muerto
 r_2 momento dos para polímero muerto
 P_n longitud promedio de cadena en número.
 P_w longitud promedio de cadena en peso.

Anexo I

Regresión multivariable no lineal utilizando el método de Marquardt para minimizar la suma de cuadrados de error.

En este anexo se describe la técnica de ajuste de parámetros utilizada. Básicamente se utilizó el método de Marquardt⁹¹ para el ajuste, por mínimos cuadrados, de funciones no lineales.

El modelo puede escribirse de la siguiente forma:

$$Y = g(x, Y, b) \quad (1)$$

donde

Y vector de derivadas de Y

g vector de funciones

x variable independiente

Y vector de variables dependientes

b vector de parámetros

Si se cuentan con las condiciones de frontera y tenemos un estimado inicial, entonces las ecuaciones diferenciales de (1) pueden integrarse numérica o analíticamente, para dar los resultados de la forma

$$Y = f(x, b) \quad (2)$$

Para el caso de regresión múltiple, cuando existen n variables dependientes en el modelo. La suma de cuadrados de error con pesos está dada por:

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{j=1}^n w_j \epsilon_j^2 = \sum_{j=1}^n w_j \phi_j^2 \\ &= \sum_{j=1}^n w_j (Y_j^* - Y_j)^2 (Y_j^* - Y_j) \end{aligned} \quad (3)$$

donde

w_j es el factor de peso correspondiente a la j -ésima variable dependiente

ϕ_j suma de cuadrados de error correspondiente a la j -ésima variable dependiente.

Ya que el método de Marquardt utiliza el método de Gauss-Newton y de Descenso acelerado, es necesario revisar estos dos métodos.

Método de Gauss - Newton

Dado que Y es no lineal con respecto a los parámetros, el tomar la derivada de Φ con respecto a b e igualarla a cero produciría una ecuación no lineal en b

difícil de resolver. Este problema fue superado por Gauss quien determino que el ajuste de funciones no lineales por mínimos cuadrados puede lograrse utilizando una técnica iterativa que involucra una serie de aproximaciones lineales. En cada paso de la iteración se puede utilizar la teoría de mínimos cuadrados.

Este método convierte el problema no lineal en uno lineal, aproximando la función Y con una expansión en serie de Taylor alrededor de un valor estimado del vector de parámetros b .

$$Y(x, b + \Delta b) = Y(x, b) + (dY/db)\Delta b$$

En donde la serie de Taylor se ha truncado después del segundo término. La ecuación (x) es lineal en Δb , por lo tanto se ha transformado el problema de encontrar b a encontrar la corrección de b . tal que al sumarse a b minimice la suma de cuadrados de error.

El método de Gauss Newton esta basado en la linearización de un modelo no lineal, se espera que este modelo funcione bien si el modelo no es altamente no lineal, o si el estimado inicial del vector de parámetros esta cerca de la suma de cuadrados mínima. Si no ocurre lo anterior el método puede divergir.

Método de Descenso Acelerado

Se utiliza para encontrar la suma de cuadrados de error mínima de un modelo no lineal. En este método el vector inicial de parámetros es corregido en la dirección negativa del gradiente de Φ :

$$\Delta b = -K(d\Phi/db)$$

donde K es un factor constante adecuado.

El método de descenso acelerado tiene la ventaja sobre el de Gauss-Newton de que no diverge, siempre que el valor de K , el cual determina el tamaño de paso, sea suficientemente pequeño. No obstante la rapidez de convergencia hacia el mínimo disminuye cuando la búsqueda se aproxima a seta, lo cual lo hace perder su atractivo.

Método de Marquardt

Es una técnica de interpolación entre el método de Gauss-Newton y el de descenso acelerado. Esto se logra añadiendo la matriz diagonal (λI) a la matriz ($A^T A$)

$$\Delta b = (A^T A + \lambda I)^{-1} A^T (Y^* - Y)$$

El valor de λ se escoge, en cada iteración, tal que el vector de parámetros corregido resulte en una suma de cuadrados menor a la siguiente iteración. Se puede apreciar que cuando λ es pequeño a comparación de la matriz $(A^T A)$, el método de Marquardt se aproxima al de Gauss-Newton; por otro lado cuando λ es muy grande de acuerdo a la matriz mencionada, este método se aproxima al de descenso acelerado con la diferencia de un factor de escala que no afecta la dirección de corrección del vector de parámetros aunque si proporciona un tamaño de pasos menor.

Se desea minimizar Φ en la vecindad máxima sobre la cual la función linearizada dará una representación adecuada de la función no lineal. Por lo tanto el método para escoger λ debe dar valores pequeños cuando el método de Gauss-Newton convergiera eficientemente y valores de λ grandes cuando fuera necesario utilizar el método de descenso acelerado.