



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**
FACULTAD DE QUIMICA

**“MODELAMIENTO DE LA COPOLIMERIZACION
CON ENTRECruzAMIENTO DE MMA/EGDMA EN
MASA Y SOLUCION, EN OPERACION SEMI-LOTES
Y NO ISOTERMICA”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA**

OSWALDO JAVIER CELEDON BRIONES



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



MEXICO, D. F.

2002



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.

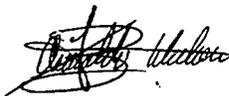
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROF. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
VOCAL: PROF. HECTOR MENDEZ FRAGOSO
SECRETARIO: PROF. EDUARDO VIVALDO LIMA
1er. SUPLENTE: PROF. MARIA CRISTINA TORRES LOMELI
2o. SUPLENTE: PROF. JOSÉ FERNANDO BARRAGAN AROCHE

**ANEXO AL LABORATORIO D-324, EDIFICIO D.
FACULTAD DE QUÍMICA, U. N. A. M.**



ASESOR: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA



SUSTENTANTE: OSWALDO JAVIER CELEDÓN BRIONES

AGRADECIMIENTOS

*“Presta tu oído a la sabiduría;
entrega tu mente a la inteligencia”.*

Pr 2:2

Quiero agradecer principalmente a Dios y a mis padres por darme los elementos necesarios en mi vida y que han dado fruto al presentar esta tesis. He aprendido de ellos que la responsabilidad, el respeto, al amor, la verdad, la honra y la discreción son valores y principios para formar una vida. Gracias papá y mamá.

Dedico este trabajo a mi hermano Oscar, en quien pongo un ejemplo de profesionalismo y empeño, trato de seguir sus pasos pues me ha enseñado que las cosas dependen de uno mismo y del entusiasmo que se les dé. Gracias Cho, a ti y a tu familia, Sherry y Cinthya.

Quisiera nombrar especialmente a una persona que me ha apoyado y motivado desde que la conocí y que sin duda ya forma parte de mi vida. Verónica, tu sabes lo que este trabajo significa para mi y tu eres parte de él. Te quiero mucho.

También me gustaría nombrar a las personas con quien he compartido muchísimas experiencias, ellos han sabido encontrar en las situaciones difíciles momentos agradables que nunca olvidaré, mis amigos: Gaby, Carlos L., Ruben, Quique, Deya, Zinnya, Carlos Z., Ari, Alvin, Yebel, Teco, Nair, Isaías, Chepo, Quetzal, Christian, Fabiola, Luis, Raul, Sandra, Melisa, Walter, Juve, Zaida, Karina, Gabo, Trino, Elizabeth, Brenda, Laura, Pancho, Adriana y tantos más que no están aquí. A mis tíos, primos y abuelos.

Por otro lado, es importante decir que el desarrollo de esta tesis fue posible gracias al apoyo financiero de CONACYT (Proyecto 31170-U), DGAPA-UNAM (Proyecto PAPPIT IN120599) y al grupo de trabajo del Dr. Eduardo Vivaldo Lima, del cual formé parte.

Por último quisiera agradecer muy sinceramente a mi Universidad Nacional Autónoma de México. Ella desarrolló mi inquietud por el deporte y desde muy pequeño me ha dado educación, formación, academia y hoy en día una licenciatura.

Gracias a todos ustedes

Por mi raza hablara el espíritu.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	3
2. ANTECEDENTES	9
2.1. CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS Y POLIMERIZACIONES.	9
2.2. QUÍMICA DE LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.	14
2.2.1. Iniciación.	15
2.2.2. Propagación.	17
2.2.3. Terminación.	19
<i>2.2.3.1. Expresiones de cinética de homopolimerización (Hipótesis de estado estacionario, SSH).</i>	21
2.3. EFECTOS Y FENÓMENOS FÍSICOS EN LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES.	22
2.3.1. Transferencia de cadena, inhibición y retardo.	22
2.4. COPOLIMERIZACIÓN.	25
2.4.1. Clasificación de la copolimerización según los productos de los cocientes de reactividad.	29
2.4.1.1. <i>Copolimerización Ideal $(r_1)(r_2)=1$.</i>	29
2.4.1.2. <i>Copolimerización alternante: $(r_1)(r_2)=0$.</i>	30
2.4.1.3. <i>Copolimerización en bloques y otros tipos $(r_1)(r_2)\neq 1$.</i>	31
2.4.2. Composición del copolímero en un reactor por lotes.	32
2.4.3. Efectos y fenómenos físicos en la copolimerización por radicales libres de monómeros vinílicos y divinílicos.	33
2.5. MODELO "VHW-TH"	37
2.5.1. Esquema de reacción.	38
2.5.2. Descripción del modelo (ecuaciones matemáticas).	41
2.5.2.1. <i>Esquema de reacción.</i>	42
2.5.2.2. <i>Periodo pre-gel.</i>	44
2.5.2.3. <i>Efecto Norris-Trommsdorff o control por difusión (efecto de autoaceleración).</i>	48
2.5.2.4. <i>Periodo post-gel.</i>	50

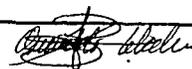
3. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN.	55
3.1. MODELAMIENTO DEL SISTEMA (MMA/ EGDMA).	56
3.1.1. Cálculo y selección de parámetros.	57
3.2. MODIFICACIONES PARA OPERACIÓN SEMI-LOTES Y NO ISOTÉRMICA.	61
3.2.1. Balances de energía para considerar una operación no isotérmica.	62
3.2.2. Balances de materia para considerar una operación en semi-lotes.	65
3.3. PROGRAMA	68
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	71
4.1. EFECTOS TÉRMICOS.	71
4.2. ANÁLISIS DE LA OPERACIÓN EN SEMI-LOTES.	82
4.2.1. Adición semi-lotes de monómero.	82
4.2.2. Adición semi-lotes de iniciador	91
5. CONCLUSIONES.	95
REFERENCIAS.	99
APÉNDICE: SISTEMA DE CONTROL.	105

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso
el contenido de mi trabajo recepcional

NOMBRE: Oswaldo Javier

Celedón Briones.

FECHA: 23/09/02

FIRMA: 

1. INTRODUCCIÓN

Puesto que una gran parte de los Químicos o Ingenieros Químicos están involucrados hoy en día en algún aspecto de la ciencia o tecnología de los polímeros, algunos han dado en llamar a nuestra era "La era de los polímeros" o plásticos. Considero que en realidad siempre se ha estado en convivencia con estos materiales, pues siempre han existido; la diferencia es que hasta nuestros días se ha logrado entender con un poco más de profundidad la ciencia y teoría que los rodea. La producción mundial de materiales poliméricos sintéticos hoy en día se estima en 1×10^8 ton/año aproximadamente [1.1].

La palabra polímero proviene del griego *poli* que significa muchos y *meros* que significa partes; se emplea cuando se habla de moléculas cuyo peso molecular (o tamaño) está en el rango de varios miles o millones de unidades (monómeros). Algunos científicos se refieren a ellas como macromoléculas.

La naturaleza proporciona algunos materiales de este tipo y el hombre los ha aprovechado desde su descubrimiento. Las primeras civilizaciones sudamericanas como la Azteca utilizaban brea (*Hevea brasiliensis*), un polímero natural que se extrae de los árboles, para fabricar artículos elásticos o como impermeabilizante de tejidos. Desde ese entonces no hubo gran avance hasta el siglo XIX en cuanto a la teoría científica relacionada a los polímeros. Charles y Nelson Goodyear transformaron el caucho de la hevea (una sustancia viscosa y pegajosa que se quebraba una vez que se enfriaba después de calentarla inicialmente) en un plástico rígido al adicionarle azufre, en 1839. La dureza era proporcional a la concentración de azufre que se le adicionaba [1.4]. Menard, en 1846, fabricaba colodión disolviendo nitrato de celulosa, producto de la reacción anterior, en una mezcla de etanol y éter etílico para cambiar las propiedades físicas de los materiales. En 1850, Kekulé

Cap. 1: INTRODUCCIÓN

diseñó las primeras representaciones estructurales que son aceptadas hasta hoy en día, y sirven para dar un mejor entendimiento en cuanto a la conformación molecular [1.4]. Schönbein combinó celulosa con ácido nítrico y, de esta forma, hubo muchos descubrimientos que se basaban en la experiencia de los investigadores (empíricos); no existía una teoría que los sustentara, pero sin duda fueron necesarios para explicar parte de la teoría y de la terminología moderna de la ciencia de los polímeros [1.5].

El premio Nóbel Hermann Staudinger estableció la base de la moderna ciencia de los polímeros en los años veinte del siglo XX cuando demostró que los polímeros naturales y sintéticos no eran agregados como los coloides, o compuestos cíclicos como el ciclohexano, sino moléculas de cadena larga con grupos terminales característicos.

En 1928, Wöhler sintetizó urea partiendo de compuestos inorgánicos; esto dio pie a que los científicos se interesaran en el tema, específicamente Carothers y Flory, en 1940 y en 1953 respectivamente, dividieron los procesos de polimerización en dos grandes grupos conocidos como *polimerización de condensación* y *polimerización de reacción en cadena* (adición) [1.4].

Aunque la ciencia se ha interesado en el tema de los polímeros aún no ha logrado describir por completo los fenómenos fisicoquímicos que se presentan en una reacción de polimerización como es el caso de la polimerización en sistemas de emulsión acuosa (la técnica se ha adelantado a la teoría) [1.1]; no obstante se ha desarrollado abundante teoría, de forma que la ciencia de los polímeros ya es una ciencia aplicada y no una tecnología meramente empírica.

Cap. 1: INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la ingeniería y especialmente de los polímeros con un mejor balance de propiedades o con una propiedad única, ha avanzado rápidamente. En este sentido, se ha comprobado que es mucho más económico producir un nuevo polímero a partir de polímeros comerciales (commodities) existentes, que empezar con un nuevo monómero y polimerizarlo de forma usual. Técnicas como copolimerización o mezclado son particularmente atractivas para este propósito. Estas técnicas utilizan la modificación química de polímeros existentes por medio de una ruptura, ramificación, entrecruzamiento o injerto de cadenas poliméricas. El incremento en el estudio de estas técnicas es debido a que el área de los polímeros es una promesa de aprovechamiento comercial, donde los principios de reacciones de polimerización pueden ser ampliamente explotados.

Desde 1980, el modelado de reactores de polimerización se ha estudiado con mayor profundidad; el interés se ha enfocado a la predicción de propiedades de los polímeros (composición química, distribución del peso molecular, ramificación de cadenas, densidad de entrecruzamiento de las cadenas, distribución del tamaño de partícula y morfología molecular) [1.3]. Para desarrollar un modelo predictivo debe tomarse en cuenta la física y química de todos los procesos microscópicos relevantes que ocurran durante la reacción de polimerización. Se requiere conocer las propiedades físicas y datos termodinámicos de todas y cada una de las diferentes especies, así como las constantes de rapidez de reacción (factores pre-exponenciales y energías de activación) para calcular cuantitativamente la concentración de reactivos durante la polimerización y de esta forma monitorear la reacción.

Dada la complejidad de los fenómenos físicos y químicos involucrados, el modelado de reactores de polimerización con entrecruzamiento es sumamente difícil. Dicha

complejidad hace que la mayoría de los modelos existentes en la literatura tengan poca utilidad práctica.

En esta tesis se usa el modelo propuesto por Vivaldo Lima et al. [1.2]; su efectividad se basa en: considerar las diferentes reactividades de las dobles ligaduras de los monómeros vinílicos, la inclusión de un modelo eficaz de auto-aceleración (que es de suma importancia en los sistemas con entrecruzamiento) y el modelado fenomenológico de la reacción durante el periodo posterior al punto de gelación (post-gel).

El modelo es aplicado y acoplado al sistema de copolimerización de Metacrilato de metilo con Dimetacrilato de etilenglicol (MMA/EGDMA) en operación no isotérmica y proceso de semi-lotes.

Los objetivos que se plantean para este trabajo son:

1. Obtener un programa de simulación en lenguaje Fortran en el cual se tome en cuenta un balance de energía para que el proceso considere la operación no isotérmica y de esta forma simular los efectos térmicos dentro de un reactor de polimerización.
2. Aplicar ecuaciones de balance de material para el modelado de un proceso semi-lotes en donde se pueda dosificar la cantidad de monómero o iniciador durante la reacción de polimerización.
3. Obtener un juego de parámetros válidos y confiables para el sistema MMA/EGDMA en un rango de temperatura válido.

Cap. 1: INTRODUCCIÓN

Este trabajo se desarrolla de una manera metódica con el fin de apoyar los capítulos posteriores en los anteriores. Además se proporcionan las referencias en las cuales, a su vez, se apoya este trabajo de investigación, para que el lector, si lo desea, pueda encontrar más información.

En este primer capítulo se da una pequeña introducción a la ciencia de los polímeros, describiendo la importancia que han adquirido a través del tiempo. Es importante conocer la razón por la cual los polímeros han formado una sección de la industria química de suma importancia para nuestra vida.

En el capítulo dos se introduce al lector a la teoría básica que se ha desarrollado hasta la fecha para poder explicar varias de las ecuaciones que se derivan de estas bases. En especial se explica la clasificación de los polímeros y los procesos de polimerización. Se ven los aspectos básicos de la teoría química de la polimerización por radicales libres, pues éste es el tipo de polimerización que se realiza en la copolimerización de Metacrilato de metilo con Dimetacrilato de etilenglicol (MMA/EGDMA). Apoyado en estos conceptos, se proporciona la teoría elemental de copolimerización, con el fin de crear un vínculo a la sección de "Modelo VHW-TH". El tema principal de esta última sección es describir las ecuaciones que se usan para la simulación de un sistema de copolimerización con entrecruzamiento a fin de considerar varios fenómenos físicos y químicos en el modelamiento. Se divide la polimerización y las ecuaciones que la describen en dos etapas distintas, el periodo pre-gel y el periodo post-gel.

En el capítulo tres se establecen las bases para el modelamiento del sistema (MMA/EGDMA) y en especial es donde el autor de esta tesis tiene mayor aportación. De una manera sencilla se describe la razón por la cual se seleccionó el sistema propuesto, para después continuar con el cálculo y selección de parámetros

Cap. 1: INTRODUCCIÓN

necesarios y esenciales para el modelamiento. En este mismo capítulo se explican los cambios que se hacen al modelo para poderlo ampliar a un sistema no isotérmico y de operación semi-lotes, sustentado en ecuaciones matemáticas.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos, validándolos contra información experimental reportada en la literatura. Además se explican los resultados sobre la base de la teoría establecida y se da pie a la formulación de las conclusiones de este trabajo.

En el capítulo cinco se especifican las conclusiones y se proporcionan recomendaciones para futuras investigaciones en este tema.

El capítulo seis proporciona la bibliografía utilizada de donde se extrajo la mayoría de la información para la creación de este trabajo.

Por último, se incluye un apéndice sobre el sistema de control, que tiene como propósito hacer más clara la estrategia usada para modelar los efectos térmicos en la copolimerización de MMA/EGDMA.

2. ANTECEDENTES

2.1. Clasificación de polímeros y polimerizaciones.

Ha sido y todavía es motivo de confusión el uso indistinto de las clasificaciones de los polímeros. Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros se han venido usando dos tipos. Una clasificación divide a los polímeros en condensación y en adición; la otra clasificación los divide en polimerización por etapas (step growth polymerization) y polimerización en cadena (Chain growth polymerization) [2.1]. Los términos *condensación* y *etapas* son usados como sinónimos así como el caso de *adición* y *cadena*; sin embargo, aunque estos términos se usen indistintamente no significan lo mismo pues son términos que provienen de diferentes bases de comparación; es decir, la clasificación *condensación-adición* es primeramente aplicable a la composición o estructura de los polímeros, mientras que la clasificación en *etapas-cadena* se basa en el mecanismo de polimerización [2.1]. De esta forma existen mas clasificaciones que toman diferentes bases como las que se presentan en la Tabla 2.1, entre otras*.

La clasificación de los polímeros basada en sus propiedades mecánicas es porque el fin práctico se enfoca a la resistencia o flexibilidad de ellos en actividades mecánicas como los impactos, estiramientos o moldeo; el criterio de clasificación se da con respecto al parámetro llamado módulo de tensión.

La clasificación de los polímeros referida a la composición es para dar una idea más clara de la constitución del polímero, en cuanto a las unidades que lo conforman.

* Estas clasificaciones pueden combinarse entre sí para dar mayor especificación al polímero o al proceso de polimerización.

Clasificación de Polímeros en base a:		
Propiedades Mecánicas.	Obtención.	Composición.
Elastómeros	Naturales	Homopolímeros
Fibras	Sintéticos	Copolímeros
Plásticos	Condensación	Ionómeros
Flexibles (Termoplásticos)	Adición	Polielectrolitos
Rígidos (Termorígidos o temofijos)		Polialquínámeros
		Orgánicos
		Inorgánicos
		Oligómeros
Estructura	Tacticidad	
Lineales	Isotáctico	
Ramificados	Sidiotáctico	
Entrecruzados	Atáctico	
Cristalinos		
Amorfos		
Clasificación de Procesos de Polimerización en base a:		
El medio en que se realizan.	Al tipo de monómero	
Masa	Homopolimerización	
Solución	Copolimerización	
Emulsión	Polimerización Iónica	
Suspensión	Polimerización por apertura de anillo	
	Polimerización metatésica olefinica	
	Polimerización Catalítica	

Tabla 2.1 Clasificación de polímeros y de procesos de polimerización.

La *tacticidad* de un polímero es un término técnico referido a la forma en la que se encuentran dispuestos los grupos sustituyentes colgantes a lo largo de una cadena principal de una macromolécula de polímero. Podrían estar todos de un mismo lado (isotáctico), alternados a ambos lados (sindiotáctico), o sin ningún ordenamiento en particular (atáctico).

La estructura de los polímeros es una variable que da información sobre las propiedades físicas que pudiera tener el material. La clasificación en base a la estructura es dada con respecto a la forma en que se encuentran las cadenas de polímero en el medio, esto es, lineales, ramificados, entrecruzados, cristalinos o amorfos. En la sección 2.2 se aborda más sobre el tema.

Otra clasificación importante de los polímeros es tomar como base su proveniencia, es decir, si son producidos por el ser humano (sintéticos), o son de origen natural. De esta clasificación es importante resaltar que los polímeros sintéticos se dividen en polímeros de condensación y polímeros de adición, éstos últimos forman parte medular del trabajo de esta tesis ya que el copolímero de MMA/EGDMA se puede catalogar en este tipo.

En lo que respecta a los procesos de polimerización, la primera clasificación es dada por el medio en la que se realiza la polimerización. La polimerización en masa (bulk o mass polymerization) es el proceso más simple para una polimerización por etapas ya que involucra sólo reactivos y cuando sea útil, catalizadores [2.1]. La idea es minimizar el potencial de contaminación durante la reacción y poder separar con mayor facilidad el polímero. La polimerización en masa es comúnmente usada en la polimerización por etapas.

Muchas polimerizaciones, sin embargo, son realizadas en solución, en presencia de un solvente que solubilice los reactivos, para poder usar temperaturas altas de reacción o, como una conveniencia, para controlar la reacción y usarlo como un acarreador [2.1].

La polimerización en emulsión refiere a una técnica de proceso empleada para algunas polimerizaciones de reacción en cadena de radicales libres. Involucra la polimerización de monómeros en forma de emulsión (dispersión coloidal). El proceso da una apariencia superficial a la polimerización en suspensión, pero es muy diferente en mecanismo y características de reacción [2.1].

La polimerización en suspensión se refiere a la polimerización en un sistema acuoso con monómero como una fase dispersada; por lo tanto, el polímero aparece como

una fase sólida dispersada. El proceso se diferencia de la polimerización en emulsión en la solubilidad del iniciador y la cinética química, pues en una polimerización en suspensión típica el iniciador es disuelto en la fase monomérica y la cinética es la misma que la de una polimerización en masa [2.2].

En la tabla 2.2 se presenta una comparación de ventajas y desventajas de los diferentes sistemas de polimerización.

La clasificación de los procesos de polimerización en base al monómero que se adiciona es para dar una mejor idea sobre la conformación del polímero, en este sentido la *homopolimerización* es el proceso en el que se usa un sólo tipo de monómero, ejemplo de éstas podrían ser el nylon 6, el polietileno o el poli (metacrilato de metilo) (PMMA). La *copolimerización*, por su parte, es el proceso de usar dos o más monómeros en la reacción, ejemplos de éstas son poli estireno de alto impacto (HIPS) o poli (metacrilato de metilo - dimetacrilato de etilenglicol) (MMA/EGDMA).

Tal como podría suponerse por su nombre, un ionómero es un polímero que contiene un ion. Pero un ionómero es algo más que un polímero con grupos iónicos. Cualquier polímero con grupos iónicos es denominado "Poliectrolito". Pero un ionómero es un tipo especial de polielectrolito. En primer lugar, es un copolímero y está formado por unidades repetitivas no iónicas y *pequeñas* cantidades de unidades repetitivas conteniendo iones. Los grupos iónicos constituyen menos del 15% del polímero. Un ejemplo de un ionómero es el poli(etileno-co-ácido metacrílico); este polímero es una sal sódica o una sal de zinc (que aporta los iones) de copolímeros derivados del etileno y del ácido metacrílico.

Tipo	Ventajas	Desventajas
Sistemas Homogéneos		
Polimerización en masa (Proceso por Lotes)	Contaminación mínima; equipo simple para llevar a cabo la reacción.	Reacciones altamente exotérmicas, pesos moleculares altos a altas conversiones y difícil control si se requiere pesos moleculares pequeños.
(Proceso Continuo)	Bajas conversiones en etapas de proceso para poder controlar energía expulsada y la distribución de los pesos moleculares.	Requiere agitación, material de transferencia, separación y reciclaje.
Polimerización en solución	Fácil control del calor de polimerización. La solución puede ser usada directamente.	Dificultad para remover el solvente y limpiar el polímero una vez producido.
Sistemas Heterogéneos		
Polimerización en suspensión	Fácil control del calor de polimerización. El polímero es producido en forma granular y usado directamente.	Requiere agitación Continua, hay contaminación por posibles estabilizadores. El polímero no es fácil de limpiar y lavar.
Polimerización en emulsión	Polimerización rápida, con altos pesos moleculares y se puede controlar la temperatura. La emulsión puede ser usada directamente.	Posible contaminación por emulsificantes. Puede haber efectos en la coloración del polímero además de que se dificulta limpiarlo y lavarlo.

Tabla 2.2 Comparación de sistemas de polimerización

La polimerización por apertura de anillo es un tipo de polimerización en el cual un monómero cíclico es convertido en un polímero que no contiene anillos. Los anillos del monómero se abren y se extienden a lo largo de la cadena polimérica. Ejemplo de este tipo de polimerización es la síntesis de Nylon 6 a partir de la caprolactama.

Una polimerización metatésica olefínica es un proceso a partir de monómeros con dobles enlaces para obtener polímeros con dobles enlaces en su cadena principal. A estos polímeros los se les llama polialquénámeros. Una olefina es lo mismo que un alqueno, es decir, una molécula con un doble enlace carbono-carbono. La metatésis olefínica es obviamente una reacción que involucra olefinas; para ser exactos, dos olefinas diferentes. En esta reacción los carbonos unidos por el doble enlace se intercambian para formar dos olefinas nuevas y diferentes [2.3].

La polimerización catalizada (Ziegler-Natta) es un proceso que lleva compuestos complejos en su esencia, formados de alquilos de algún metal de los grupos I-III de la tabla periódica con haluros y otros derivados de metales de transición de los grupos IV-VIII. Este tipo de polimerización se usa ampliamente en polimerizaciones de varios monómeros para formar polímeros lineales y estereoregulares en forma más específica. Una tecnología más reciente de este tipo usa catalizadores solubles con un solo tipo de sitio activo (metallocenos) que dan mayor productividad, y mayor control en la microestructura de los materiales.

2.2. Química de la polimerización por radicales libres.

La polimerización de monómeros insaturados típicamente involucra una polimerización en cadena por radicales libres. Estos sistemas se caracterizan porque sólo es necesario un acto de iniciación para realizar una polimerización de miles y millones de moléculas de monómeros [2.2].

Entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres resaltan el poliestireno, el poli(metacrilato de metilo), el poli(acetato de vinilo) y el polietileno ramificado, entre otros. La polimerización por radicales libres se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos (monómeros insaturados). El proceso se divide en tres etapas para un mejor estudio: Iniciación, Propagación y Terminación [2.2].

2.2.1. Iniciación.

El proceso comienza con una molécula de iniciador. La habilidad de las moléculas de iniciador es que pueden escindir-se dejando electrones desapareados en los fragmentos de iniciador, recibiendo el nombre de radicales libres. Los radicales libres pueden ser generados por diferentes técnicas, incluyendo la descomposición térmica de peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos o compuestos azo, o diazo. Otras técnicas usadas ocasionalmente para generar radicales libres son la descomposición fotolítica de compuestos con enlaces covalentes (fotoiniciación), disociación de enlaces covalentes por medio de radiación de alta energía, o formación de radicales libres por medio de reacciones redox o de reacciones electroquímicas [2.1].

Cuando los radicales libres son formados en presencia de monómeros vinílicos (moléculas con dobles enlaces) el radical se adhiere al doble enlace con la regeneración de otro radical [2.2]; esto es característico de las reacciones en cadena. Sea R_{in}^* un radical formado por el iniciador, esto es:



después el radical se adhiere a la primera molécula de monómero para producir la primera cadena iniciada R_1^* , como lo muestra la siguiente reacción [2.2]:



Las reacciones más comunes para producir radicales libres son la descomposición térmica o fotoquímica del azobisisobutironitrilo (AIBN) o del peróxido de benzoilo (BPO) [2.26]. En la figura 2.1 se muestra esquemáticamente el proceso de iniciación.

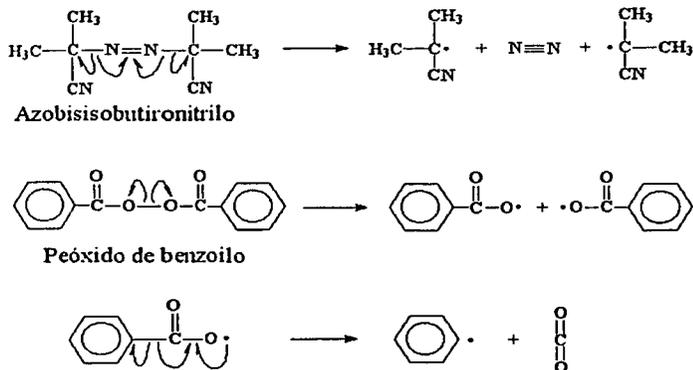


Figura 2.1 Mecanismo de iniciación del Azobisisobutironitrilo y el peróxido de benzoilo (Figura tomada de [2.26]).

La eficiencia con la cual los radicales inician cadenas (*eficiencia de iniciación*) puede ser estimada comparando la cantidad de iniciador descompuesto con el número de cadenas de polímero formadas. La descomposición del iniciador puede ser seguida por métodos analíticos. La mayoría de los iniciadores en polimerizaciones típicas vinílicas tienen una eficiencia de 0.6 a 1.0. La baja eficiencia es debido a la recombinación de los radicales antes de que se aparten (*efecto "jaula"*) [2.2].

La iniciación se divide en dos pasos como lo indican las ecuaciones (2.1) y (2.2); sin embargo, en la mayoría de las polimerizaciones, el segundo paso es muy rápido en comparación con el primero por lo que la rapidez de producción primaria de radicales libres, R_d , por descomposición térmica del iniciador es:

$$R_d = 2fk_d[I] \quad (2.3)$$

donde f es la eficiencia del iniciador, k_d es la constante de rapidez de disociación e $[I]$ es la concentración del iniciador [2.1].

2.2.2. Propagación.

El doble enlace carbono-carbono de un monómero vinílico como el etileno, tiene un par electrónico susceptible de ser atacado por un radical libre. Cuando esto sucede, el electrón desapareado busca aparearse con un electrón desapareado de otro radical libre para así establecer un nuevo enlace químico.

El proceso de adicionar más y más moléculas monoméricas a las cadenas en crecimiento, se denomina *propagación*. Puesto que se sigue regenerando el radical, el agregado de moléculas de monómero continua creciendo y constituyen una larga cadena del mismo. Reacciones como éstas, que se auto-perpetúan, son denominadas reacciones en cadena. La figura 2.2 muestra el mecanismo de la reacción de propagación del etileno con un radical libre del peróxido de benzoilo [2.26].

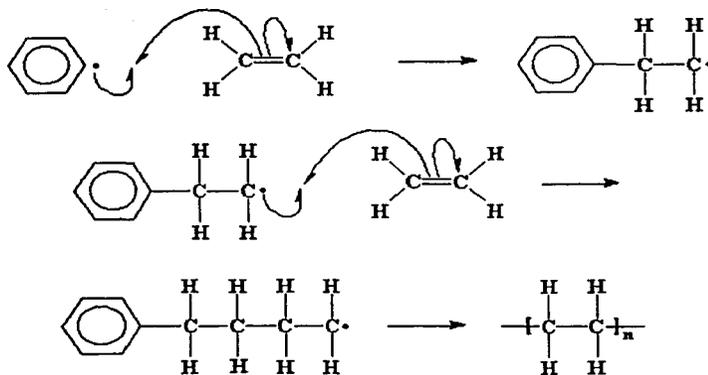


Figura 2.2 Mecanismo de propagación (Figura tomada de [2.26])

En términos generales la reacción de propagación consiste en el crecimiento de $M_1\cdot$ por una adición sucesiva de monómeros como lo muestra la ecuación (2.4) [2.2].



La rapidez con la que desaparece el monómero (*rapidez de polimerización R_p*) es:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[R\cdot][M] \quad (2.5)$$

donde $[R\cdot]$ es la concentración de radicales poliméricos, $[M]$ es la concentración de monómero y k_p es la constante de rapidez de propagación.

La expresión de rapidez en la etapa de propagación depende de la concentración de radicales; lo cual no es conveniente debido a que es muy difícil medirla cuantitativamente, además de que es muy baja (aproximadamente $10^{-8}M$) [2.2]. Para muchos casos de interés la concentración de radicales llega a ser constante debido a que la rapidez de producción de radicales es igual a la rapidez de consumo (*Terminación*) [2.2].

2.2.3. Terminación.

La propagación de radicales puede continuar hasta que el monómero se haya agotado, es decir la reacción de polimerización comienza a detenerse. Los radicales tienen una fuerte tendencia a reaccionar en pares para formar enlaces covalentes, por lo que la *etapa de terminación* de la polimerización toma lugar debido a que los radicales presentes comienzan a reaccionar entre sí [2.2].

La etapa de terminación puede llevarse a cabo de la siguiente manera.

Por combinación o acoplamiento: Dos Radicales reaccionan entre sí para formar una sola molécula de *polímero muerto*^{*}. De esta forma termina el crecimiento de la cadena por combinación o acoplamiento [2.2].

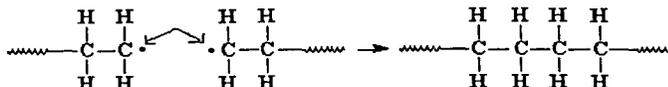


Figura 2.3 Terminación por combinación o acoplamiento.

^{*} El término *Polímero Muerto* significa el cese en el crecimiento de una cadena radicalica en propagación (también llamado polímero inactivo), por el contrario, una *cadena viva* es una cadena radicalica que aún pueda reaccionar (polímero activo).

El otro tipo de terminación que contribuye a esta etapa es la *terminación por desproporción*, en la que un radical ataca el enlace de un hidrógeno para extraer un electrón, formando un nuevo enlace con el hidrógeno extraído y dejando a la otra molécula con un grupo terminal insaturado [2.2].

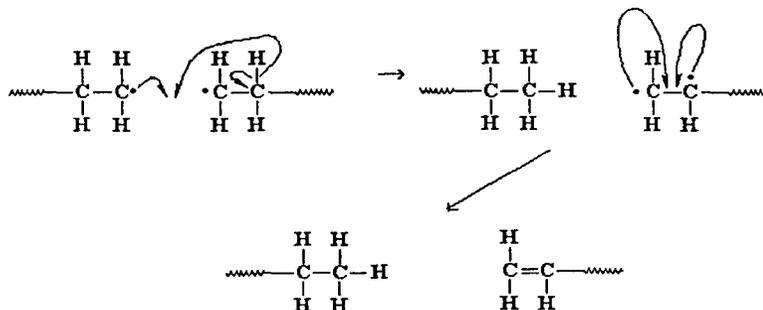


Figura 2.4 Terminación por desproporción.

La *rapidez de terminación*, R_t , tiene la misma expresión que la rapidez de iniciación cuando la suposición de estado estacionario (SSH) es válida [2.1], es decir:

$$R_t = k_t [R\bullet]^2 = 2fk_d [I] \quad (2.6)$$

Donde k_t es la *constante de rapidez de terminación*.

* Es importante decir que algunos autores presentan la ecuación de rapidez de terminación multiplicada por dos debido a que se necesitan dos moléculas de polímero para llevar a cabo la terminación. Otros autores no lo usan, simplemente es cuestión de convención y ser consistentes en lo que se decida.

2.2.3.1. *Expresiones de cinética de homopolimerización (Hipótesis de estado estacionario, SSH).*

Regresando a la etapa de propagación y en especial a la ecuación (2.5), en donde se plantea el consumo de monómero en términos de la concentración de radicales, se comentó que es posible decir que la rapidez de generación de radicales es igual a la de consumo, esto es a lo que se llama *hipótesis de estado estacionario (SSH)* [2.6] y permite poder igualar las ecuaciones (2.3) y (2.6), siendo posible dejar a $[M\bullet]$ en términos de k_d , k_t e $[I]$, como lo muestra la ecuación (2.7).

$$[M\bullet] = \left(\frac{2fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

De esta forma la ecuación de rapidez de propagación (ec. 2.5) se transforma en la ecuación (2.8).

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{2fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (2.8)$$

Entonces la rapidez de polimerización debe ser, en las primeras etapas de polimerización, proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador y, si f es independiente de $[M]$, a la primera potencia de concentración de monómero. Esto es verdad si la eficiencia del iniciador es alta. Cuando f es baja puede haber una relación proporcional con $[M]$, haciendo R_p proporcional a $[M]^{3/2}$ [2.6].

2.3. Efectos y fenómenos físicos en la polimerización por radicales libres.

2.3.1. Transferencia de cadena, inhibición y retardo.

Aunque los tres pasos de la polimerización (iniciación, propagación y terminación) son necesarios, otros fenómenos pueden tomar lugar durante la polimerización. Estos fenómenos tienen que ver con reacciones de los monómeros, radicales y otras moléculas.

Flory (1937) reconoció que la reactividad de los radicales puede ser transferida a otras especies, las cuales son capaces de continuar la reacción en cadena. Las reacciones envuelven la transferencia de un átomo entre el radical y la molécula. Si la molécula es saturada, como un solvente o un aditivo, el átomo debe ser transferido al radical [2.6]:

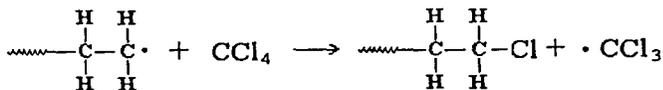


Figura 2.5 Transferencia de cadena al disolvente

Si la molécula es insaturada, como un monómero, el átomo transferido (usualmente hidrógeno) puede ir en alguna de las direcciones indicadas en la figura 2.6.

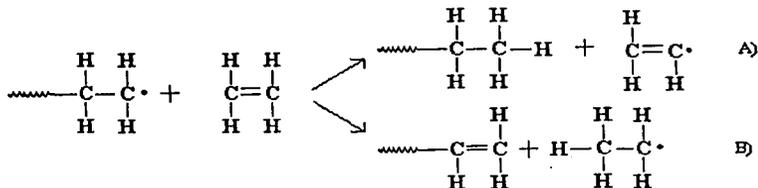


Figura 2.6 Transferencia de cadena al monómero

El mayor efecto de la transferencia de cadena a moléculas pequeñas (solvente, iniciador o agente de transferencia deliberadamente agregado) es la formación de moléculas de polímero adicionales por cada cadena radicalica iniciada. La transferencia al polímero y la adición de monómero a los dobles enlaces (sitios activos) conduce a la formación de *moléculas ramificadas* [2.6]. Es decir, como se ve en la figura 2.6, si la dirección de la reacción es B) entonces quedaría un centro activo al final de la cadena en una de las cadenas. Posteriormente este doble enlace puede ser atacado por una cadena activa y dejar un centro radical en la cadena como se muestra en la figura 2.7.

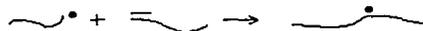


Figura 2.7 Transferencia de cadena al polímero por dobles enlaces.

* En ocasiones la transferencia de cadena se usa para reducir el peso molecular promedio del sistema de reacción.

Otra forma de transferencia de cadena es cuando una cadena activa extrae un átomo de otra cadena y la deja con un centro radical en ella como lo muestra la figura 2.8

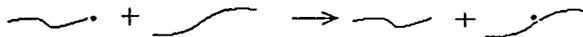


Figura 2.8 Transferencia de cadena al polímero por extracción de un átomo.

Debido a estas reacciones se pueden obtener polímeros con estructura *lineal* o *ramificada* como lo muestra la figura 2.9 [2.5].

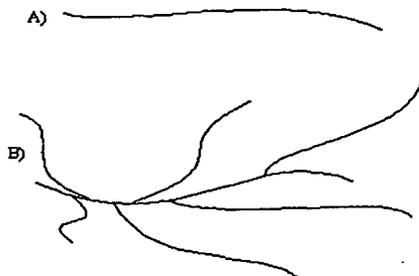


Figura 2.9. A) Polímero con estructura lineal; B) Polímero con estructura ramificada.

Por otro lado, un *retardador* es definido como una sustancia que reacciona con un radical para formar productos incapaces de adherir monómeros. Si un retardador es muy efectivo, el polímero no puede ser formado; a esta condición se le llama *inhibición*, y a la sustancia que lo provoca, *inhibidor*. La diferencia es meramente cuestión de eficiencia y tiempo [2.6].

Los dos fenómenos son ilustrados en la figura 2.10.

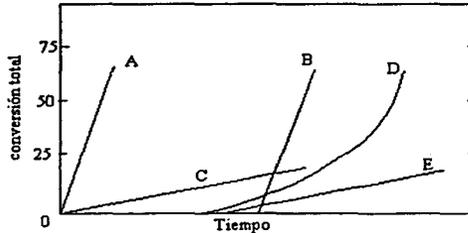


Figura 2.10 Curva Idealizada Tiempo-Conversión para una inhibición típica y efectos de retardación (Goldfinger 1967) [2.6]. La Curva A es una polimerización normal; la curva B, inhibición simple; la curva C, retardación simple; la curva D, inhibición no ideal; la curva E, inhibición seguida por retardación.

2.4. Copolimerización.

Cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un solo tipo de monómero, se le dice *homopolímero*. Cuando en cambio dos o más tipos diferentes de monómeros están unidos a la misma cadena polimérica, el polímero es denominado copolímero. Imagínense dos monómeros identificados como A y B. A y B pueden constituir un copolímero de distintas maneras.

Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el polímero es denominado obviamente, un *copolímero alternante*. En un *copolímero al azar*, los dos monómeros pueden seguir cualquier orden; y en un *copolímero en bloque*, todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómero. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos. Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero B se encuentran injertadas en una cadena

polimérica del monómero A, se tiene un *copolímero de injerto* [2.5]. La figura 2.11 muestra ejemplos de estas estructuras.

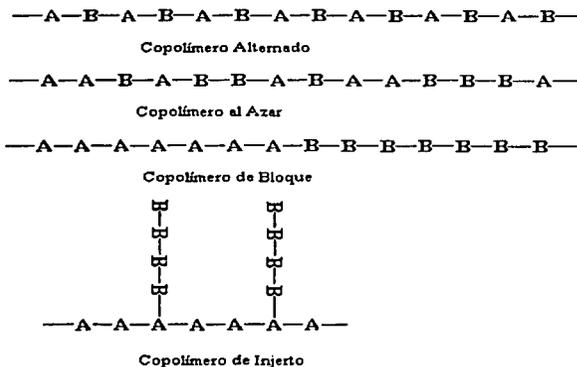


Figura 2.11 Tipos de copolímeros.

La copolimerización por radicales libres, al igual que las homopolimerizaciones, proceden por medio de tres pasos básicos: iniciación, propagación y terminación. También existen las posibilidades de transferencia e inhibición. La etapa de propagación es de mayor importancia, debido a que ésta influye en la determinación de la composición de las cadenas, cuando son largas. Existen varios modelos para explicar la etapa de propagación de estos sistemas.

Asumiendo que la rapidez de adición de un monómero a un radical libre en crecimiento depende únicamente de la naturaleza del grupo que se encuentra al final de la cadena (*modelo terminal* ó *cadena de Markov de 1er orden*) [2.4], puede proponerse el siguiente esquema de reacción para un sistema binario [2.3]:



donde $R^*_{m,n,1}$ es una cadena de polímero vivo con m unidades de monómero 1 (M_1) y n unidades de monómero 2 (M_2) enlazadas en la cadena polimérica y con el centro activo localizado en una terminal de monómero 1.

La actividad de las especies en propagación puede ser afectada por el monómero anterior al último, es decir, el penúltimo. A estas consideraciones usadas en un modelo se les conoce como *modelo penúltimo* o *cadena de Markov de 2° orden* [2.3].

Para obtener ecuaciones que describan la cinética se asume también lo siguiente: las constantes cinéticas de propagación son independientes de la longitud de la cadena, las cadenas son suficientemente largas (Long Chain Assumption, LCA), la cantidad de monómero consumido en otras reacciones que no sean las de propagación es despreciable y se considera un *estado estacionario* en donde la rapidez de generación de cualquier centro activo es igual a su rapidez de consumo (*Steady State Hypothesis, SSH*) [2.25]. Por lo tanto se puede decir que:

$$-\frac{1}{V} \frac{d(V[M_1])}{dt} = k_{11}[R^*_1][M_1] + k_{21}[R^*_2][M_1] \quad (2.13)$$

$$-\frac{1}{V} \frac{d(V[M_2])}{dt} = k_{12}[R^*_1][M_2] + k_{22}[R^*_2][M_2] \quad (2.14)$$

donde $[R^*_1]$ y $[R^*_2]$ son las concentraciones totales de centros activos del tipo 1 y 2, respectivamente.

$$[R_1^*] = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [R_{m,n,1}^*] \quad (2.15)$$

$$[R_2^*] = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [R_{m,n,2}^*] \quad (2.16)$$

En lo que respecta a la generación de radicales, se ha encontrado que la reacción de iniciación primaria (ecuación 2.2) es despreciablemente pequeña comparada con la reacción de propagación (ecuación 2.4), cuando las cadenas son largas. El consumo de radicales está dado por las ecuaciones (2.9 a 2.12) ya que las reacciones de terminación también son despreciables a las mismas condiciones. Estas consideraciones se utilizan en la *suposición de estado estacionario* (SSH), para llegar a la siguiente igualdad [2.6]:

$$k_{21}[R_2^*][M_1] = k_{12}[R_1^*][M_2] \quad (2.17)$$

dividiendo (2.13) entre (2.14) se tiene,

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{-d(V[M_1])}{-d(V[M_2])} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (2.18)$$

o bien,

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.19)$$

donde F_1 y F_2 son las fracciones mol de los monómeros 1 y 2 en el copolímero producido instantáneamente, f_1 y f_2 son las fracciones mol de los monómeros 1 y 2 sin reaccionar, además, r_1 y r_2 son conocidos como *cocientes de reactividad* [2.6].

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2.20)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.21)$$

La ecuación (2.18) es conocida como la *ecuación del copolímero de Mayo-Lewis* [2.6]. Esta ecuación describe la rapidez de incorporación de M_1 relativa a la de M_2 , y como tal, también proporciona la composición del copolímero. Cuando se aplican las ecuaciones (2.18) y (2.19) se asume que las cadenas del copolímero tienen la misma composición (una contra otra). Sin embargo, ya que la longitud de un copolímero es finita, la composición y las longitudes de cadena de las moléculas individuales de copolímero no pueden ser iguales. Por esto, para cadenas producidas instantáneamente hay una distribución bivariada de composición y de longitud de la cadena. La varianza de la distribución de la composición del copolímero es aproximadamente proporcional al inverso de la longitud de cadena, y por eso, para cadenas suficientemente largas, puede ser razonable despreciar la distribución de composición [2.7].

2.4.1. Clasificación de la copolimerización según los productos de los cocientes de reactividad.

Se han observado diferentes tipos de comportamiento en la copolimerización dependiendo de los valores de los cocientes de reactividad. Estos tipos son clasificados según el producto de los cocientes de reactividad [2.6].

2.4.1.1. Copolimerización Ideal $(r_1)(r_2)=1$.

Se dice que una polimerización es ideal cuando el producto $(r_1)(r_2)=1$, o bien, $r_2=1/r_1$. La copolimerización ideal ocurre cuando los dos tipos de radicales poliméricos R^*_1 y R^*_2 muestran la misma preferencia para adicionar uno u otro de los dos monómeros. Las rapideces relativas de incorporación de los dos monómeros en el copolímero son independientes de la unidad del extremo de los radicales poliméricos, de forma que

para una copolimerización ideal la ecuación de copolimerización está dada por la ecuación (2.22) [2.6].

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (2.22)$$

La composición del copolímero es la misma que la del monómero alimentado con una distribución al azar de los dos monómeros a lo largo de la cadena de polímero. En la figura (2.12) se muestran las diferentes composiciones que se tienen para diferentes valores de r_1 .

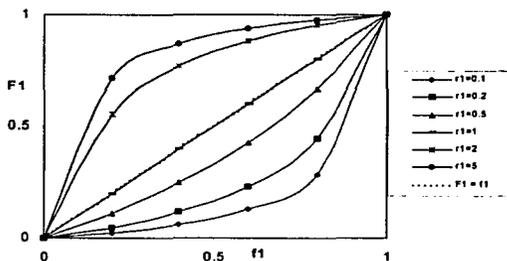


Figura 2.12 Copolimerización Ideal para diferentes valores de r_1 .

2.4.1.2. Copolimerización alternante: $(r_1)(r_2)=0$.

Cuando $(r_1)(r_2)=0$, los dos monómeros entran al copolímero en cantidades equimolares en un arreglo alternante y que no es al azar a lo largo de la cadena. Cada uno de los monómeros adiciona selectiva y preferentemente al otro monómero. La ecuación de composición se reduce a $F_1=0.5$. El copolímero tiene una estructura alternante sin tener en cuenta la composición de monómero alimentado [2.6].

2.4.1.3. Copolimerización en bloques y otros tipos ($r_1)(r_2) \neq 1$.

La cantidad crítica ($r_1)(r_2)$ representa la relación del producto de las constantes cinéticas de reacción de un radical con un monómero del mismo tipo entre el producto de las constantes cinéticas para reacciones cruzadas ($k_{11}k_{22}/k_{12}k_{21}$). Si $r_1r_2 > 1$ significa que los radicales de un tipo tienden a enlazar monómeros del mismo tipo preferentemente más que los del otro tipo. En la figura 2.13 se muestran curvas con pendientes más bajas cuando f_1 tiende a cero para ejemplificar estos casos, es decir, un copolímero cuyo producto de sus cocientes de reactividad sea mayor que uno contendría secuencias grandes de un mismo monómero formando bloques. Mientras más grande sea el producto, mayor será la longitud de las secuencias [2.6].

En la práctica, las reacciones cruzadas de monómeros dominan a las adiciones de los monómeros iguales. Cuatro ejemplos de este caso se presentan en la figura 2.11, donde se ve que si r_1 y r_2 son ambos muy pequeños correspondería a una baja rapidez de adición de monómeros del mismo tipo. El copolímero tendría monómeros alternados de forma muy regular mientras más pequeño sea el producto r_1r_2 .

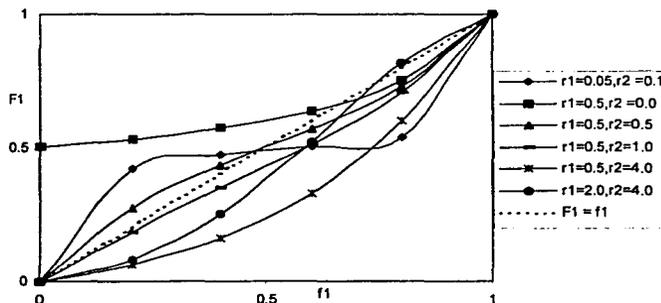


Figura 2.13 Incremento en la composición del copolímero F_1 como función de la composición f_1 para diferentes valores de cocientes de reactividad

Cuando las curvas cruzan la línea $F_1=f_1$ en la figura 2.11 se tiene una copolimerización azeotrópica [2.6], en la cual el punto en el que se cruzan es la composición crítica. A partir de este valor la composición del copolímero ya no cambia. Para calcularlo se fija la igualdad $F_1=f_1$ en la ecuación (2.19) y se obtiene:

$$(f_1)_c = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} \quad (2.23)$$

2.4.2. Composición del copolímero en un reactor por lotes.

La ecuación de Mayo-Lewis (ec. 2.19) para el modelo terminal proporciona la relación de la composición del copolímero y la del comonómero a cualquier tiempo dado.

El promedio de la composición para un copolímero producido sobre un rango finito de conversión regularmente es calculado por el método de Skeist [2.8]. Se considera que $[M]=[M_1]+[M_2]$. Mientras tanto, f_1 cambia de f_1 a f_1+df_1 y $[M]$ cambia a $[M]+d[M]$. Si la fracción de monómero del tipo 1 en el copolímero es F_1 y $-d[M]$ es la concentración de monómero total convertido a polímero, entonces $-F_1d[M]$ es la concentración de monómero del tipo 1 convertido a polímero y, por lo tanto:

$$f_1[M] - (f_1 + df_1)([M] + d[M]) = -F_1d[M] \quad (2.24)$$

Además, si se hace depender la concentración de la conversión entonces $[M]=[M_0](1-x)$ y $d[M]=-[M_0]dx$; de este modo se obtiene la ecuación (2.25), haciendo el álgebra correspondiente:

$$\frac{df_1}{dx} = \frac{f_1 - F_1}{1 - x} \quad (2.25)$$

En la ecuación (2.25) se relaciona la conversión x con las fracciones del monómero tanto en el copolímero (F_1) como el que está sin reaccionar (f_1), de manera puntual. Si se conoce la relación entre f_1 y F_1 la ecuación (2.25) se puede integrar matemáticamente para obtener una solución analítica. En otro caso se tendría que usar algún método numérico para integrar la ecuación [2.6].

Un método para controlar la composición del copolímero es el uso de una operación semi-lotes, en la cual exista una adición de monómero o algún otro agente durante la reacción de polimerización. De esta forma se puede perturbar la reacción y obtener diferentes resultados.

2.4.3. Efectos y fenómenos físicos en la copolimerización por radicales libres de monómeros vinílicos y divinílicos.

El uso de los términos vinílicos y divinílicos en esta tesis no es de acuerdo a las definiciones estrictas. En este trabajo se define como monómero vinílico al monómero que tiene un doble enlace reactivo y un divinílico al que tiene dos dobles enlaces en su estructura. Al copolimerizar el monómero divinílico se obtendrán dobles enlaces colgantes. También se pueden obtener dobles enlaces terminales por terminación por desproporción.

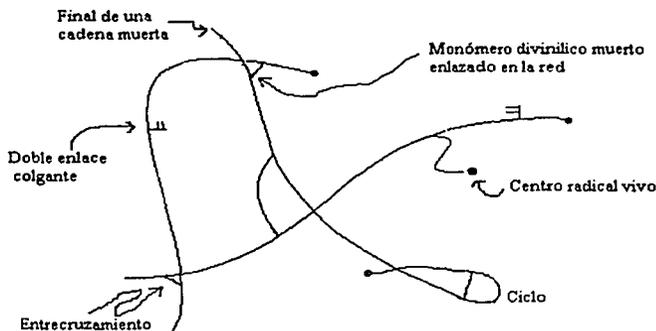


Figura 2.14 Esquema de una red de polímero sintetizada por copolimerización por radicales libres de monómeros vinílicos divinílicos.

En una copolimerización de monómeros vinílicos-divinílicos pueden haber muchos centros radicales localizados en una red de polímero y tener diferentes cinéticas de reactividad, debido a restricciones de movilidad. Se ha visto que hay un efecto de auto-aceleración muy marcado cuando se forma la red polimérica [2.9]. Uno de los factores importantes en este efecto es la polimerización de los dobles enlaces colgantes [2.5].

Es más difícil calcular los *cocientes de reactividad* para la copolimerización de este tipo. Si las reactividades de ambos dobles enlaces de los monómeros divinílicos es la misma, y la ciclización no ocurre, la ecuación convencional de composición del copolímero (ec. 2.19) es aún válida cuando se reemplaza la concentración del monómero por la concentración de dobles enlaces colgantes. Estos pueden interactuar y reaccionar de distinta forma que con los dobles enlaces de los monómeros. En el momento en que un monómero divinílico se enlaza químicamente

a una cadena de polímero, otro doble enlace en el monómero divinílico recién enlazado puede ser el vecino más cercano al centro radical, reaccionar con él y producir la *polimerización cíclica* [2.5], [2.7].

Los ciclos "grandes" se forman cuando un centro activo se agrega a un doble enlace colgante en su propia cadena o a dos dobles enlaces en otra cadena. Estos fenómenos afectan la composición del copolímero, incluso cuando el modelo terminal es aplicable. Se han propuesto varias ecuaciones para la composición del copolímero, sin embargo puede ser difícil aplicar las ecuaciones a altas fracciones mol de monómero divinílico, o a altas conversiones de monómero. Hablando estrictamente, a fin de conocer la composición de copolímero es necesario conocer completamente el comportamiento cinético de los dobles enlaces colgantes, es decir, conocer los cocientes de reactividad, r_1 y r_2 , es insuficiente para estimar el cambio de composición durante la copolimerización.

Para la cinética de formación de redes, se han desarrollado diferentes modelos fundamentales que asumen un sistema de equilibrio en polimerización durante el crecimiento de las cadenas. En otro sentido, este tipo de polimerización es controlada cinéticamente, es decir existen otras variables durante la reacción, por lo que usar métodos convencionales podría ser un error [2.5].

Se ha mostrado que bajo las suposiciones de Flory [2.6] (las reactividades de todos los tipos de dobles enlaces colgantes son iguales, todos los dobles enlaces reaccionan independientemente uno del otro y no hay reacciones intramoleculares en moléculas finitas) los resultados obtenidos con modelos cinéticos y de equilibrio son los mismos [2.5]. Sin embargo, las suposiciones idealizadas anteriormente no son aplicables a un sistema real de copolimerización por radicales libres.

Uno de los fenómenos más notables en la polimerización por radicales libres es el llamado *efecto Trommsdorff* (o efecto Norrish-Smith, efecto de autoaceleración o efecto gel) que describe un aumento drástico en la rapidez de polimerización, lo cual se manifiesta en un aumento notorio en la conversión [2.5]. Esto es debido a que las reacciones de terminación son controladas difusionalmente desde el inicio de la reacción. La física que gobierna la manera en que los extremos de las cadenas se difunden para unirse en un volumen reactivo determina las constantes de terminación y, por lo tanto la rapidez de polimerización y el peso molecular [2.5].

La propagación y la transferencia llegan a ser usualmente controladas por difusión cuando y si el sistema es vítreo [2.5]. Así la temperatura de transición vítrea del polímero que se está formando tiene un efecto decisivo en la copolimerización a altas conversiones. Es debido al *efecto vítreo* que frecuentemente no se alcanza conversión total [2.5], aún cuando haya suficiente iniciador para producir radicales.

En lo que respecta al iniciador, la eficiencia depende de la "jaula" del solvente en el cual el iniciador se descompone. El tiempo de vida de esa "jaula" aumenta con el aumento de la concentración del polímero, de manera que la eficiencia puede disminuir significativamente durante el transcurso de la polimerización [2.5].

Otro efecto que aparece en la mayoría de las polimerizaciones es que existe un cambio en el volumen de reacción durante la misma; este efecto es más notorio en polimerizaciones en masa [2.5].

2.5. Modelo "VHW-TH"

El modelo usado en esta tesis es el modelo desarrollado por Vivaldo-Lima et. al. (Modelo "VHW-TH") [2.9], que toma en cuenta varias consideraciones durante diferentes etapas de la reacción de polimerización. Se basa en el modelo de Tobita-Hamielec para cinética de entrecruzamiento en el periodo pre-gel [2.10] con una versión mejorada del modelo Marten-Hamielec [2.11] para cinética con control difusional en polimerización por radicales libres; se usan diferentes constantes promedio de terminación en número y peso según la propuesta de Zhu y Hamielec [2.12]. Para las constantes cinéticas de terminación durante el periodo de post-gelación se hace una aproximación fenomenológica y adicionalmente se toma en cuenta la diferencia entre la reactividad de los grupos vinílicos y las reacciones de ciclización.

Esencialmente el modelo consiste en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y ecuaciones algebraicas no lineales que describen las reacciones que tienen lugar durante la copolimerización, de acuerdo con el esquema de reacción presentado en el siguiente apartado.

El sistema de reacción puede ser tratado como si fuera una homopolimerización haciendo uso del "método de pseudo-constantes cinéticas" [2.19]. El *método de los momentos* [2.9] es usado para seguir el desarrollo de los promedio de peso molecular. Se considera que las reacciones de iniciación, propagación y terminación son controladas por difusión, también se considera que siguen la teoría de volumen-libre desde el principio de la copolimerización. Se usan dos constantes cinéticas promedio de terminación para modelar el mecanismo de terminación. La constante cinética promedio en número, k_{tn} , es usada para calcular la rapidez de polimerización y el peso molecular promedio en número, al igual que la constante

cinética promedio de terminación en peso, k_{tw} , para calcular el peso molecular promedio en peso. Los promedios dependen de la polidispersidad y de la conversión y son definidos de tal forma que no necesitan parámetros adicionales en el modelo.

Las reacciones de ciclización son modeladas con las ecuaciones propuestas por Tobita y Hamielec [2.13]; sin embargo, sólo son calculadas las densidades promedio de ciclización, en lugar de la distribución completa de densidad de ciclamiento. De igual forma, sólo se calculan las densidades promedio de entrecruzamiento en función del tiempo.

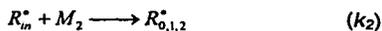
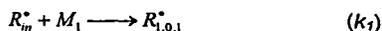
Se usa la ecuación Flory-Stockmayer para calcular la fracción sol de polímero, con la diferencia de que en el modelo se considera que las reactividades de todos los dobles enlaces pueden ser diferentes, y se incluye la ciclización.

En Vivaldo-Lima et. al. [2.10], se presentan predicciones cuantitativas y cualitativas de la copolimerización de Estireno/ Divinilbenceno usando el modelo a varias condiciones y cubriendo el intervalo completo de conversión. Las predicciones van muy de acuerdo a la información experimental, refiriéndose a conversión total de monómero, longitudes de cadena promedio en peso y número, composición del copolímero y fracciones de sol/ gel, por lo menos en el periodo pre-gel.

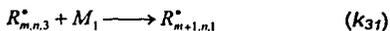
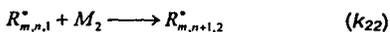
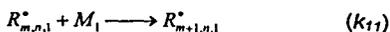
2.5.1. Esquema de reacción.

Las reacciones relevantes en el sistema de copolimerización consideradas son las reacciones de iniciación, propagación, propagación a través de dobles enlaces colgantes (entrecruzamiento), terminación por combinación, terminación por desproporción, inhibición, transferencia al monómero, transferencia al polímero, transferencia al iniciador y transferencia a moléculas pequeñas. [2.10], [2.13].

Iniciación.



Propagación.

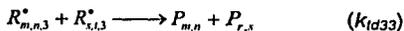
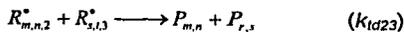
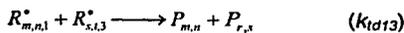
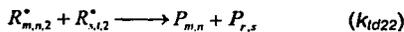
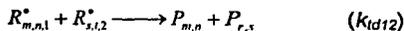
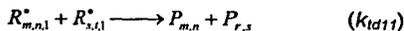


Propagación de dobles enlaces colgantes.

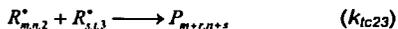


Terminación.

Desproporción.

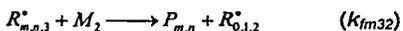
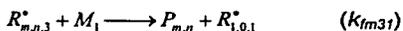
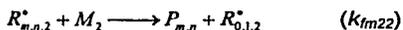
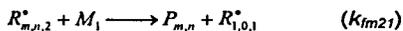
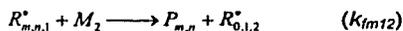
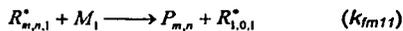


Combinación.

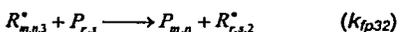
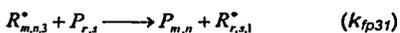
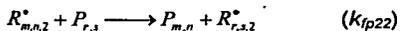
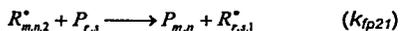
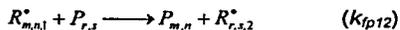
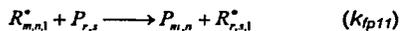


Transferencia.

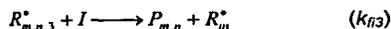
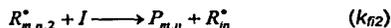
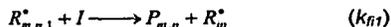
Monómero.



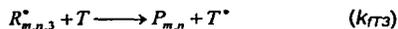
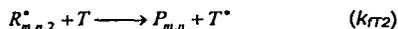
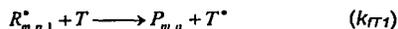
Polímero.



Iniciador.



Moléculas pequeñas (solvente, agente de transferencia).



Inhibición.



Donde $R_{m,n,i}^*$ es un radical polimérico con m -unidades de monómero 1 (M_1) y n -unidades de monómero 2 (M_2) enlazadas en la cadena de polímero y con el centro activo al final de tipo i . $P_{m,n}$ es una molécula de polímero con m -unidades de monómero 1 y n -unidades de monómero 2. El subíndice 3 se refiere a un centro activo de una rama de cadena primaria. El modelo supone que cada cadena tiene únicamente un centro activo.

2.5.2. Descripción del modelo (ecuaciones matemáticas).

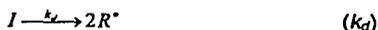
Para que un modelo sea efectivo, tiene que incluir todos los fenómenos involucrados posibles; tiene que buscar ser sencillo para poderlo resolverlo con herramientas de computo estándar, y debe ser capaz de predecir con exactitud y precisión razonables

la información experimental de una sistema estudiado, tanto en el caso de interpolación como en el de extrapolación.

2.5.2.1. *Esquema de reacción.*

Usando el método de pseudo-constantes cinéticas de rapidez (*método de pseudo-homopolímero* [2.16], [2.17]) el esquema de reacción queda de la siguiente forma.

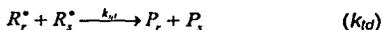
Iniciación



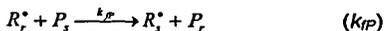
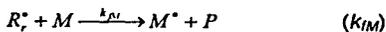
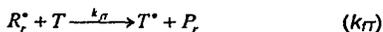
Propagación



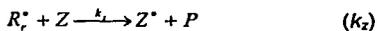
Terminación



Transferencias



Inhibición



Entrecruzamiento



Y las ecuaciones quedan como sigue:

Constante cinética de propagación.

$$k_p = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 k_{ij} \phi_i^* f_j \quad (2.26)$$

Constante cinética de propagación a través de dobles enlaces colgantes.

$$k_p^* = \sum_{i=1}^3 k_{pi3} \phi_i^* (\bar{F}_2 - \bar{\rho}_a - \bar{\rho}_c) \quad (2.27)$$

Constante cinética de terminación por combinación.

$$k_{tc} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 k_{tcij} \phi_i^* \phi_j^* \quad (2.28)$$

Constante cinética de terminación por desproporción

$$k_{td} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 k_{tdij} \phi_i^* \phi_j^* \quad (2.29)$$

Constante cinética de inhibición.

$$k_z = \sum_{i=1}^3 k_{zi} \phi_i^* \quad (2.30)$$

Constante cinética de transferencia al monómero.

$$k_{fm} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 k_{fmi} \phi_i^* f_j \quad (2.31)$$

Constante cinética de transferencia al polímero.

$$k_{fp} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 k_{fpi} \phi_i^* \bar{F}_j \quad (2.32)$$

Constante cinética de transferencia al iniciador.

$$k_p = \sum_{i=1}^3 k_{pi} \phi_i^* \quad (2.33)$$

Constante cinética de transferencia a moléculas pequeñas.

$$k_{pi} = \sum_{i=1}^3 k_{pi} \phi_i^* \quad (2.34)$$

Donde:

$$\phi_i^* = \frac{[R_i^*]}{\sum_{j=1}^3 [R_j^*]} = \frac{[R_i^*]}{[R^*]} \quad (2.35)$$

2.5.2.2. Periodo pre-gel.

Utilizando el esquema de reacción anterior se pueden derivar las siguientes ecuaciones diferenciales.

Consumo de iniciador.

$$\frac{d(V[I])}{Vdt} = -k_d[I] \quad (2.36)$$

Consumo de inhibidor.

$$\frac{d(V[Z])}{Vdt} = -k_z[Z][R^*] \quad (2.37)$$

Conversión total.

$$\frac{dx}{dt} = (k_p + k_{fm})(1-x)[R^*] \quad (2.38)$$

Donde:

$$x = \frac{V_0[M_1 + M_2]_0 - V[M_1 + M_2]}{V_0[M_1 + M_2]_0} \quad (2.39)$$

El consumo de monómero divinílico está dado por la ecuación 2.40.

$$\frac{df_2}{dt} = \frac{f_2 - F_2}{1 - x} \frac{dx}{dt} \quad (2.40)$$

La ecuación anterior es la misma que la ecuación (2.25). Para hacer depender ésta ecuación con respecto al tiempo se coloca la derivada implícita de la conversión con respecto al tiempo.

La evolución de peso molecular se calcula usando el método de momentos [2.1], [2.14]. Los momentos de orden "i" para polímero inactivo y radicales poliméricos se calculan como sigue.

$$Q_i = \sum_{i=1}^{\infty} r^i [P_i] \quad \text{y} \quad Y_i = \sum_{i=1}^{\infty} r^i [R_i^*]$$

$$\frac{d(VY_0)}{Vdt} = 2fk_d[I] + k_z[Z]Y_0 - (\bar{k}_{icn} + \bar{k}_{idn})Y_0^2 \quad (2.41)$$

$$\frac{d(V[Y_0 + Q_0])}{Vdt} = 2fk_d[I] + k_{fm}[M]Y_0 + k_{ft}[T]Y_0 - k_p^*Y_0([Y_1 + Q_1] - Y_1) - \frac{1}{2}\bar{k}_{icn}Y_0^2 \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(VY_1)}{Vdt} = & 2fk_d[I] + k_{fm}[M]Y_0 + k_{ft}[T]Y_0 + k_{fp}Y_0Q_2 + k_p^*Y_0Q_2 + k_p[M]Y_0 \\ & - \{k_{jm}[M] + k_{jt}[T] + (\bar{k}_{icn} + \bar{k}_{idn})Y_0 + k_{fp}([Y_1 + Q_1] - Y_1)\}Y_1 \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\frac{d(V[Y_1 + Q_1])}{Vdt} = 2fk_d[I] + k_{fm}[M]Y_0 + k_{ft}[T]Y_0 + k_p[M]Y_0 \quad (2.44)$$

$$\frac{d(V[Y_2 + Q_2])}{Vdt} = 2fk_d[I] + k_{pm}[M]Y_0 + k_{T}[T]Y_0 + k_p[M]Y_0 + 2k_p[M]Y_1 + 2k_p^*Y_1(Y_2 + Q_2) + \bar{k}_{icw} Y_1^2 \quad (2.45)$$

Las ecuaciones (2.41) a (2.45) muestran un problema de cerradura, a pesar de haber sumado las concentraciones de radicales poliméricos y polímero inactivo. Al sumar las concentraciones de las especies poliméricas y aplicar el método de momentos, para polimerización no lineal, usualmente desaparece el problema de cerradura (se cancelan los términos de orden superior al de referencia).

Al tratar de dejar el sistema de ecuaciones en términos de (Y_2+Q_2) , permanece un término aislado de Q_2 , por lo que en la ecuación (2.45), el problema de cerradura persiste. Si Q_2 es expresado como $(Y_2+Q_2)-Y_2$, ahora es Y_2 el que no se conoce. El agregar una ecuación para Y_2 traería una incógnita más, de un orden más alto (Q_3) y así sucesivamente [2.5].

En Vivaldo-Lima et al. [2.9], se encontró que despreciar el término Y_2 en la suma $(Y_2+Q_2)-Y_2$ es adecuado. Es decir, suponer que $Q_2 \gg Y_2$, con el fin de poder realizar los balances de masa para las concentraciones totales de radical polimérico y de polímero muerto. Esto conduce a un juego de ecuaciones diferenciales consistente y con solución numérica posible. La suposición de que $Q_2 \gg Y_2$, permite que en las ecuaciones (2.43) y (2.45) Q_2 pueda ser sustituido por (Y_2+Q_2) .

Las fracciones de monómero sin reaccionar y en el copolímero se derivan de balances de masa para los monómeros, donde f es la fracción de monómero sin reaccionar y F es la fracción de monómero en el copolímero; se calculan como sigue [2.25]:

$$f_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} = 1 - f_1 \quad (2.46)$$

$$F_2 = \frac{(k_{12}\phi_1^* + k_{22}\phi_2^* + k_{32}\phi_3^*)f_2}{(k_{11}\phi_1^* + k_{21}\phi_2^* + k_{31}\phi_3^*)f_1 + (k_{12}\phi_1^* + k_{22}\phi_2^* + k_{32}\phi_3^*)f_2} \quad (2.47)$$

Composición del copolímero acumulado.

$$\bar{F}_2 = \frac{f_2 - f_2(1-x)}{x} \quad (2.48)$$

Para conocer los valores de las fracciones de radical ϕ_i^* , es necesario resolver el sistema de ecuaciones algebraicas siguiente. [2.10], [2.14].

$$k_{12}f_2'\phi_1^* - (k_{21}f_1' + k_{23}f_3')\phi_2^* + k_{32}f_2'\phi_3^* = 0 \quad (2.49)$$

$$(k_{12}f_2' + k_{13}f_3')\phi_1^* - k_{21}f_1'\phi_2^* - k_{31}f_1'\phi_3^* = 0 \quad (2.50)$$

$$\phi_1^* + \phi_2^* + \phi_3^* - 1 = 0 \quad (2.51)$$

Donde

$$f_1' = \frac{f_1(1-x)}{1-x + (\bar{F}_2 - \bar{\rho}a - \bar{\rho}c)x} \quad (2.52)$$

$$f_2' = \frac{f_2(1-x)}{1-x + (\bar{F}_2 - \bar{\rho}a - \bar{\rho}c)x} \quad (2.53)$$

$$f_3' = \frac{(\bar{F}_2 - \bar{\rho}a - \bar{\rho}c)x}{1-x + (\bar{F}_2 - \bar{\rho}a - \bar{\rho}c)x} \quad (2.54)$$

Si se consideran valores promedio para las densidades adicionales de entrecruzamiento y de ciclamiento, se obtienen las ecuaciones siguientes [2.10] y [2.16].

$$\bar{\rho}(x) = \bar{\rho}_0(x) + \bar{\rho}_1(x) = 2\bar{\rho}_0(x) = \bar{\rho}_1(x) \quad (2.55)$$

$$\bar{\rho}_{cp}(x) = k_{cp} \bar{F}_2(x) \quad (2.56)$$

$$\bar{\rho}_{ca,a}(x) = k_{ca} \bar{\rho}_a(x) \quad (2.57)$$

Por lo tanto, la rapidez de densidad de entrecruzamiento adicional promedio está dada por:

$$\frac{d[x \bar{\rho}_a(x)]}{dt} = \frac{k_{cp}^* [\bar{F}_2(x)(1 - k_{cp}) - \bar{\rho}_a(x)(1 + k_{ca})] x}{kp(1-x)} \frac{dx}{dt} \quad (2.58)$$

Por último, el cálculo de la cinética de consumo de las moléculas pequeñas esta dado por la ecuación (2.59), donde i = solvente o agente de transferencia.

$$\frac{d(V[T_i])}{dt} = -k_{tr}[T_i][R^*] \quad (2.59)$$

2.5.2.3. Efecto Norris-Trommsdorff o control por difusión (efecto de autoaceleración).

Para describir matemáticamente el efecto de *control por difusión* durante el transcurso de la reacción se asume que hay un cambio en el volumen libre del sistema dado por la siguiente ecuación:

$$V_f = \sum_{i=1}^N [0.025 + \alpha_i (T - T_{gi})] \frac{V_i}{V_t} \quad (2.60)$$

Sin embargo, al usar la ecuación (2.60) se considera que existe un equilibrio en el volumen libre, en todo momento durante la reacción [2.5].

En lo que respecta a las constantes de propagación y terminación se usa una versión mejorada del modelo de Marten-Hamielec (MH), eliminando la discontinuidad del mismo ("disparo" del efecto de autoaceleración), así como el uso de diferentes valores promedio en número y peso para el cálculo de éstas. Vivaldo-Lima et. al. [2.18] obtuvieron las siguientes expresiones que dependen del volumen libre.

$$k_{icnij} = k_{icni}^0 e^{-A\left(\frac{1}{v_j} - \frac{1}{v_{j0}}\right)} + k_{icrd} \quad (2.61)$$

$$\bar{k}_{icwij} = k_{icw}^0 \left[\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_w} \right]^{x/2} e^{-A\left(\frac{1}{v_j} - \frac{1}{v_{j0}}\right)} + k_{icrd} \quad (2.62)$$

donde k_{icrd} es la constante de terminación por *difusión reactiva* y se calcula de acuerdo con la ecuación (2.63).

$$k_{icrd} = C_{rd}^0 k_{p,pse} (1-x) \quad (2.63)$$

El efecto difusional en la reacción de propagación se calcula usando la ecuación (2.64).

$$k_{pij} = k_{pij}^0 e^{-B\left(\frac{1}{v_j} - \frac{1}{v_{jcr2}}\right)} \quad (2.64)$$

Si se considera que la eficiencia del iniciador disminuye conforme la polimerización procede debido a una disminución en el volumen libre, se obtiene la ecuación (2.65).

$$f = k_0 e^{-D\left(\frac{1}{v_i} - \frac{1}{v_{i0}}\right)} \quad (2.65)$$

2.5.2.4. *Periodo post-gel.*

Modelar el periodo post-gel ha sido difícil debido a la complejidad de los fenómenos físicos y químicos que toman lugar. Tobita y Hamielec extendieron el modelo original de Flory [2.20] y Stockmayer [2.21], [2.22] y [2.23], considerando una distribución de densidad de entrecruzamiento.

Vivaldo-lima et. al. [2.18] partieron de la ecuación original de Flory para fracción de sol $w_s(x)$. Al integrarla, obtuvieron la siguiente expresión analítica:

$$w_s(x) = \frac{(\tau + \beta)(1 - \rho w_g) e^{-(\tau + \beta)}}{[Ln(1 - \rho w_g)(1 - \rho w_g)]^3} \left[\beta(\tau + \beta)[Ln(1 - \rho w_g)(1 - \rho w_g)] + [Ln(1 - \rho w_g)(1 - \rho w_g)]\tau - [Ln(1 - \rho w_g)(1 - \rho w_g)]^2 \left[\tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta) \right] \right] \quad (2.66)$$

donde $\rho = \rho(x)$ es la densidad de entrecruzamiento (unidades monoméricas entrecruzadas/unidades monoméricas totales), $w_g = w_g(x) = 1 - w_s(x)$, donde $w_g(x)$ es la fracción gel y $w_s(x)$ es la fracción sol, ambas en función de la conversión.

En la ecuación (2.66), $w_s(x)$ está implícita para $w_g(x)$; por esto es necesario resolver numéricamente la ecuación para cada intervalo de tiempo en la integración.

Para el cálculo de los promedios en número y peso de tamaño de cadena, se usaron las siguientes expresiones en la fase sol [2.10].

$$\bar{P}_n^{sol}(x) = \frac{2\bar{P}_{np}^{sol}(x)}{2 - \bar{\rho}^{sol}(x)\bar{P}_{np}^{sol}(x)} \quad (2.67)$$

$$\bar{P}_w^{sol}(x) = \frac{P_{wp}^{sol}(x)}{1 - \bar{\rho}^{sol}(x)\bar{P}_{wp}^{sol}(x)} \quad (2.68)$$

Donde.

$$\bar{P}_{np}^{sol}(x) = \frac{w_s(x)}{HG_1[\tau + \frac{\beta}{2}HG_1]} \quad (2.69)$$

$$\bar{P}_{wp}^{sol}(x) = \frac{\bar{P}_{wp}^{sol}(x)}{1 - \bar{\rho}^{sol}(x)\bar{P}_{wp}^{sol}(x)} \quad (2.70)$$

$$H = L + V \quad (2.71)$$

$$L = \frac{\tau}{\tau + \beta + \bar{\rho}(x)\bar{w}_s(x)} \quad (2.72)$$

$$V = \frac{\beta}{\tau + \beta + \bar{\rho}(x)\bar{w}_s(x)} \quad (2.73)$$

$$U = \frac{G_i}{\tau + \beta + \bar{\rho}(x)\bar{w}_s(x)} \quad (2.74)$$

$$G_i = i - \bar{\rho}(x)\bar{w}_s(x) \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.75)$$

$$\tau = \frac{R_{td} + R_{fm} + R_{ft} + R_{ff} + R_z}{R_p} \quad (2.76)$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} \quad (2.77)$$

Nomenclatura de este capítulo.

- A** Factor de eficiencia para considerar el efecto del fenómeno volumen-libre y separación de radicales reactivos (o área de transferencia, m^2).
- C_p** Capacidad Calorífica, J/K.
- C_{rd}^0** Parámetro para terminación por difusión reactiva.
- D** Factor de eficiencia para considerar el efecto del fenómeno volumen-libre y separación de moléculas de radical fragmentadas.
- f, f_0** Eficiencia de iniciador (subíndice "0" se refiere a condiciones iniciales).
- f_2, f_{20}** Fracción molar de monómero divinílico.
- F_2** Composición relativa instantánea de monómero 2 en el copolímero (la composición acumulada es mostrada con una barra arriba).
- $(-\Delta H)_r$** Calor de reacción, J/mol.
- [I]** Concentración de iniciador, mol/L.
- k_{ij}** Constante cinética de propagación (controlada difusionalmente) para radicales del tipo i ($i=1, 2, 3$) y adhiriendo unidades de monómero j ($j=1, 2$), $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- k_{i3}^*** Constante cinética de propagación para adición de un doble enlace colgante (macromonómero) a un radical terminal con una unidad de monómero del tipo i , $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- k_{cp}** Constante de proporcionalidad entre la densidad de ciclización primaria y la fracción mol de monómero divinílico enlazado a una cadena de polímero.

Cap. 2: ANTECEDENTES

- k_{cs} Constante de proporcionalidad entre el promedio en número de los ciclos secundarios por unidad de entrecruzamiento y la fracción de dobles enlaces colgantes libres en la molécula de polímero primaria.
- k_d Constante cinética de descomposición del iniciador, s^{-1} .
- k_{fi} Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena al iniciador, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_{fm} Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena al monómero, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_{fp} Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena al polímero, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_{ft} Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena a moléculas pequeñas T, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_{fti} Constante cinética para transferencia de cadena de radicales del tipo i ($i= 1,2$ or 3) a moléculas pequeñas T, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_p Pseudo-constante cinética de propagación, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_p^* Pseudo-constante cinética para reacciones de entrecruzamiento, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_{otc} Constante cinética intrínseca para terminación por combinación, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_{old} Constante cinética intrínseca para terminación por desproporción, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_{ln} Pseudo-constante cinética promedio en número para terminación, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- k_{tw} Pseudo-constante cinética promedio en peso para terminación, $L mol^{-1} s^{-1}$.
- m - Indica isómeros meta.
- $[M]$ Concentración total de monómero total, mol/L.
- M_w Peso molecular, g/mol.
- n Cantidad de moles, mol.
- p - Indica isómeros para.
- Q_i i -ésimo momento de la distribución de polímero muerto, mol/L.
- r_1 Cociente de reactividad, k_{11}/k_{12} .
- r_2 Cociente de reactividad, k_{22}/k_{21} .

- [R^*] Concentración total de radicales poliméricos (denotada también como Y_0), mol/L.
- T, T_w Temperatura ("w" indica agua de enfriamiento), °C or K.
- [T] Concentración de moléculas pequeñas (pudiendo ser solvente o agente de transferencia), mol/L.
- T_{gi} Temperatura de transición vítrea para la especie i , °C.
- U Coeficiente combinado de transferencia de calor, $W m^{-2} K^{-1}$.
- V Volumen, L.
- V_{lcr2} Constante de volumen-libre crítico para el efecto vítreo.
- x Conversión total de monómero.
- Y_i i -ésimo momento de la distribución de polímero radical, mol/L.

Letras griegas.

- α_i Coeficiente de expansión para especies i , °C⁻¹.
- β Relación entre la rapidez de terminación y combinación y la rapidez de propagación.
- ρ Densidad de entrecruzamiento.
- τ Relación entre la rapidez de terminación por desproporción más rapidez de reacciones de transferencia y la rapidez de propagación.
- Φ_i^* Fracción mol de radical de tipo i ($i= 1, 2$ ó 3).

3. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN.

El modelo propuesto por Vivaldo-lima et. al. [3.20] para copolimerización de monómeros vinílicos-divinílicos ha demostrado ser de utilidad práctica en reactores por lotes para los casos de estireno-divinilbenceno y MMA/EGDMA [3.1], debido a su poder predictivo.

A fin de validar este modelo en operación semi-lotes y no isotérmica, en este trabajo se retoma el caso de la copolimerización de Metacrilato de metilo (MMA) con Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA).

En García-Pérez [3.1] se obtuvieron resultados congruentes con el análisis cuantitativo y cualitativo en el periodo pre-gel para la homopolimerización y la copolimerización con agente de entrecruzamiento (EGDMA), de hasta 1% en peso. Se notó que conforme aumenta la cantidad de agente de entrecruzamiento, las predicciones se alejan más de los valores experimentales. Posterior al punto de gelación la congruencia cuantitativa disminuye debido a las suposiciones tomadas para poder resolver las ecuaciones, como el considerar un sistema isotérmico, asumir que se alcanza un volumen libre de equilibrio en cada etapa de la polimerización y asumir que la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero es constante durante toda la reacción.

Con estas ideas comienza el análisis de esta tesis que busca evaluar el poder predictivo del modelo para operación semi-lotes y no isotérmica en la copolimerización de Metacrilato de Metilo (MMA) con Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), usando datos experimentales de literatura.

3.1. Modelamiento del sistema (MMA/ EGDMA).

No es sencillo describir el comportamiento cinético de las redes poliméricas debido a su compleja fenomenología, pero sin duda en los esfuerzos por aproximarse cada vez más a resultados experimentales se crean diferentes teorías que explican hasta cierto punto lo que sucede en la formación de una red ([3.15], [3.16], [3.17], [3.18], [3.19]). Sin embargo, en este trabajo se utiliza como base el modelo mejorado de Tobita-Hamielec (Vivaldo-Lima et. el. [3.11], [3.20]), como se explica en la sección 2.5.

Se escogió este sistema debido a que la información experimental para el monómero Metacrilato de Metilo (MMA) es bien conocida y puede ayudar a dar validez a los resultados obtenidos [3.1], pero al considerarse un sistema de copolimerización con Dimetacrilato de Etilenglicol (EGDMA) la información experimental se vuelve escasa y es más difícil comprobar los resultados. Además, este trabajo da seguimiento al realizado por García-Pérez [3.1], con el propósito de mejorar el poder predictivo y ampliar el alcance del modelo propuesto.

Como se ve en la figura 3.1 las estructuras de los monómeros son distintas pero la estructura del Dimetacrilato de Etilenglicol es muy parecida a la molécula del Metacrilato de Metilo, considerándola como dos imágenes especulares de MMA unidas. Esto da pie a poder hacer la consideración de la ecuación 3.2.

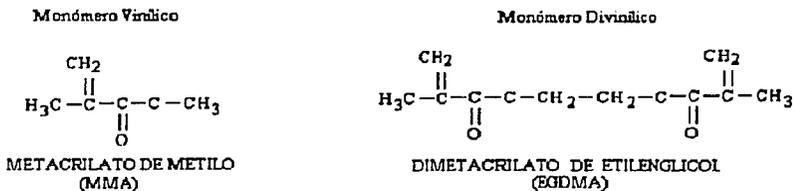


Figura 3.1 Estructuras del MMA y del EGDMA.

3.1.1. Cálculo y selección de parámetros.

El modelamiento del sistema de copolimerización parte de los valores de las constantes cinéticas intrínsecas ($x=0$), es decir, de los valores de las constantes de los monómeros como si se encontraran solos en el medio de reacción [3.2].

La expresión de Arrhenius para el cálculo de la constante de propagación tiene valores muy parecidos en la literatura; en esta tesis se usa una constante obtenida de información experimental para el MMA [3.3].

$$k_{p11}^0 = 4.9167 * 10^5 \exp\left(\frac{-4350 \text{ cal/mol}}{RT}\right) \quad (3.1)$$

Para el Dimetacrilato de Etilenglicol (EGDMA) se asume frecuentemente que, como los grupos vinílicos del MMA y el EGDMA monomérico son químicamente idénticos, tienen la misma reactividad. Así la reactividad de una cadena de polímero que termina en un radical de EGDMA es igual a la de una cadena que termina en un radical de MMA, lo que permite la eliminación de muchos parámetros cinéticos. En base molecular el EGDMA es dos veces más reactivo que el MMA.

$$k_{p22}^0 = 2k_{p11}^0 = 2 * 4.9167 * 10^5 \exp\left(\frac{-4350 \text{ cal/mol}}{RT}\right) \quad (3.2)$$

A manera de resumen, en la tabla 3.1 se presentan los parámetros calculados y seleccionados.

Parámetro	Referencia.
$r_{12} = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} = 0.674 \pm 0.045$ $r_{21} = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} = 1.34 \pm 0.18$	Mao [3.6]
$k_{p12} = 7.2948 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{4350}{RT}\right)$	Obtenido en esta tesis
$\frac{k_{p31}^0}{k_{p11}^0} = \frac{k_{p32}^0}{k_{p11}^0} = 0.24$	García-Pérez [3.1] (a condiciones iniciales se proponen valores razonables)
$\frac{k_{p1}^{*0}}{k_{p11}^0} = \frac{k_{p2}^{*0}}{k_{p11}^0} = 0.45$	García-Pérez [3.1]
$\frac{k_{fm}}{k_p} = 7.41 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{5670}{RT}\right)$	Hutchinson [3.5]
$k_{fm11} = 3.6432 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{10020}{RT}\right)$ $k_{fm22} = 1.081 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{10020}{RT}\right)$	Obtenido en esta tesis
$\frac{k_{ld}}{k_{tc}} = 2.43 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{4073}{RT}\right)$	Hutchinson [3.5]

Tabla 3.1 Resumen de parámetros de constantes cinéticas.

Para el cálculo de k_{ld} y k_{tc} se utilizó la siguiente relación de constantes tomada de literatura [3.5].

$$\frac{k_{ld}}{k_{tc}} = 2.43 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{4073}{RT}\right) \quad (3.3)$$

Cap. 3: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

Para calcular las constantes de terminación se encontraron valores de k_{td} en [3.1], obteniendo la siguiente información.*

Temperatura	k_{td}^0	Intervalo de confianza
45	$3.600 \cdot 10^7$	$\pm 4.195 \cdot 10^5$
50	$3.882 \cdot 10^7$	$\pm 3.700 \cdot 10^5$
60	$4.660 \cdot 10^7$	$\pm 4.700 \cdot 10^5$
70	$5.787 \cdot 10^7$	$\pm 1.4045 \cdot 10^6$
90	$9.024 \cdot 10^7$	$\pm 2.225 \cdot 10^6$

Tabla 3.2 Valores de k_{td11} a diferentes temperaturas

Con estos valores se realizó una regresión logarítmica de $1/T(K)$ vs $\ln k_{td}$ para obtener los valores de los factores pre-exponenciales y las energías de activación para la constante de terminación por desproporción.

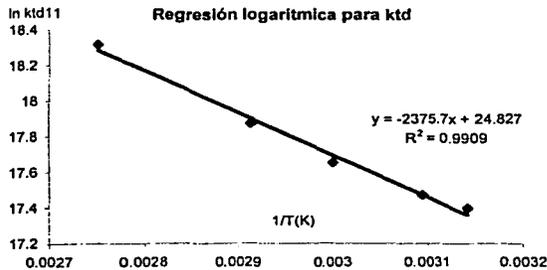


Figura 3.2 Regresión logarítmica para k_{td11} .

* Que a su vez se obtuvieron por un método de regresión no lineal con pesos llamado *método de error en variables* (EVM) [3.4]

Cap. 3: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

De esta forma se obtiene la siguiente ecuación de Arrhenius para la terminación por desproporción.

$$k_{td} = 6.058 * 10^{10} \exp\left(-\frac{4720}{RT}\right) \quad (3.4)$$

y usando la ecuación (3.15), se obtiene:

$$k_{ic} = 2.493 * 10^7 \exp\left(-\frac{647}{RT}\right) \quad (3.5)$$

para otros parámetros se encontró lo siguiente:

Parámetro	Valor y funcionalidad	Observaciones
Eficiencia de iniciador	$f = 0.6$	AIBN (Panke [3.7])
Temperatura de transición vítrea	$Tg_{MMA} = -106^{\circ}\text{C}$ $Tg_{PMMA} = 114^{\circ}\text{C}$ $Tg_{EGDMA} = -106^{\circ}\text{C}$ $Tg_{PEGDMA} = 141^{\circ}\text{C}$	Panke [3.8] Marten & Hamielec [3.9] Hutchinson [3.5] Hutchinson [3.5]
Coefficientes de expansión térmica	$\alpha_{MMA} = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_{PMMA} = 4.8 * 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_{EGDMA} = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_{PEGDMA} = 4.8 * 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	Hutchinson [3.5] Hutchinson [3.5] Hutchinson [3.5] Hutchinson [3.5]
Pesos moleculares	$PM_{MMA} = 100.12 \text{ }^9/\text{mol}$ $PM_{EGDMA} = 198.22 \text{ }^9/\text{mol}$ $PM_{AIBN} = 164.2 \text{ }^9/\text{mol}$	
Densidades	$\rho_{MMA} = 0.9659 - 1.2129 * 10^{-4} T + 1.681 * 10^{-6} T^2 - 1.0164 * 10^{-8} T^3 \text{ (}^9/\text{cm}^3\text{) } T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$ $\rho_{PMMA} = 1.2 - 4.81 * 10^{-4} T \text{ (}^9/\text{cm}^3\text{) } T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$ $\rho_{EGDMA} = 1.051 \text{ (}^9/\text{cm}^3\text{)}$ $\rho_{PEGDMA} = 1.2 - 4.81 * 10^{-4} T \text{ (}^9/\text{cm}^3\text{) } T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	Panke [3.8] Hutchinson [3.5] Hutchinson [3.5] Vivaldo-Lima [3.10]

Tabla 3.3 Valores de otros parámetros útiles en la simulación.

3.2. Modificaciones para operación semi-lotes y no isotérmica.

La reproducción de datos experimentales obtenida por García-Pérez [3.1], usando el modelo descrito anteriormente es buena a bajas concentraciones de agente de entrecruzamiento, a saber, el 1% en peso o inferiores. Sin embargo conforme aumenta la concentración de agente de entrecruzamiento (EGDMA) las curvas obtenidas con el modelo se alejan de los datos experimentales, mas aún en el periodo post-gel. Se argumenta que estas discrepancias son debidas al hecho de simular condiciones isotérmicas, cuando en verdad existe un perfil de temperaturas dentro de la ampolla en la que se realiza el experimento (Tobita [3.11] y Zhu [3.12]).

Es importante mencionar que en esta tesis se trata de aproximar el experimento realizado por Tobita [3.11] (en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo en ampollitas de vidrio) con un reactor enchaquetado de tanque agitado de 1.5 L con controlador proporcional, como el que se muestra en la figura 3.3.

En este sentido, la idea es implementar un balance de energía para simular las condiciones no isotérmicas en la ampolla y tomar en cuenta los efectos térmicos en las constantes cinéticas y por tanto en los fenómenos relacionados con ellas. Vivaldo-Lima et. al. [3.20] modelaron la polimerización no isotérmica para el caso de copolimerización de estireno/ divinilbenceno con un modelo similar pero sin un sistema de control de enfriamiento.

Cap. 3: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

3.2.1. Balances de energía para considerar una operación no isotérmica.

El balance de energía se constituye por tres ecuaciones diferenciales que describen los cambios de temperatura en tres zonas distintas del reactor enchaquetado, como lo muestra la figura 3.3 .

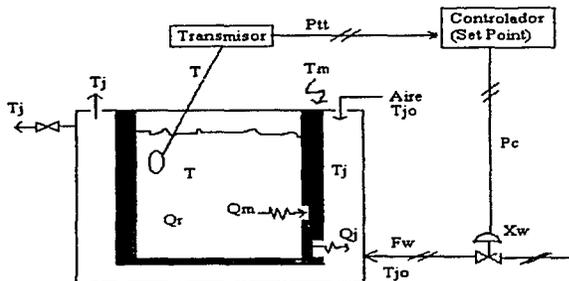


Figura 3.3 Reactor en operación por lotes y con un sistema de control de enfriamiento.

Un balance corresponde a la zona interna del reactor. Q_r es el calor generado por la reacción y Q_m es el calor transmitido a la pared del reactor.

$$\rho_p C_p V \frac{dT}{dt} = Q_r - Q_m \quad (3.6)$$

Otro balance, corresponde a la pared del reactor en donde Q_j es el calor transmitido a la chaqueta del reactor.

$$\rho_m C_p V_m \frac{dT_m}{dt} = Q_m - Q_j \quad (3.7)$$

Y un tercer balance corresponde a la chaqueta del reactor. Q_{ext} es el flujo de energía que sale de la chaqueta, ya sea, por el agua de enfriamiento (cuando haya) o por aire cuando está vacía.

Cap. 3: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

$$\rho_j C_{p_j} V_j \frac{dT_j}{dt} = Q_j - Q_{ext} \quad (3.8)$$

Los flujos de calor están dados por las siguientes ecuaciones.

$$Q_r = k_p ([M]_0 (1-x)) [Y_0] (-\Delta H_r) \quad (3.9)$$

Como se dijo anteriormente Q_r es el calor generado por la reacción y por tanto depende de las variables que interactúan dentro del sistema reactivo; k_p es dado por la ecuación (2.26), x es la conversión puntual y es obtenida al resolver la ecuación (2.38) a través del tiempo, al igual que $[Y_0]$, ecuación (2.41).

Q_m es la energía transmitida a la pared del reactor y es calculada en función del coeficiente de transferencia de energía h_i y el área interna del reactor A_i .

$$Q_m = h_i A_i (T - T_m) \quad (3.10)$$

$$Q_j = h_o A_o (T_m - T_j) \quad (3.11)$$

Q_j es la energía transmitida a la chaqueta del reactor, la cual depende del coeficiente de transferencia de calor externo, h_o , y del área externa, A_o . Es importante resaltar que el coeficiente de transferencia de calor externo h_o cambia cuando cambia el fluido de enfriamiento. Se utilizan los parámetros de aire y agua para simular el medio, por otro lado, se asume que cuando hay aire en la chaqueta el coeficiente h_o será igual a h_i .

Por último, en la ecuación (3.12), Q_{ext} es la energía extraída de la chaqueta por circulación del fluido de enfriamiento (aire o agua). Donde F_w es el flujo volumétrico, ρ_w su densidad y C_{p_w} la capacidad calorífica a presión constante. T_{j0} es la temperatura a la cual entra el fluido, y T_j es la temperatura a la que sale.

$$Q_{ext} = F_w \rho_w C_{p_w} (T_j - T_{j0}) \quad (3.12)$$

Cap. 3: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

Se asume que tanto en la chaqueta como en el interior del reactor las temperaturas respectivas son homogéneas en el volumen total que ocupen.

Para simular condiciones no isotérmicas es necesario contar con las dimensiones del reactor a fin de poder calcular flujos de fluido. Es decir, es necesario conocer las áreas de transferencia de energía, $A_{i,o}$, el volumen del reactor, V , el volumen de la chaqueta, V_j , y el coeficiente de flujo para calcular el flujo de fluido de enfriamiento, C_{wv} , a través de la válvula.

En el apéndice "Sistema de control" se explican con mayor detalle las características del sistema de control y sus ecuaciones.

Los datos dimensionales de la tabla 3.4 proporcionados por Luyben [3.13] son para un reactor enchaquetado, como el de la figura 3.3, con un volumen de 533 L (18.83 ft³); como se intenta simular un reactor de 1500 cm³ (1.5 L) se usarán estos datos con la excepción de que los valores dimensionales como el volumen del reactor, V , las áreas de transferencia (interna y externa), $A_{i,o}$, el coeficiente de flujo para la válvula de entrada de agua, C_{wv} , el volumen de la chaqueta, V_j , y el volumen de la pared de metal, V_m , son disminuidos a escala de un reactor de 1.5 L y transformados a unidades del sistema internacional.

En la tabla 3.4 se resumen los parámetros necesarios para el balance de energía.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
h_{ow}	0.05425 cal/s·°C·cm ²	V	1500 cm ³
h_i	0.0217 cal/s·°C·cm ²	V_j	664.6 cm ³
ρ_m	8.2 g/cm ³	$A_i = A_o$	65.4 cm ²
C_{pm}	0.12 cal/g·°C	V_m	332.47 cm ³
C_{pw}	1 cal/g·°C	ρ_w	1 g/cm ³

Tabla 3.4 Parámetros para reactor de polimerización, Luyben [3.13]. Los parámetros de la segunda columna fueron escalados a un reactor de 1.5 L.

Parámetro	Valor
$C_{p_{aire}}$	0.2868 cal/g°C
ρ_{aire}	0.558 g/cm ³

Tabla 3.5 Parámetros para Aire. Perry [3.23].

El sistema es enfriado con agua una vez que el controlador detecta una perturbación en el sistema. Cuando el sistema no rebasa la temperatura fijada (set point) en la chaqueta se encuentra circulando aire a razón de $F_{aire}=1\text{cc/s}$ con el fin de no tener un sistema térmicamente aislado cuando la válvula de agua permanezca cerrada.

3.2.2. Balances de materia para considerar una operación en semi-lotes.

La idea de implementar un sistema de operación en semi-lotes es poder determinar los efectos en el polímero al adicionar monómero o iniciador en el transcurso de la reacción, y de esta forma predecir propiedades del copolímero, como lo podría ser la composición acumulada (con el objetivo de mantenerla lo más constante posible), o bien por otro lado, desplazar en el tiempo el punto de gelacion.

Se parte de la idea general en que la adición de monómero afecta sólo tres ecuaciones que tienen que ver con el balance de materia, éstas son: el balance total para monómero (ec. 3.13), el balance parcial para monómero 2 (ec. 3.18) y la ecuación para calcular la composición del copolímero acumulado (ec. 3.22); por lo cual es necesario deducirlas nuevamente.

Haciendo un balance de moles para el monómero en general, se tiene:

$$\frac{Vd[M]}{dt} = -(k_p + k_{tm})[M][R\bullet]V^2 + N_m \quad (3.13)$$

donde $[M] = [M_1]+[M_2]$ y N_m es el término de rapidez de adición para la operación en semi-lotes, en moles por segundo.

Enseguida se hace un cambio de variable como se muestra con las ecuaciones (3.14) y (3.15):

$$[M] = [M_0](1-x) \quad (3.14)$$

$$d[M] = -[M_0]dx \quad (3.15)$$

De esta manera la ecuación (3.13) se convierte en una ecuación en función de la conversión x y la concentración de radicales $[R]$, éste último calculado por la ecuación (2.41).

$$-\frac{V[M_0]dx}{dt} = -(k_p + k_{fm})[M_0](1-x)[R^\bullet]V^2 + N_m \quad (3.16)$$

Rearreglando se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = (k_p + k_{fm})(1-x)[R^\bullet]V - \frac{N_m}{[M_0]V} \quad (3.17)$$

Esta última ecuación es utilizada cuando hay adición de monómero en un intervalo de tiempo. Es decir, si no hay adición durante toda la reacción se utiliza la ecuación (2.38), pero si la hay, se utiliza la ecuación (3.17). En esta tesis sólo se analiza el caso de rapidez de adición constante, $N_m = cte.$, aunque podría haberse analizado cualquier otro perfil, es decir, $N_m = N_m(t)$.

La ecuación (2.24) es un balance parcial de moles del cual partimos, con la excepción de un término que indica la adición de monómero divinílico $N_m \cdot dt$ en un intervalo de tiempo dado (dt).

$$Vf_2[M] + N_m dt - V[(f_2 + df_2)([M] + d[M])] = -F_2 d[M]V \quad (3.18)$$

Desarrollando la multiplicación de los binomios y despreciando la multiplicación de los pequeños incrementos ($df_2 d[M]$), se obtiene la ecuación (3.19):

Cap. 3: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

$$V(f_2 - F_2)d[M] = N_m dt - V[M]df_2 \quad (3.19)$$

Y haciendo el mismo cambio de variable que la ecuación (2.24) se tiene lo siguiente:

$$V(f_2 - F_2)(-[M_0]dx) = N_m dt - V[M_0](1-x)df_2 \quad (3.20)$$

Rearreglando y dividiendo entre pequeños incrementos de tiempo, dt , la ecuación (3.20) se transforma en la (3.21).

$$\frac{df_2}{dt} = \frac{f_2 - F_2}{1-x} \frac{dx}{dt} + \frac{N_m}{V[M_0](1-x)} \quad (3.21)$$

Que es la ecuación que se utiliza cuando hay adición de monómero divinílico $[M_2]$. Cabe hacer notar que la derivada de dx/dt está dada por la ecuación (2.38).

Por último, la ecuación para la composición acumulada del copolímero se deduce partiendo de la ecuación (3.22), que si no tuviera el término de adición del monómero $N_m(t-t_a)$ se llegaría a la ecuación (2.48).

$$V[M_0]x\bar{F}_2 = V[M_0]f_{20} - Vf_2[M_0](1-x) + N_m(t-t_a) \quad (3.22)$$

Donde N_m y t_a son la rapidez de adición de monómero divinílico y el tiempo al cual comienza la adición respectivamente para el proceso semi-lotes. De esta ecuación se despeja la fracción de monómero 2 acumulada en el copolímero para obtener la que se necesita.

$$\bar{F}_2 = \frac{1}{x} \left(f_{20} - f_2(1-x) + \frac{N_m(t-t_a)}{V[M_0]} \right) \quad (3.23)$$

3.3. Programa

El programa de simulación está conformado por subrutinas que sirven para separar y agrupar los diferentes cálculos que se realizan en el modelamiento del sistema de copolimerización. En la figura 3.4 se esquematiza el flujo de información entre ellas, con el fin de explicar brevemente el funcionamiento. Cabe señalar que el programa está codificado en lenguaje FORTRAN. Sólo se explica la estructura del programa y lo que hace cada subrutina. El código fuente es de difusión restringida. El lector interesado deberá contactar al asesor de este trabajo de tesis.

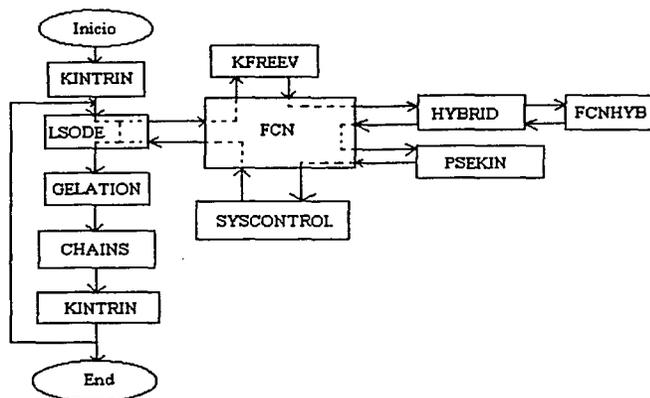


Figura 3.4 Diagrama de flujo de información entre las subrutinas del programa de simulación.

Inicialmente el programa lee los datos de entrada de un archivo externo en donde se especifican los parámetros con los cuales se realizará la simulación. Los datos leídos son: factores pre-exponenciales, energías de activación, eficiencias, temperaturas y concentraciones iniciales, pesos moleculares, densidades de monómeros, tiempos de adición para la operación semi-lotes, entre otros.

Cap. 3: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

Posteriormente se calculan las constantes cinéticas intrínsecas en la subrutina KINTRIN con las condiciones establecidas inicialmente y la información se envía al programa externo LSODE. Este programa es un paquete para integrar numéricamente sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. Tiene varios métodos de solución, entre ellos el de Adams Moulton y Gear, que son del tipo *predictor-corrector* [3.21].

El programa LSODE extrae los términos que conforman las ecuaciones diferenciales de la subrutina FCN. Esta subrutina es la más importante en el programa, pues es donde se describen las ecuaciones, además, es la que hace el llamado a las demás subrutinas para poder alimentar la información al programa LSODE.

FCN ejecuta una llamada a la subrutina KFREEV para calcular las constantes cinéticas modificadas por el efecto del volumen libre, posteriormente se llama al programa externo HYBRID. Este último es el método numérico Hybrid-Powell que resuelve sistemas de ecuaciones no lineales [3.22]; siendo específicos, las ecuaciones que se resuelven son la (2.49) a la (2.51). Estas ecuaciones se encuentran en la subrutina FCNHYB, y como se ve en el diagrama, HYBRID manda llamar esta subrutina.

Una vez que se resuelve el sistema de ecuaciones, FCN llama a PSEKIN para calcular las constantes pseudo-cinéticas, pues estas constantes son las que se usan en las ecuaciones diferenciales. Por último FCN llama a SYSCONTROL para calcular la cantidad de agua de enfriamiento, si es necesaria. En esta subrutina es donde se encuentran las ecuaciones del sistema de control, como lo indica el apéndice 7.1.

Cap. 3: MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

Una vez que FCN tiene la información lista, la envía a LSODE para que comience a correr el método numérico. Esta secuencia se repite hasta que se logra resolver el sistema para un incremento de tiempo dado. Después de que sale de LSODE se llama a la subrutina GELATION para calcular las propiedades del gel una vez que se forma.

Posteriormente se manda llamar a CHAINS para calcular las longitudes promedio en número y peso y las fracciones de gel y sol, cuando aplica. Por último se calculan nuevamente las constantes intrínsecas en KINTRIN con las nuevas condiciones que proporciona LSODE y se repite el proceso.

El programa puede terminar cuando se rebasa el tiempo establecido de reacción, cuando la conversión es mayor a 0.999 o cuando no hay convergencia en la solución de las ecuaciones diferenciales.

Las modificaciones más importantes se realizaron en la subrutina FCN.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

García-Pérez [4.2] validó el modelo para el sistema MMA/EGDMA variando las concentraciones de agente de entrecruzamiento de 0.3, 0.5 y 1% en peso. Como se dijo anteriormente, en ese trabajo se intentó simular una reacción isotérmica en operación por lotes.

En cuanto a los resultados obtenidos en esta tesis, es difícil validar el modelo para el sistema de MMA/EGDMA en operación no isotérmica debido a que la información experimental es limitada. Sin embargo, además de observar el poder predictivo del modelo en algunas variables como la fracción de monómero incorporada en el copolímero, el programa es útil para estudiar los efectos térmicos y de adición de monómero e iniciador en una operación por semi-lotes.

4.1. Efectos térmicos.

Para validar los resultados de la selección de parámetros y las ecuaciones planteadas en la simulación, primero se modelaron las condiciones de reacción de Tobita [4.1] (resumidos en la tabla 4.1), con el fin de comparar resultados, los cuales se presentan más adelante.

$[I]_0$ AIBN Iniciador (mol/L)	$[M_0]$ Concentración total de monómero (mol/L)	f_{20} Fracción inicial de monómero 2 (EGDMA)	Temperatura inicial (°C)	Observaciones. Datos experimentales de Tobita [4.1]
0.01548	9.456	$5.0761 \cdot 10^{-3}$	70	1.0 %w EGDMA
0.01548	9.302	$2.5896 \cdot 10^{-2}$	70	5.0 %w EGDMA
0.01548	8.914	$8.1440 \cdot 10^{-2}$	70	15.0 %w EGDMA

Tabla 4.1 Resumen de condiciones experimentales. Copolimerización de MMA/ EGDMA en masa con AIBN como iniciador. [4.2]

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tobita [4.1] trató de realizar la reacción de copolimerización en forma isotérmica (aproximadamente 70°C) en ampollitas de vidrio, sin embargo, explicó que puede haber un perfil de temperaturas que varía en función de la posición dentro de la ampollita. Para ser más exactos, explica que puede haber un incremento de hasta 20°C en el centro de la ampollita.

Para poder aproximar las condiciones experimentales de Tobita con nuestro modelo, es necesario fijar el valor de dos constantes muy importantes en el sistema de control de enfriamiento: el set-point y K_c (Ganancia del controlador). El valor de K_c se tomó de literatura, ver apéndice: "Sistema de control". Por otro lado, el valor del set-point se determinó en base a varias simulaciones realizadas. Se tomó el caso del sistema de reacción con 1%w de agente de entrecruzamiento y 70°C como condiciones iniciales, presentando la mejor aproximación con el valor de 79°C para esta constante.

En las figuras 4.1 A) y B) se muestra que los modelos isotérmico y no isotérmico tienen buena concordancia con el reporte experimental, sin embargo, las diferencias más evidentes se presentan en las curvas de fracción de gel (W_g) y concentración de iniciador (figuras 4.1 B y D). Esto se debe a que el consumo de iniciador aumenta conforme la reacción procede y además el aumento de la temperatura acelera las reacciones. Las curvas B y D de la figura 4.1 muestran que la reacción se detiene antes del 100% de conversión, cuando aún queda iniciador. Es explicable que se detenga la reacción de propagación por el efecto vítreo (dificultad de difusión para las moléculas de monómero). No obstante, es interesante observar que también se detiene la descomposición del iniciador (generación de radicales). Ello podría hacer

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

pensar que incluso la reacción de iniciación presente efectos difusionales, de hecho el modelo lo considera.

Comparando los resultados teóricos isotérmicos y no isotérmicos, se puede ver que el punto de gelación se presenta antes cuando existe un perfil de temperatura (figura 4.1 B). La ecuación de Arrhenius (ec. 3.1) nos muestra la dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura, que al subir de manera proporcional aumentan las constantes cinéticas, y por tanto, las reacciones se aceleran. Esto también se muestra en la curva de conversión; aproximadamente entre el minuto 30 y 40 hay un cambio en la temperatura del sistema (T e isoterma de la figura 4.1 C) y es en donde las curvas de conversión se comienzan a separar (curva 4.1 A), también es notorio que el agua de enfriamiento aumenta su flujo en ese momento (figura 4.1 F).

En la curva de pesos moleculares (figura 4.1 E) también se ve el efecto de la temperatura y del aumento en la rapidez de las reacciones, pues las cadenas en la fase sol crecen más rápido y por lo tanto el peso molecular también. Se puede ver que el máximo de estas curvas coincide con el punto de gelación (figura 4.1 B).

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

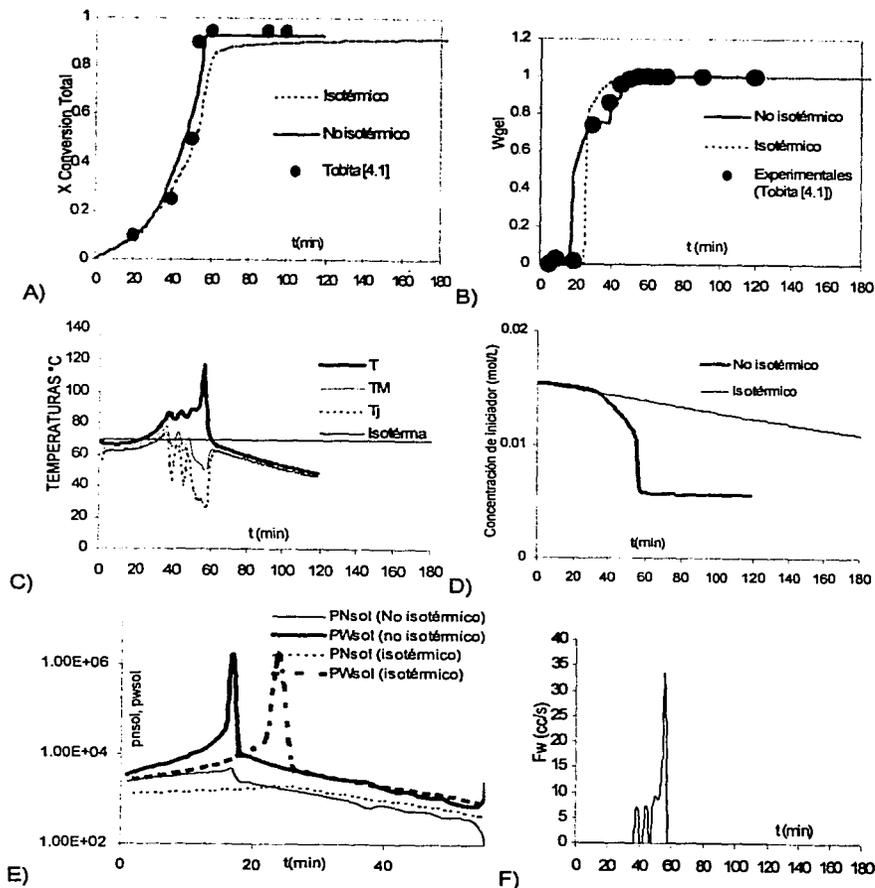


Figura 4.1. Resultados de validación. Temperatura de 70°C y 1% w de agente de entrecruzamiento (EGDMA) iniciales. $K_c=10$ y Set -Point=79°C.

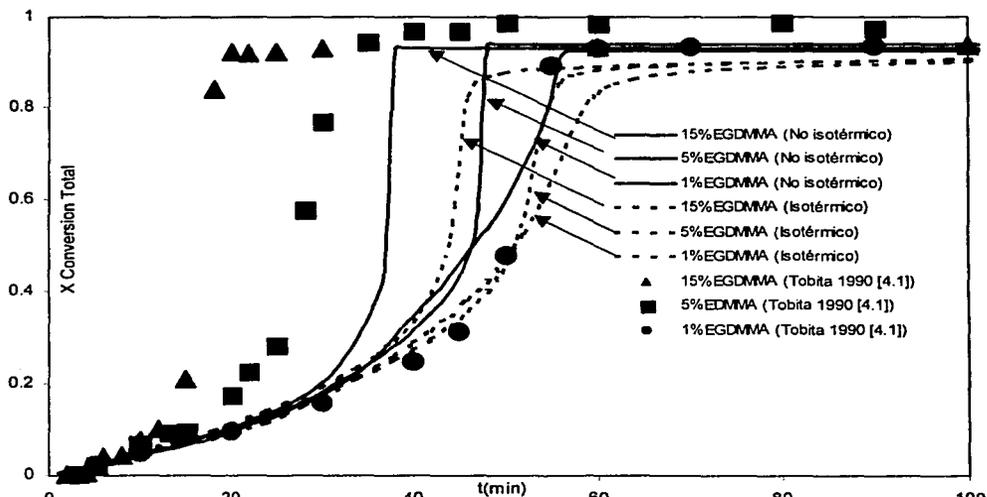


Figura 4.2 Curva comparativa de simulaciones con el modelo contra Información experimental.

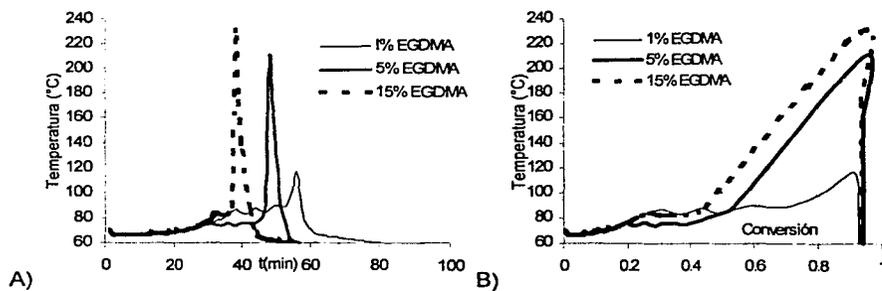


Figura 4.3 Perfiles de temperaturas obtenidos para 1, 5 y 15% de EGDMA.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al comparar los resultados experimentales con los simulados (figura 4.2), se observa que al aumentar la concentración inicial de agente de entrecruzamiento hay mayores desviaciones; sin embargo, al comparar los modelos se ve que hay una mejora cuando se introduce el balance de energía. En otras palabras, al comparar el modelo isotérmico con el no isotérmico se nota que ambos tienen muy buenas predicciones cualitativas y aunque el no isotérmico tiene mejoras cuantitativas para los casos de 5 y 15 %w, aún no es la necesaria. La desventaja de introducir el balance de energía es que entran nuevas variables al sistema y que por lo tanto pueden afectar los resultados. Tal es el caso de la variación en la temperatura, que como se ve en la figura 4.3 A) el control de ésta se hace más difícil cuando aumenta la concentración de EGDMA. Una razón posible se debe al aumento en la concentración de agente de entrecruzamiento; este aumento provoca un incremento notable en la rapidez de polimerización y por tanto en la temperatura. Hay que recordar que la rapidez de generación de calor es directamente proporcional a la rapidez de polimerización (ecuación 3.9).

En cuanto a las curvas de conversión, existe un cambio de pendiente muy brusco hasta que la reacción alcanza su máxima conversión (figura 4.2); esto puede atribuirse al hecho de que al incrementarse drásticamente la temperatura, aumenta la rapidez de las reacciones involucradas y de manera proporcional se consume el iniciador y los radicales producidos. Cuando la temperatura desciende (figuras 4.1 C y 4.3 A) es porque concluye la reacción de copolimerización. El descenso drástico de temperatura se debe a que la generación de calor cesa cuando la reacción termina y el sistema solamente se limita a expulsar el calor que queda en él, además, el sistema de control de enfriamiento contribuye ampliamente a la extracción de energía.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otro lado, el sistema de control de enfriamiento puede afectar significativamente el comportamiento del sistema. En especial, las variables que pueden ser manipuladas para generar cambios en las condiciones de operación del sistema son las variables del controlador, en especial el "Set-point" y la constante proporcional K_c (ganancia del controlador), dependiendo de éstas los flujos de agua y por tanto, las temperaturas del sistema.

Las simulaciones anteriores se realizaron utilizando una $K_c=10$ y un set-point de 79°C . Las siguientes simulaciones intentan presentar los cambios que provocan la modificación de estas constantes.

Si se deja que el set-point sea lo suficientemente grande como para que no sea alcanzado por la temperatura de reacción significa que el sistema de enfriamiento no actúa y no entra agua a la chaqueta del reactor (figura 4.4). De esta forma, la reacción se lleva a cabo como si estuviera en un reactor enfriado por el aire que circula en la chaqueta, obteniendo el siguiente perfil de temperaturas. La reacción es la misma que la esquematizada en la figura 4.1.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

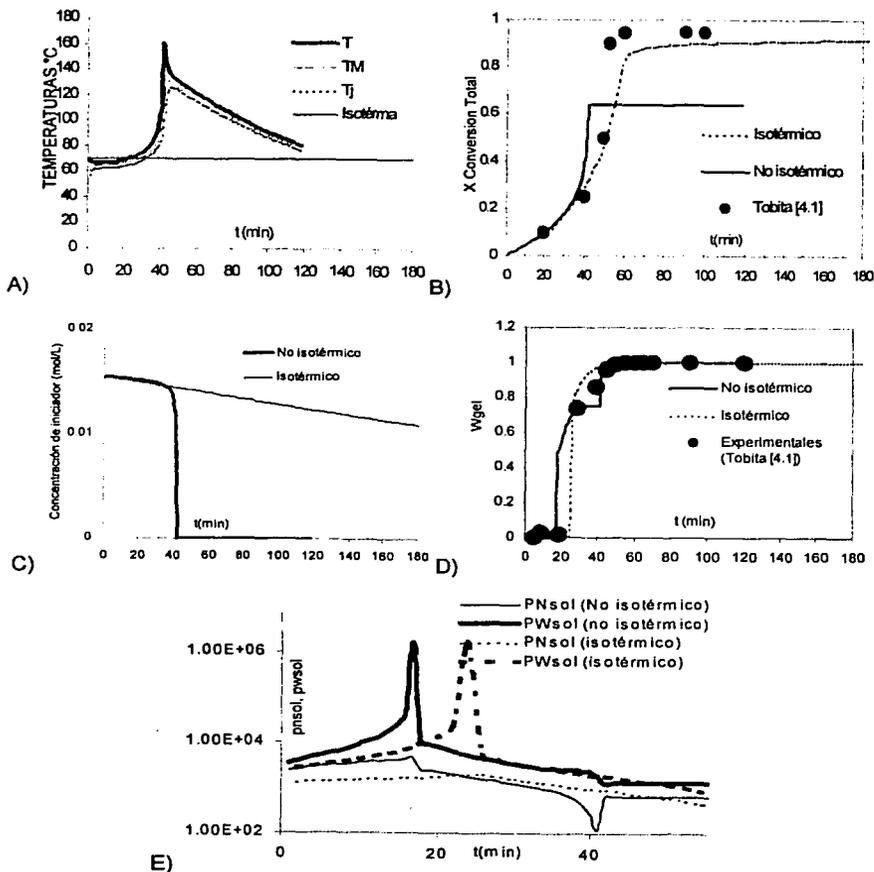


Figura 4.4 Perfiles de conversión, fracción gel, concentración de iniciador (mol/L) y temperatura para la reacción con 1%w de EGDMA y 70°C iniciales. $K_c=10$, Set-point=300°C

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cuanto al peso molecular del polímero en la fase sol (figura 4.4 E) se puede ver que las cadenas crecen más rápido y la conversión límite disminuye debido al incremento de temperatura (Figura 4.4 A). Las reacciones se aceleran y en especial la de iniciación procede más rápido, agotando el iniciador. La gelación ocurre sin importar que ya no haya producción de radicales por el iniciador por lo que la reacción termina más rápido (Figura 4.4 B).

En contraste, si se trata de controlar la temperatura aumentando la ganancia del controlador y por lo tanto la cantidad de agua de enfriamiento $K_c=20$ (no se olvide que K_c ayuda a decidir que tan amplia debe ser la abertura de la válvula de agua de enfriamiento cuando hay una perturbación), se obtiene el comportamiento contrario. Es decir, en cuanto el set-point es alcanzado la válvula de agua se abre mucho más que cuando se utiliza una $K_c=10$ (compare la curva 4.5 F con la 4.1 F); la consecuencia es que aumenta la conversión porque la temperatura se mantiene más tiempo alrededor de los 79°C y provoca que la reacción de iniciación se prolongue (figura 4.5 A). Sin embargo, el pico en la temperatura debido a la desaparición de la fase sol ahora es más drástico e inevitable (figura 4.5 C).

Se puede considerar que si se pudiera controlar el pico en la temperatura debido a la gelación se obtendrían curvas más suaves como lo indican las curvas elaboradas con el modelo isotérmico.

Como se dijo anteriormente, la gelación se anticipa cuando existe un perfil de temperatura debido al aumento en la rapidez de polimerización (figuras 4.5 B y E). Pero como se puede ver en la figura 4.5 B ó 4.1 B), la gelación es mejor descrita con el modelo no isotérmico; los pliegues en la curva son debidos a la oscilación de la temperatura, que a su vez es provocada por el sistema de control de enfriamiento. Con esto se resalta nuevamente la importancia de seleccionar un Set-point adecuado para la reacción.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

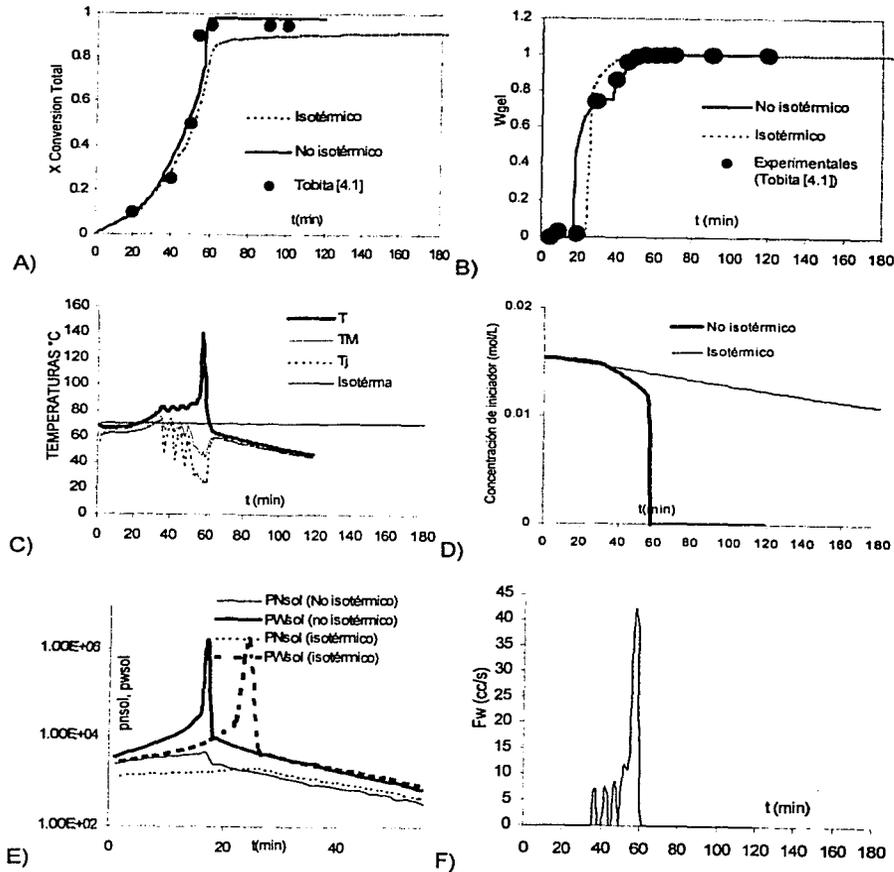


Figura 4.5 Perfiles de conversión, fracción gel concentración de iniciador (mol/L) y temperatura para la reacción con 1%w de EGDMA y 70°C iniciales. $K_c=20$, Set-point=79°C

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Regresando a la primera simulación donde se utiliza un set-point de 79° C y un $K_c=10$ es importante resaltar la relación entre la concentración de radicales y la concentración de iniciador.

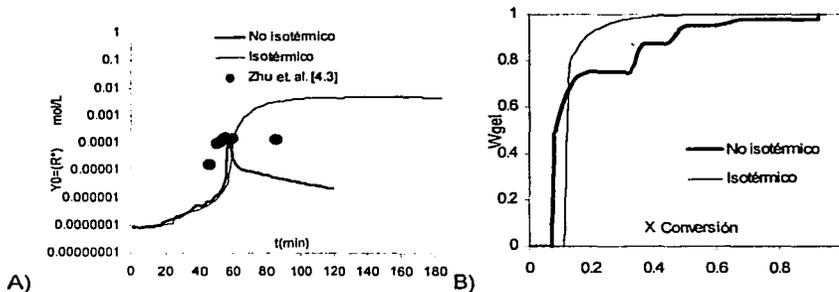


Figura 4.6 Concentración de radicales durante la reacción de polimerización con 1% de EGDMA y 70°C como condiciones iniciales. Set-point = 79 °C en el sistema de control, $K_c=10$.

De igual forma que las curvas anteriores, la concentración de radicales disminuye drásticamente una vez que se alcanza un máximo; el tiempo al que ocurre esto concuerda con el tiempo al cual se obtiene el 100% de gel (figura 4.1 B ó 4.6 B). Una observación que hay que resaltar acerca de este último perfil, es que el medio de enfriamiento afecta la forma en que disminuye la concentración de radicales. Es decir, si se toman como límites los modelamientos obtenidos (isotérmico y no isotérmico) se vería que la información experimental cae dentro del intervalo que forman las curvas (figura 4.6 A). Si se cambia el medio de enfriamiento, de tal manera que el sistema pudiera evitar los picos antes vistos en las temperaturas y cambiarlos por curvas más suaves, sería posible obtener una mejor aproximación a la información experimental. Dicho de otra forma, se suavizaría la curva no

isotérmica de la figura 4.6 A) y se levantaría el pliegue que describe el descenso en la concentración de radicales, que por cierto disminuye debido al decremento de la temperatura.

4.2. Análisis de la operación en semi-lotes.

Para realizar un mejor análisis de los efectos que provoca adicionar monómero e iniciador a la reacción en forma semi-lotes se divide en dos apartados esta sección; en la primera se busca demostrar la utilidad del programa para observar los efectos de adición de monómero por medio de un experimento sencillo y simulado, que a su vez busca predecir las condiciones de reacción para obtener un copolímero con composición constante durante el transcurso de la reacción. En la segunda sección se busca dosificar la adición de iniciador para retrasar el tiempo en el cual se lleva a cabo la gelación.

De aquí en adelante sólo se utiliza el modelo no isotérmico, comparando resultados únicamente con el modelamiento de un proceso en lotes en las mismas condiciones. Se sobreponen las curvas del proceso por lotes (sin adición) y del proceso semi-lotes (con adición) para mejor comparación.

4.2.1. Adición semi-lotes de monómero.

Para poder realizar un análisis referente a los efectos de la dosificación de agente de entrecruzamiento durante la reacción se simulará un experimento que tenga por objetivo encontrar la rapidez y el momento en el cual se lleve a cabo la adición para obtener un perfil de fracción de monómero 2 en el copolímero (F_2) constante a través de la reacción. Se quiere obtener este perfil para aumentar la probabilidad de obtener

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

un copolímero con una composición constante sin importar el tamaño. De otra forma se podrían tener cadenas de diferente composición.

En la figura 4.7 se muestran las curvas que se obtienen llevando la reacción en un proceso por lotes con 1%w de agente de entrecruzamiento (EGDMA) realizando la simulación con los mismos parámetros que en la figura 4.1.

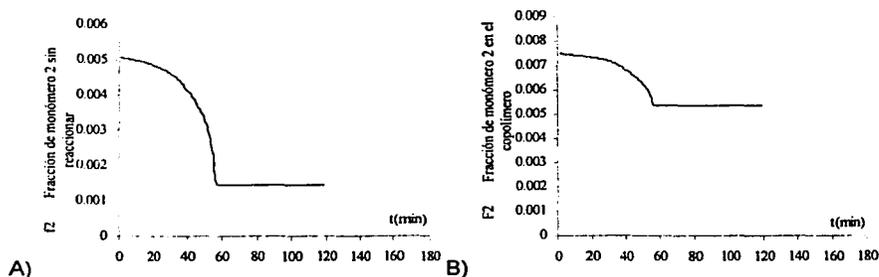


Figura 4.7 Curvas de Fracción de monómero 2 (EGDMA) sin reaccionar A) y en el copolímero B) respectivamente ($K_c=10$, Set-point= 79°C).

Lo que se intenta es que la curva 4.7 B) registre una línea recta, para lo cual se utiliza el método de prueba y error cambiando los valores de rapidez de adición (N_m , sección 3.2.2, ecuación 3.17), el tiempo al cual se adiciona la cantidad de monómero extra, la duración de esa adición y el valor del set-point.

Para disminuir el número de simulaciones se consideraba lo siguiente:

- una adición después de que el gel se ha formado (figura 4.1 B) no afecta la fracción de monómero 2 en el copolímero (como se ve en la figura 4.8),
- para que la concentración de monómero en el copolímero sea constante debe haber una cantidad de agente de entrecruzamiento al inicio de la reacción (en este caso 1%w de EGDMA), y por último

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

c) no hay límite en cuanto al tiempo de adición ni la cantidad de agente de entrecruzamiento que se adiciona.

Aunque no hay límite en cuanto a la cantidad de agente de entrecruzamiento que se agrega, inicialmente se decidió adicionar sólo un 1%w más de la cantidad de monómero total en 10 min para ver los efectos que provoca, esto es, adicionar $7 \cdot 10^{-5}$ mol/s durante 10 minutos.

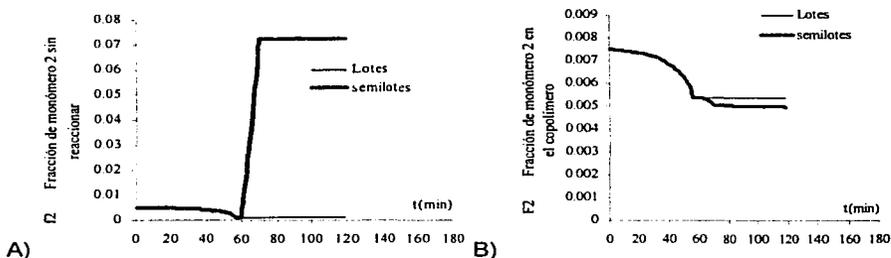


Figura 4.8 Adición de monómero 2 después de que el gel se ha formado. Adición al minuto 60 y concluida al 70, la rapidez de adición es de $7 \cdot 10^{-5}$ mol/s.

La adición se efectuó en el minuto 60 y se concluyó en el 70, y como se puede ver no hay grandes cambios en la fracción del copolímero F_2 (curva 4.8 B). Sin embargo la fracción de monómero sin reaccionar sí denota la adición realizada.

La fracción de monómero 2 en el copolímero es alterada cuando la adición se efectúa antes de la formación del gel. Se añadió la misma cantidad de monómero 2 (EGDMA) antes de que el gel se forme completamente y por tanto se ve el incremento en la fracción de ese monómero en el copolímero. En la figura 4.9 se esquematizan estos efectos, donde la adición se efectúa en el minuto 20 y cesa al minuto 30.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

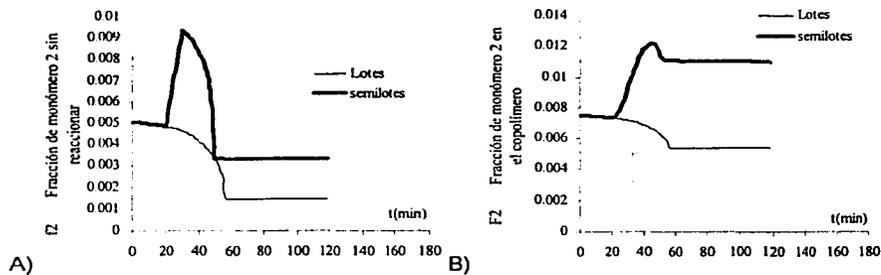


Figura 4.9 Adición de monómero 2 antes de que el gel se haya formado. Adición al minuto 20 y concluida al 30, la rapidez de adición es de $7 \cdot 10^{-5}$ mol/s.

También es sobresaliente decir que el cambio de pendiente en la fracción del copolímero F_2 (figura 4.9 B) es muy parecida a la de la pendiente de la fracción de monómero libre (figura 4.9 A). Podría suponerse que si se disminuye la rapidez de adición podrían obtenerse cambios de pendiente más suaves, como se muestra en la figura 4.10. Esto implica disminuir la cantidad de EGDMA extra.

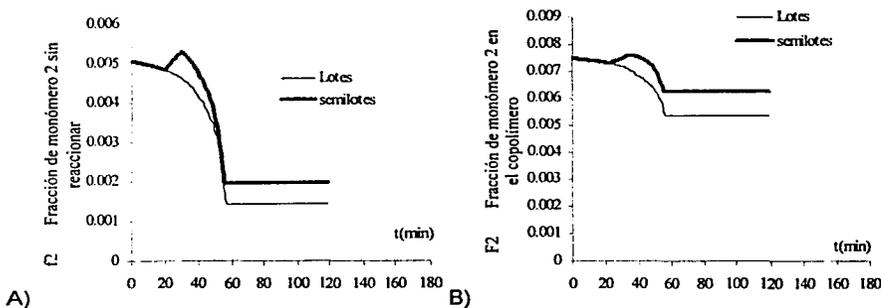


Figura 4.10 Adición de monómero 2 antes de que el gel se haya formado. Adición al minuto 20 y concluida al 30, la rapidez de adición es de $1 \cdot 10^{-5}$ mol/s.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Si se mantiene la rapidez de adición en un amplio lapso de tiempo se obtendrían los resultados de la figura 4.11. La adición se realiza en el minuto 24 y termina al 64 de manera constante. Especialmente en la figura 4.11 A) se ve que durante los primeros 10 minutos de adición la rapidez de consumo es menor a la de adición y la pendiente de la curva se levanta; posteriormente las rapidezces se igualan y la pendiente toma el valor de cero. La rapidez de consumo se vuelve mayor que la de adición y cercanamente a este tiempo se forma la mayor cantidad de gel, de esta forma termina la reacción. Después de este momento la adición ya no provoca grandes cambios como se vio en la primera parte de esta sección, es recomendable terminar la adición antes de que se agote la fase sol.

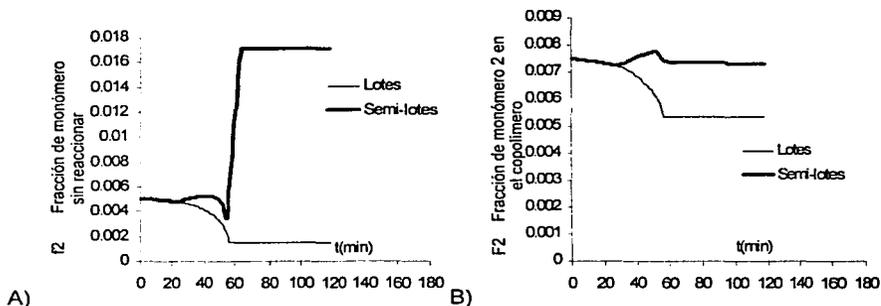


Figura 4.11 Adición de monómero 2 antes de que el gel se haya formado. Adición al minuto 24 y concluida al 64, la rapidez de adición es de $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$

Con esta metodología se fue buscando que la fracción de monómero en el copolímero se hiciera constante hasta encontrar valores que pudieran aproximar a la condición. En la figura 4.12 se presentan las curvas más representativas.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

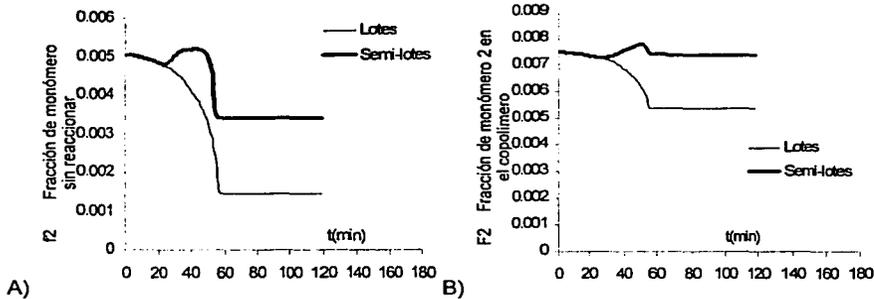


Figura 4.12 Adición de monómero 2 antes de que el gel se haya formado. Adición al minuto 24 y concluida al 55, la rapidez de adición es de $9 \cdot 10^{-4}$ mol/s.

Como se ve, no se logra obtener una línea recta a lo largo de la curva 4.12 B); sin embargo, se obtiene un buen control en la composición y es mejor que en el caso por lotes.

Hay varios factores que ocurren en la reacción y que afectan la manera en que es consumido el monómero. Sin embargo, la causa principal de que no se logre una F_2 constante es que la reacción presenta el efecto de gelación y como consecuencia un cambio brusco en la rapidez de consumo de monómero. En las modificaciones que se le hicieron al programa se considera que la adición es en una etapa y de manera constante (sección 3.2.2), por tanto, con esta consideración no se puede lograr que F_2 sea constante pues se tendría que utilizar una función del tiempo, es decir, variar la rapidez de adición conforme se presenta la gelación.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es importante decir que el set-point se ha mantenido en el valor de 79°C durante estas simulaciones y en general no hay grandes cambios con respecto a otras variables como el peso molecular del polímero en la fase sol (figura 4.13 B) o el tiempo al cual ocurre la gelación (figura 4.13 C).

La concentración de iniciador (figura 4.13 D) sí presenta diferencias debidas a la adición de monómero extra, aunque la diferencia no es muy grande es notoria en la conversión de monómero (figura 4.13 A). Puede atribuirse a que el aumento en la concentración de monómero aumente la probabilidad de que las moléculas de monómero encuentren moléculas de radicales poliméricos por descomposición del iniciador y, por lo tanto, que éste consuma una cantidad mayor de iniciador.

Es posible lograr estrechar la línea de la figura 4.12 B) un poco más, pero es necesario variar el set-point y todas la demás variables con él.

Las figuras 4.14 y 4.15 se obtuvieron al subir el set-point a 95°C con el fin de controlar de una mejor manera la concentración de monómero 2 en el copolímero. Al comparar la figura 4.14 B) con la 4.12 B) se nota que no hay grandes diferencias en la fracción del monómero 2 en el copolímero, pero como se dijo anteriormente, en otras variables (figura 4.15) si hay variación.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

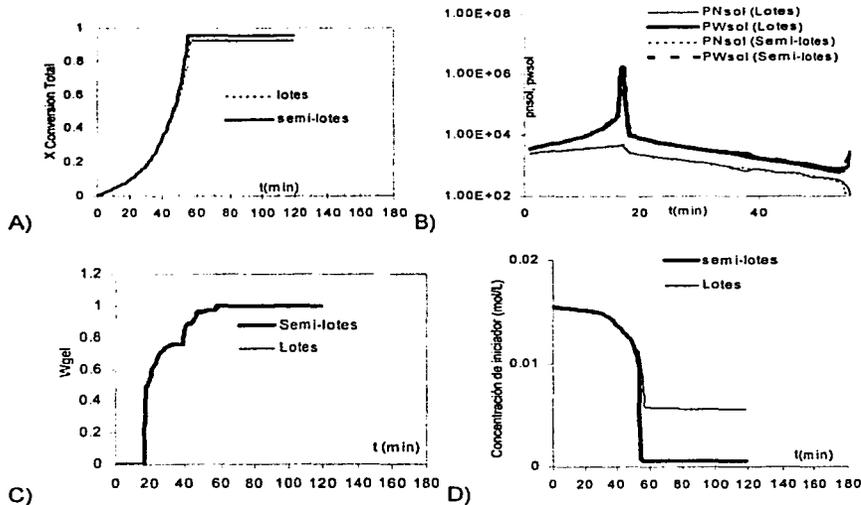


Figura 4.13 Resultados de la conversión, fracción de gel, pesos moleculares y concentración de iniciador para la adición de monómero 2 antes de que el gel se haya formado. Adición al minuto 24 y concluida al 55, la rapidez de adición es de $9 \cdot 10^{-6}$ mol/s.

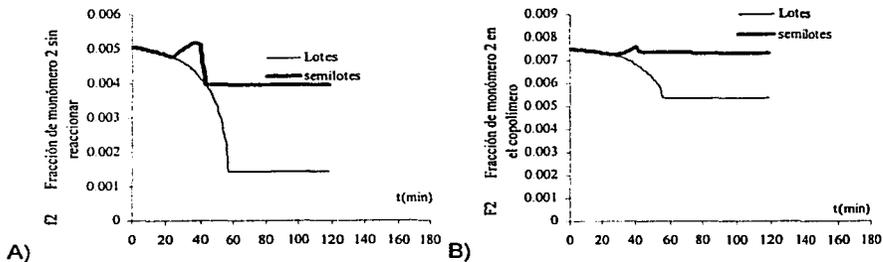
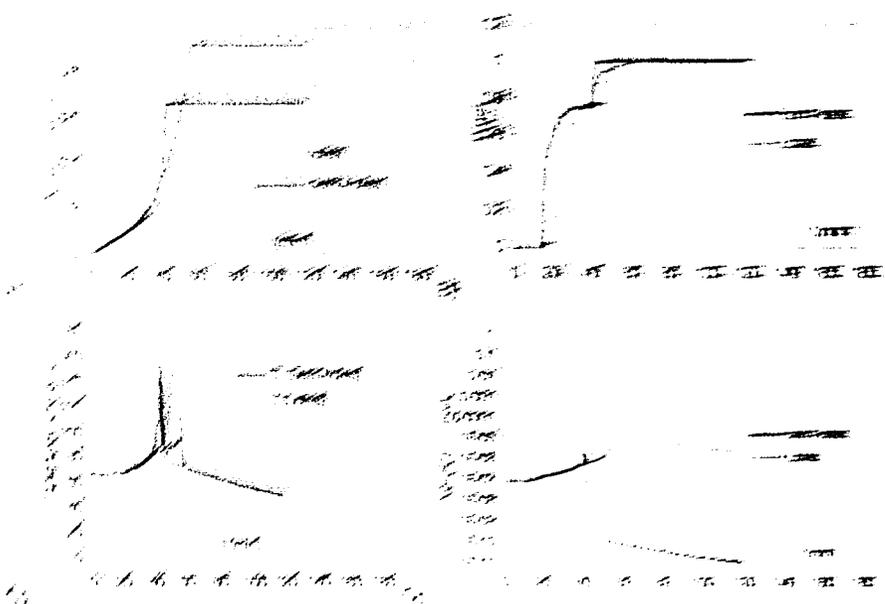


Figura 4.14 Adición de monómero 2 antes de que el gel se haya formado. Adición al minuto 24 y concluida al 42, la rapidez de adición es de $9 \cdot 10^{-6}$ mol/s (set-point=95°C).

~~RESULTS~~ RESULTS AND DISCUSSION



Dependence of the current density on the temperature and concentration of the electrolyte. The current density increases with the temperature and concentration of the electrolyte. The current density is also dependent on the surface area of the electrode.

After an initial period of induction, the current density increases with the temperature and concentration of the electrolyte. The current density is also dependent on the surface area of the electrode. The current density is also dependent on the surface area of the electrode.

4.2.2. Adición semi-lotes de iniciador

Por otro lado, analizando los efectos que provoca el iniciador en el sistema cuando se introduce en forma semi-continua durante la reacción se puede ver en forma general que los cambios provocados por la adición de iniciador son distintos a los obtenidos con la adición de monómero.

El resultado que se busca al adicionar iniciador en forma semi-continua es tratar de demorar el punto de gelación.

Se propone manejar la misma concentración de iniciador que la primera reacción (figura 4.1), pero, colocando la mitad al inicio y adicionando la otra mitad en un tiempo posterior.

La figura 4.16 muestra los resultados de adicionar la mitad complementaria en los primeros 20 minutos y se ve que la reacción se demora un poco más para alcanzar la conversión máxima. También, es notorio que el iniciador no es consumido en su totalidad (figura 4.14 C). Estas pequeñas diferencias repercuten en el promedio en peso del polímero en la fase sol pues como se ve en la figura 4.16 B), el dosificar la cantidad de iniciador retrasa un poco el punto de gelación (figura 4.16 E) y, por tanto, se ve la diferencia en el peso molecular. Sin embargo no hay que perder de vista que este peso molecular en la fase sol disminuye cuando el polímero se integra a la fase gel.

En la figura 4.17 se muestra el resultado de adicionar el iniciador una hora después de haber iniciado la reacción. La gelación no se retrasa pero la conversión máxima si. Al observar la figura 4.17 B) se nota que el tiempo en que se forma el 100% de gel es mayor; parece lógico, pues al haber menos iniciador cuando empieza la reacción

ésta necesita más tiempo para lograr convertir la cantidad de monómero en radicales y por tanto en polímero.

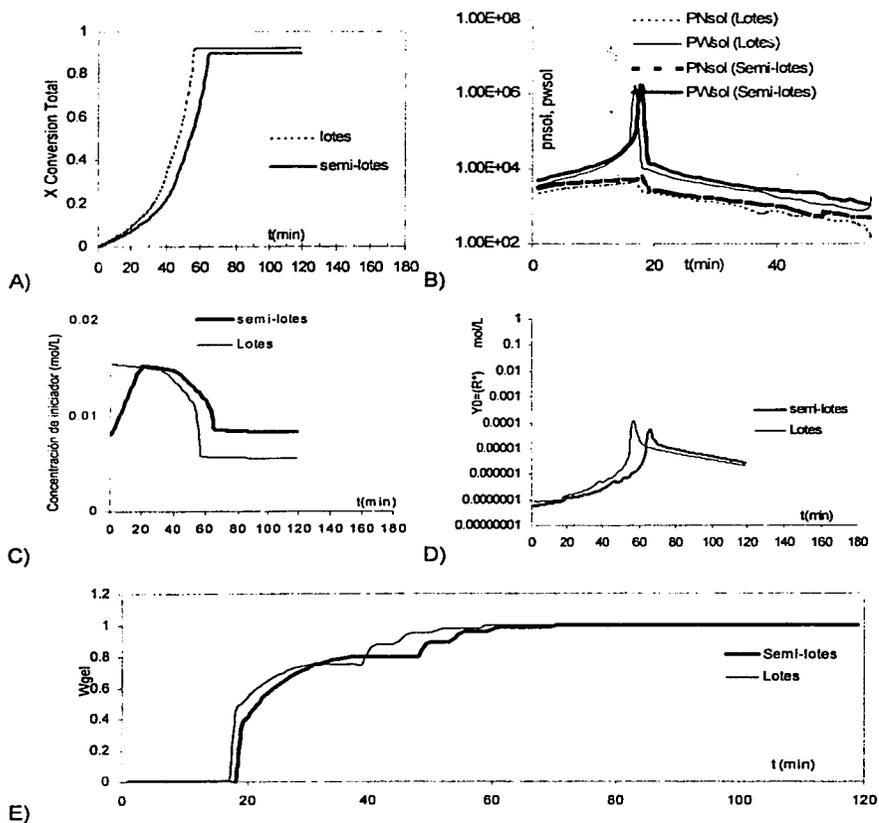


Figura 4.16 Adición de iniciador en el minuto 0 y concluida al 20, la rapidez de adición es de $6.45 \cdot 10^{-4}$ mol/s.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

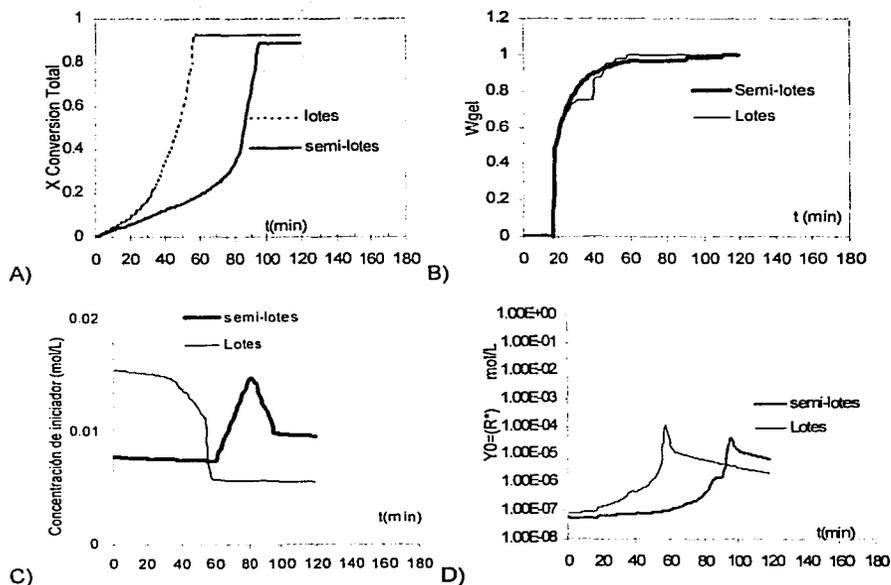


Figura 4.17 Adición de iniciador en el minuto 60 y concluida al 80, la rapidez de adición es de $6.45 \cdot 10^{-6}$ mol/s.

En general, el iniciador no provoca cambios significativos en las propiedades del copolímero, no así en las variables que intervienen en la reacción, pues como se vio sólo se afecta la rapidez en la que se lleva a cabo la reacción y el peso molecular promedio en peso PWSol.

Cap. 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con respecto al objetivo propuesto inicialmente se puede ver que se desplaza muy poco el punto de gelación con el hecho de hacer un adición semi-lotes con el iniciador; además se puede determinar que si se disminuye la cantidad de iniciador al inicio de la reacción es posible desplazar el efecto de la gelación y con él la conversión de la reacción.

En la figura 4.18 se ve que las fracciones de monómero en copolímero también se ve afectada por la baja concentración de iniciador al inicio y aunque hay una adición antes de que el 100% de gel se forme no se ven cambios considerables en la fracción de monómero en copolímero.

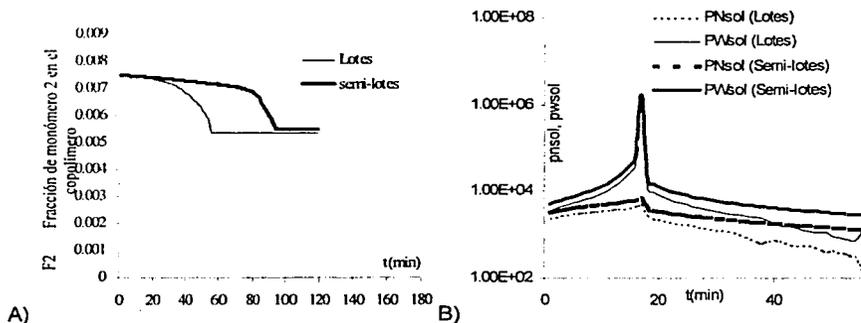


Figura 4.18 Adición de iniciador en el minuto 60 y concluida al 80, la rapidez de adición es de $6.45 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l.s.}$

5. CONCLUSIONES.

La habilidad para predecir la cinética de reacción y las propiedades del polímero en las copolimerizaciones con entrecruzamiento, y en especial para modelar la obtención y fracción de gel en una red polimérica requiere de un conocimiento muy profundo sobre las reacciones elementales y su comportamiento durante los cambios dramáticos que se presentan antes y después del punto de gelación. Sin embargo, la formación y caracterización válida de redes poliméricas no son aún bien comprendidas hasta la fecha, por lo que la mayoría de los modelos establecidos hasta hoy no son adecuados para cálculos prácticos.

El modelo propuesto por Vivaldo-Lima et. al. se validó para el sistema estireno-divinilbenceno (Sty/DVB) [5.1], pues se reproducen adecuadamente datos experimentales. Para el sistema MMA/EGDMA, García-Pérez [5.2] validó el modelo, sin embargo no se tuvo tan buena concordancia como en el caso Sty/DVB. Se consideraba que los efectos térmicos podrían ser la causa de las desviaciones que se obtuvieron. El incorporar un balance de energía para considerar los efectos térmicos en la reacción de copolimerización mejora las predicciones; es decir, se acerca más a los datos experimentales, pero aún así no hay una concordancia adecuada. Esto nos da la pauta para pensar que aún falta considerar fenómenos físicos y químicos para este sistema y de forma más precisa en el periodo post-gel. Cómo se ve en la figura 4.2 la rapidez de polimerización experimental es mayor a la predicha en el modelo. La información experimental para este sistema es escasa, por lo que es un poco difícil hacer un análisis más profundo de las discrepancias.

En lo que respecta a lo realizado en este trabajo y en especial al balance de energía hay varios factores que pueden explicar dichas desviaciones. Entre las suposiciones más relevantes se tiene:

- 1) La temperatura es homogénea en el reactor. Si bien es una buena aproximación, no es exacta porque se sabe que la temperatura en la ampollita puede variar con dependencia de la posición dentro del volumen de reacción y para considerar el gradiente térmico se necesitaría realizar un estudio profundo que involucre la posición en el reactor. Tobita [5.3] explica que puede haber un incremento en la temperatura en el centro de la ampollita donde realizó la reacción de aproximadamente 20°C.
- 2) Sistema de enfriamiento del reactor modelo. Como se ve en los perfiles de temperatura (figura 4.3) existe un salto repentino cuando se produce el punto de gelación y que es difícil controlar, por lo que se puede decir que el medio de enfriamiento es muy importante; es posible que el sistema de enfriamiento no sea el adecuado debido a que se consideró un reactor de diferentes dimensiones y parámetros. La justificación de usar estos valores dimensionales es dirigida a observar los efectos térmicos del sistema, sin embargo, es muy útil para este trabajo considerar este reactor pues se extrajo información importante. Como se ve en la figura 4.1, se determinó que el sistema es sensible a los cambios de temperatura y más aún después del punto de gelación. Como se explicó, la temperatura afecta las constantes de reacción y por tanto los resultados.
- 3) Por otro lado, también se determinó que el sistema de control tal vez no es el adecuado porque al considerarse un controlador proporcional sólo se calcula una respuesta en función del valor actual de la temperatura, que en este caso es la variable de control. Se plantea la hipótesis de que si se usa un controlador que se adelante a las perturbaciones de la variable de control como uno de tipo diferencial o integral se tendrían curvas muy parecidas a las obtenidas pero más descriptivas de datos experimentales. Tal vez los perfiles de temperatura serían más suaves y por lo tanto las variables del sistema tendrían perfiles más suaves.

Cap. 5: CONCLUSIONES

Al disminuir la cantidad de iniciador en el inicio de la reacción se modifica la rapidez de polimerización, la composición de copolímero, pero no hay efecto realmente considerable en la ocurrencia del punto de gelación, ni en el peso molecular.

En lo que respecta a la operación semi-lotes, se puede considerar que las modificaciones hechas al programa son adecuadas. De aquí se concluye que para el mayor control posible de composición en el copolímero se recomienda adicionar monómero dos antes de que se forme el 100% de gel, esto es, del minuto 54 aproximadamente. Por otro lado, si se adiciona monómero después de que el gel ha alcanzado una fracción alta no se tendrán efectos sobre la conversión o la fracción acumulada de monómero en el copolímero. No hay que perder de vista que es fracción acumulada (promedio).

La adición semi-lotes de iniciador tiene un efecto importante sobre la concentración de radicales libres, sin embargo, la información experimental para comparar estos resultados es escasa, debido a la dificultad para determinarla. Los resultados obtenidos son lógicos y apoyan la validez del programa de simulación. Con respecto a los cambios en la composición en el copolímero debida a una adición de iniciador en general no son considerables, pues únicamente se demora la reacción.

Aunque queda fuera del alcance de este trabajo determinar si el método numérico utilizado es el más efectivo, preciso y exacto, es necesario decir que es muy importante para la simulación pues los parámetros numéricos que se le introducen al programa afectan seriamente los resultados. Siendo específicos, se está hablando de que este método es del tipo predictor-corrector [5.4] y, por tanto, es indispensable usar un tamaño de paso adecuado para poder obtener los mejores resultados. En este trabajo se utilizó un tamaño de paso de 0.001 segundos con un criterio de

Cap. 5: CONCLUSIONES

convergencia más grande que 10^{-12} , con lo cual no se obtuvieron variaciones en los resultados al disminuir más el tamaño de paso y tolerancias.

El modelo mejorado en esta tesis aumenta el poder predictivo del modelo original propuesto por Vivaldo-Lima [5.1]. La inclusión de efectos térmicos amplía su utilidad a sistemas con mayor concentración de agente de entrecruzamiento, aunque aún hay diferencias significativas cuando esa concentración excede 15% en peso.

La adición semi-lotes es una mejora realizada en esta tesis. El modelo semi-lotes permite diseñar políticas de operación que provean la composición más constante posible o modificar la ocurrencia del punto de gelación.

REFERENCIAS.

CAPITULO 1

- [1.1] J.V. Seppala, K. H. Reichert: "*Trends in Polymer Reaction Engineer*". "Kem-Memi" (17) (1990) 346.
- [1.2] Vivaldo Lima, E. A. E.. Hamielec y P. E. Wood (1994). *Batch reactor Modeling of the free radical Copolymerization Kinetics of Styrene/ Divinylbenzene up to high conversions*. Polym. React. Eng.,2,87-162.
- [1.3] Ulmann's. Enciclopedia of industrial chemistry. Ed Wolfgang Gerhartz. Republic of Germany. VCH 1985. Vol A2. Polymerization processes. Pag. 305-428.
- [1.4] Billmayer, Fred. "*Textbook of polymer Science*". Second Edition (1971). Jhon Wiley & Sons, Inc.
- [1.5] Odian, George. "*Principles of Polymerizations*". Third Edition. (1991). A wiley-interscience publications.

CAPITULO 2.

- [2.1] Odian, George. "*Principles of Polymerizations*". Third Edition. (1991). A wiley-interscience publications.
- [2.2] Billmayer, Fred. "*Textbook of polymer Science*". Second Edition (1971). Jhon Wiley & Sons, Inc.
- [2.3] Ulrich, Henri, "*Introduction to Industrial Polymers*", Hanser, Munich, 1982.
- [2.4] J.V. Sépala, K. H. Reichert: "*Trends in Polymer Reaction Engineer*". "Kem-Memi" (17) (1990) 336.
- [2.5] Garcia Pérez, Rosalba. "*Modelamiento de la cinética y pesos moleculares en la copolimerización con entrecruzamiento de metacrilato-metilo /etilenglicol-dimetacrilato*". Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.
- [2.6] Flory, Paul J." *Principles of polymer chemistry*". Ithaca, N. Y. : Cornell University, 1953

REFERENCIAS

- [2.7] Ulmann's. Encyclopedia of industrial chemistry. Ed Wolfgang Gerhartz. Republic of Germany. VCH 1985. Vol A2. Polymerization processes. Pag. 305-428.
- [2.8] I. Skeist, J. Am. Chemical Soc., 68, 1781 (1946).
- [2.9] Vivaldo-lima, E., A. E. y P. E. Wood (1994b). *Batch Reactor Modeling of the free radical Copolymerization Kinetics of Styrene/ Divinylbenzene up to high conversions*. Polym. React. Eng., 2,87-162.
- [2.10] Tobita, H. and A. E. Hamielec (1989c). *Crosslinking kinetics in free radical copolymerization*. In polymer reaction Engineering. Reichert. K.-H. and W. Geiseler (Eds.), VHC Publishers, New York, pg. 43-83.
- [2.11] Marten, F. L. And A. E. Hamielec (1982). *High Conversions diffusion controlled polymerization of styrene I*. J. Appl. Polym. Sci., 27, 489-505.
- [2.12] Zhu, S. and A. E. Hamielec (1989). *Chain-Length-dependent termination for free radical polymerization*. Macromolecules, 22(7), 3093-3098.
- [2.13] Tobita, H. y A. E. Hamielec (1989c). *Crosslinking kinetics in free radical copolymerization*. In *polymer Reaction Engineering*, Reichert, K.-H y W. Geiseler (Eds.), VCH Publishers, New York, pag, 43-83.
- [2.14] Tobita, H. (1990) Ph. D. Thesis, Departmental of chemical Engineering, McMaster University, Hamilton Ontario, Canada.
- [2.15] Zhu, S. and A. E. Hamielec (1991). *Heat effects for free radical polymerization*. *Macromolecules*. 22(7), 3021-3025.
- [2.16] Hamielec, A. E. y J. F. MacGregor (1983). *Modeling copolymerization – Control of Chain microstructure, long chain branching, crosslinking and molecular weigh distribution*. In polymer reaction engineering. Reichert, K. H. y W. Geiseler (Eds.), Hanser Publishers, New York, p. 21-71.
- [2.17] Tobita, H. y A. E. Hamielec (1990a). *Network formation in free radical polymerization*. In *Integration of Fundamental Polymer Science and*

REFERENCIAS

Technology – a. Lemstra, J. y L. A. Kleintjes (Eds.), Elsevier Applied Science, London.

- [2.18] Vivaldo Lima, E. A. E., Hamielec y P. E. Wood (1994a). *Batch reactor Modeling of the free radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene up to high conversions*. *Polym. React. Eng.*, 2.
- [2.19] Hamielec, A. E.; MacGregor, J. F., in: *Polymer Reaction Engineering*, Reichert, K.-H.,
- [2.20] Flory, P.J (1947). *Molecular size distribution in tree-dimensional polymer*.V. Post-gelation. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 30-35.
- [2.21] Stockmayer, W. H. (1943). *Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymer*. *J. Chem. Phys.*, 11(2), 45-55.
- [2.22] Stockmayer, W. H. (1944). *Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymer II*. General Cross-linking. *J. Chem. Phys.*, 12(4), 125-131.
- [2.23] Stockmayer, W. H. (1945). *Distribution lengths and composition in copolymers*. *J. Chem. Phys.*, 13(6), 199-207.
- [2.24] E. Merz, T. Alfrey, Jr., G. Goldfinger, *J. Polym. Sci. I*. (1946) 75.
- [2.25] C. H. Bamford: "*Radical Polymerization*." In *Encyclopedia of polymer Science and technology*, vol. 13, Wiley-Interscience, New York 1988, p. 708.
- [2.26] Mark Michalovic. *The joint education committee of the American Chemical Society Divisions of Polymer Chemistry and Polymeric Materials: Science and Engineering*. Macrogalleria. <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>

CAPITULO 3.

- [3.1] García Pérez, Rosalba. "*Modelamiento de la cinética y pesos moleculares en la copolimerización con entrecruzamiento de metacrilato-metilo /etilenglicol-dimetacrilato*". Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química

REFERENCIAS

- [3.2] Gilbert, R.G. (1992). *Consistent Values of rate parameters in free radical polymerization systems*. Technical report to the international Union of Pure and Applied Chemistry. Pure & Appl. Chem., **64**(10), 1563-1567.
- [3.3] Konstadinidis, K. (1975), D. S. Achillas y C. Kiparissides (1992b). *Development of a unified mathematical framework for modeling molecular and structural changes in free-radical homopolymerization reactions*. Polymer, **33**, 5019-5031.
- [3.4] Sutton, T.L. y J. F. MacGregor (1977). *The Analysis and design of binary vapor-liquid equilibrium experiments*. Part :: parameter estimation and consistency test. Can. J. of Chem. Eng., **55**, 602-608.
- [3.5] Hutchinson, R.A. (1993). *Modeling of free-radical polymerization kinetics with crosslinking for Methyl Methacrylate / Ethylene Glicol Dimetacrylate*. Polymer Reaction Engineering. **1**(4), 521-577.3.
- [3.6] Mao, R. Y. Liu, M. B. Hugling, y P. A. Olmes (1995). *Determination of monomers reactivity rations in cross-linking copolymerization of methyl methacrylate with ethylene dimethacrylate*. Macromolecules, **28**, 6739-6744..
- [3.7] Penke, D., Stikler, W. Wunderlich (1983). Macromol. Chem., **184**, 175.
- [3.8] Penke, D. (1995). *Modeling the free-radical polymerization of methyl methacrylate over the complete range of conversion*. Macromol. Theory Simul., **4**, 759-772.
- [3.9] Marten, F. L. and A. E. Hamielec (1979). *High Conversion Diffusion-controlled polymerization*. ACS Symp. Ser., **104**, 43-70.
- [3.10] Vivaldo-lima, E., A. E. y P. E. Wood (1994b). *Batch Reactor Modeling of the free radical Copolymerization Kinetics of Styrene/ Divinylbenzene up to high conversions*. Polym. React. Eng., **2**, 87-162.
- [3.11] Tobita, H. y A. E. Hamielec (1990a). *Network formation in free radical polymerization*. In *Integration of Fundamental Polymer Science and*

REFERENCIAS

Technology – a. Lemstra, J. y L. A. Kleintjes (Eds.), Elsevier Applied Science, London.

- [3.12] Zhu, S., Y. Tian y A. E. Hamielec (1990a). *Radical concentrations in free-radical copolymerización of MMA/EGDMA*. *Polymer*, 31, 154-159.
- [3.13] Luyben, W. L. *Process modeling, simulation, and control for chemical engineering*. Auckland ; Mexico : McGraw-Hill, c1974, pag. 163.
- [3.14] Stephanopoulos, George. *Chemical process control : An introduction to theory and practice*. Englewood cliffs, new jersey : Prentice Hall, c1984
- [3.15] Brandrup, J. y E. H. Immergut. "*Polymer Handbook*". Segunda edición. Jhon Wiley and Sons, U.S.A., 1975.
- [3.16] Frish, H.L. y J.M. Hammeersley (1963). "*Percolation process and related topics*". *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11, 894-918.
- [3.17] Hammersley, J.M. (1957). "*Percolation process II. The connective constant*". *Proc. Camb. Chem. Soc.*, 53, 642-645.
- [3.18] Kirkpatric, S. (1973). "Percolation and conduction". *Rev. Mod. Phys.*, 45(4), 574-588.
- [3.19] Macosko, C. W. Y D. R. Miller (1976). A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers. *Macromolecules*, 9, 199-206.
- [3.20] Vivaldo Lima, E. A. E.. Hamielec y P. E. Wood (1994a). *Batch reactor Modeling of the free radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene up to high conversions*. *Polym. React. Eng.*, 2.
- [3.21] Alan C. Hindmarsh, Lsode and Lsodi Two new initial value ordinary differential equation solvers. *ACM-Signum newsletter*. Vol. 15. No.4 (1980). PP. 10-11.
- [3.22] Powell, M.J.D. (1970). AHybrid method for non-linear equations. In *numerical Methods for non-linear equations*. Rabinowitz, P. (Ed.), Gordon y Breach, London.
- [3.23] Perry Robert H. "*Chemical Engineer Handbook*". Seventh Edition. McGraw Hill. 1997

REFERENCIAS

CAPITULO 4

- [4.1] Tobita, H. (1990) Ph. D. Thesis, Departmental of chemical Engineering, McMaster University, Hamilton Ontario, Canada.
- [4.2] Garcia Pérez, Rosalba. "*Modelamiento de la cinética y pesos moleculares en la copolimerización con entrecruzamiento de metacrilato-metilo /etilenglicol-dimetacrilato*". Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química
- [4.3] Zhu, S., Y. Tian y A. E. Hamielec (1990a). *Radical concentrations in free-radical copolymerization of MMA/EGDMA*. Polymer, 31, 154-159.

CAPITULO 5

- [5.1] Vivaldo-lima, E., A. E. y P. E. Wood (1994b). *Batch Reactor Modeling of the free radical Copolymerization Kinetics of Styrene/ Divinylbenzene up to high conversions*. Polym. React. Eng., 2.87-162.
 - [5.2] Garcia Pérez, Rosalba. "*Modelamiento de la cinética y pesos moleculares en la copolimerización con entrecruzamiento de metacrilato-metilo /etilenglicol-dimetacrilato*". Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química
 - [5.3] Tobita, H. (1990) Ph. D. Thesis, Departmental of chemical Engineering, McMaster University, Hamilton Ontario, Canada.
 - [5.4] Hoffman, Joe D. "*Numerical methods for engineers and scientist*". Library of Congress Cataloging-in-Publication data. USA 1992. McGraw-Hill. Pag. 283-290.
-

APÉNDICE: Sistema de Control.

El sistema de control utilizado en esta tesis es del tipo feedback con un controlador lineal esquematizado en la figura 7.1, con la idea de crear un sistema de enfriamiento alrededor del reactor.

La variable de control es la temperatura T y es leída por un termómetro que tiene un rango de $20^{\circ}\text{C} < T < 500^{\circ}\text{C}$. La lectura es enviada a un transmisor que tiene la función de transformar la variable medida a una variable que el controlador pueda interpretar, P_t ; en este caso neumática. La señal es enviada al controlador.

El controlador calcula el error en caso de que exista una perturbación, es decir, calcula la diferencia entre el set point y la variable de control T , posteriormente manda una señal neumática directamente proporcional al error (controlador lineal) P_c .

La señal de salida del controlador va directamente a una válvula de flujo de agua que se abre (X_w) cuando el controlador registra una diferencia (error) para dejar pasar un flujo de agua F_w , o se cierra cuándo la diferencia es menor o igual a cero.

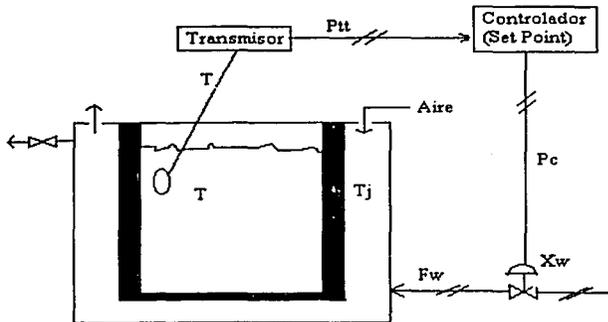


Figura A.1 Esquema de un sistema de control [3.13].

Este sistema de control es ilustrado a mayor detalle en [3.13], y a continuación se explica la deducción de las ecuaciones que toman lugar.

Transmisor.

Si la temperatura puede leerse de T_{j0} a T_{max} (20 y 500 °C respectivamente, asumidas) y la válvula del agua es totalmente abierta cuando del controlador se envíe una señal con una presión de 104.0 kPa (15 psig) o mayor de presión y cerrada cuando haya una presión 20.8 kPa (3 psig) (asumidas). Entonces:

$$P_{tt} = \frac{104.058 - 20.811}{T_{max} - T_{j0}} (T) + \left(104.058 - \frac{104.058 - 20.811}{T_{max} - T_{j0}} (T_{max}) \right) \quad (A.1)$$

Controlador.

El controlador tiene la función de mandar una señal a la válvula para que se abra de manera proporcional a la magnitud de la perturbación, es decir, la ecuación (A.2) es

APÉNDICE

una ecuación del tipo $y=mx+b$, por esta razón se le llama a este tipo de controladores *controlador lineal*.

$$P_c = k_c(P_{tt} - P_{set}) + 20.811 \quad (\text{A.2})$$

y

$$X_w = \frac{P_c - 20.811}{83.247} \quad (\text{A.3})$$

Como se puede ver si el valor de P_{tt} (valor de T , ecuación A.1) aumenta por encima de P_{set} (valor de T_{set} evaluado en la misma ecuación A.1) la diferencia será positiva y por tanto se mandará una señal positiva a la válvula X_w (fracción de apertura) para que abra de manera proporcional a la perturbación y a k_c . Si la diferencia es menor o igual a cero, entonces se mandará una señal a la válvula 20.8 kPa (3 psig) para que se mantenga cerrada, y dentro de la chaqueta haya una circulación de aire.

Como vemos, si se aumenta el valor de k_c (ganancia o inverso de la banda proporcional) la respuesta de la abertura de la válvula cambiará, en otras palabras, el valor de k_c es importante porque dice que tan violenta es la respuesta del controlador a una perturbación (error) calculada. Aquí se le da el valor de 10 [3.13].

El flujo a través de la válvula está dado por la ecuación (A.4) [3.13], donde $C_{vw}=3.6 \text{ cm}^3/[\text{s} \cdot (\text{kPa}^{0.5})]$.

$$F_w = C_{vw} \cdot X_w \cdot \sqrt{138.744} \quad (\text{A.4})$$

En éste sistema se supone que el reactor es lo suficientemente pequeño como para asumir que la rapidez de llenado de la chaqueta es despreciable [3.13].