



00580

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

"SIMULACION DE LA POLIMERIZACION EN DISPERSION
DE METACRILATO DE METILO (MMA) EN DIOXIDO DE
CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRITICAS, USANDO
PREDICI"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERIA

(INGENIERIA QUIMICA)

P R E S E N T A :

I.Q. MARIA DE LA LUZ CASTELLANOS CARDENAS



ASESOR: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

2005

0350500



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.

MIEMBROS DEL JURADO

Presidente:	Dr. Ciro Humberto Ortiz Estrada.
Vocal:	Dr. Rafael Herrera Nájera.
Secretario:	Dr. Francisco López Serrano Ramos.
Primer Suplente:	Dr. Gabriel Luna Bárcenas.
Segundo Suplente:	Dr. Joaquín Palacios Alquicira

Lugar donde se realizó la Tesis:
Facultad de Química Conjunto E-D, edificio D

Asesor de Tesis:

Dr. Eduardo Vivaldo Lima.

Tesis presentada por:

I. Q. María de la Luz Castellanos Cárdenas.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a los excelentes profesores que me formaron como profesionista.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima, por sus enseñanzas, consejos, y asesoramiento durante mis estudios de Maestría y principalmente para el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del jurado por su valioso tiempo dedicado a la revisión de mi Tesis y por sus excelentes consejos.

A CONACyT por la beca otorgada durante 2 años para realizar mis estudios de Maestría.

A DGEP por el complemento de beca proporcionado durante 2 años para estudios de Maestría.

A CONACyT, por la beca otorgada durante 6 meses en el Proyecto PAPIIT, clave IN 100702.

A mis amigos del laboratorio de Polímero, especialmente a Gabriel y Martha, por los consejos que me brindaron.

A los grandes amigos que conocí en la Facultad de Química Judith, Magali, Nidia, Toño y Arturo, espero sigamos siendo amigos por muchos años más.

A Dios, gracias por permitirme concluir una más de mis metas.

A mis padres:

Emilio Carlos Castellanos Vázquez.

María de la Luz Cárdenas Hurtado.

Por que siempre me han brindado su cariño, me han impulsado a ser cada día mejor y principalmente por darnos a mí y a mis hermanos los mejor de ustedes.

A mis Hermanos:

Emilio Carlos Castellanos Cárdenas.

Maria Luisa Castellanos Cárdenas.

Rocio Castellanos Cárdenas.

Espero que siempre permanezcamos juntos apoyándonos, y que los logros de cada uno de nosotros los consideremos como un logro de todos.

A Jorge

Que ha estado a mi lado en los momentos más importantes de mi vida, por cuidarme y quererme, por ser mi mejor amigo, porque siempre me impulsa a ser mejor. Te agradezco el tiempo que llevamos juntos y que lo estemos muchos años más. TQM

A Mamá Luisa y Papá Nacho†

A Mamá Narcisa y Papa Javier†

A todos mis tíos y tías:

Por el cariño que he sentido de cada uno de ustedes toda mi vida.

A mis primos

Espero le sirva de inspiración para que alcancen todos sus sueños.

ÍNDICE

<i>Resumen</i>	1
<i>Capítulo</i>	2
<i>Introducción</i>	4
<i>Objetivos</i>	7
Capítulo 1. Estado del arte de la polimerización de metacrilato de metilo en CO₂ supercrítico.	8
1.1 Antecedentes	8
1.2 Polimerización por radicales libres en sistemas homogéneos y heterogéneos	9
1.2.1 Polimerización en Solución.	10
1.2.2 Polimerización en Emulsión	11
1.2.3 Polimerización en Suspensión.	12
1.2.4 Polimerización en Precipitación.	13
1.2.5 Polimerización en Dispersión.	14
1.2.6 Importancia del Tensoactivo.	15
1.3 Uso de Fluidos Supercríticos como Medio de Reacción.	16
1.3.1 Ventajas del uso de CO ₂ Supercrítico como Medio Dispersante.	17
1.4 Poli(metacrilato de metilo) en CO ₂ Supercrítico.	18
1.4.1 Termodinámica del Sistema PMMA-CO ₂ -MMA	23
1.4.2 Modelos termodinámicos	24
1.5 Control del Tamaño de Partícula.	25
Capítulo 2. Modelado de la Polimerización de Metacrilato de Metilo en el Simulador PREDICI®.	27
2.1 Cinética de la reacción	27
2.1.1 Iniciación.	27
2.1.2 Propagación.	31
2.1.3 Transferencia de Cadena a Moléculas Pequeñas.	33
2.1.4 Terminación.	34
2.2 Polimerización de MMA en CO ₂ supercrítico	36
2.2.1 Primera Etapa (Proceso Homogéneo).	36
2.2.2 Segunda Etapa (Proceso Heterogéneo).	37
2.2.3 Tercera Etapa.	38

2.3 Simulación de la Polimerización de MMA en CO ₂ supercrítico	39
2.3.1 Ecuaciones cinéticas	40
2.3.2 Efectos Difusivos	42
2.3.3 Partición de las especies entre las fases	44
2.3.4. Distribución del monómero por equilibrio.	45
2.4 Características generales del simulador.	45
2.5 implementación del modelo en el simulador	47
2.5.1 "Pasos de reacción" para expresar ecuaciones cinéticas	49
2.5.2 Transferencia de radicales oligoméricos	49
2.5.3. Transferencia de especies pequeñas	51
2.5.4 Inicio de la segunda fase	52
2.5.5. Consideración de la distribución del monómero con ecuación de equilibrio.	53
Capítulo 3. Resultados y Discusión	55
3.1 Análisis de sensibilidad paramétrica.	55
3.1.1 Constantes cinéticas	55
3.1.2 Parámetros de transferencia.	62
3.1.3 Cálculo de la distribución del monómero con ecuación de equilibrio.	71
3.2 Prueba del modelo con diferentes condiciones.	77
Conclusiones	82
Recomendaciones	84
Bibliografía	85
ANEXO 1	87
ANEXO 2	99

RESUMEN

En esta investigación se realizó la implementación en el simulador comercial PREDICI® del proceso de polimerización en dispersión por radicales libres de Metacrilato de metilo en Dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

El propósito de este trabajo es que mediante una herramienta de cálculo y diseño que ha demostrado obtener excelentes resultados, se pueda generar un modelo capaz de reproducir resultados experimentales a fin de poder diseñar formulaciones y condiciones de reacción para producir poli(metacrilato de metilo) con propiedades deseadas, por esta ruta de polimerización.

Desde el punto de vista experimental, se han llevado a cabo varias investigaciones en lo que concierne a la polimerización supercrítica, sin embargo hasta el momento solo se ha encontrado tres publicaciones a nivel de modelamiento. No obstante, los resultados no han sido del todo satisfactorios. En esta investigación se describen tales modelos, y se comparan sus resultados con los obtenidos con el simulador PREDICI®, haciendo énfasis con las suposiciones relacionadas con el reparto de especies entre las fases.

Algunos parámetros cinéticos fueron tomados de la literatura, mientras que otros se obtuvieron por análisis de sensibilidad paramétrica. Los resultados obtenidos que se compararon contra datos experimentales y con otros modelos matemáticos, se muestran en forma gráfica, los cuales fueron conversiones y pesos moleculares.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que la conversión de monómero muestra una satisfactoria cercanía con datos experimentales sin embargo se observa que el modelo los reproduce bien hasta un tiempo aproximado de 2 horas, posterior a este tiempo el Mw presenta una gran desviación lo que es debido probablemente a cambios en los mecanismos de interacción que gobiernan en el sistema.

A pesar de que hasta el momento no se cuenta con un modelo que represente la realidad, sí se conocen las variables que afectan en gran medida la producción de polímero por este proceso de polimerización.

CAPITULADO

En esta investigación se realizó la implementación de la reacción de polimerización en radicales libre de Metacrilato de metilo a condiciones supercríticas, utilizando para ello el simulador comercial PREDICI®.

Como primera parte de esta investigación, se realizó una revisión bibliográfica para conocer con la información que se cuenta. Aunque existen pocas investigaciones al respecto, dado que se trata de un proceso relativamente nuevo, la mayor parte de las publicaciones están referidas a investigaciones experimentales en donde se enfocan en la mejora de las propiedades finales del polímero, como altos pesos moleculares y altas conversiones; sin embargo hasta el momento no existe información sobre los procesos de transporte en este sistema.

En el capítulo 1 se presenta la información bibliográfica obtenida de publicaciones, experimentales en su mayoría, así como tres publicaciones sobre modelamiento del proceso de polimerización.

En el capítulo 2, se presenta el modelamiento del sistema en el simulador PREDICI®. Primeramente se explican etapas del proceso de polimerización de Metacrilato de metilo, así como la cinética de la reacción. Se explican cuales fueron los criterios para el desarrollo del modelo tomando como referencia otras publicaciones. Se presenta una breve explicación sobre el uso del simulador así como una descripción de la nomenclatura utilizada. Se da información sobre condiciones de reacción y los “pasos de reacción” que conjuntos forman el sistema de simulación.

En el capítulo 3 se presentan los resultados en forma grafica. Se realizaron simulaciones preliminares para la obtención de parámetros cinéticos, los cuales tienen que ver con efectos difusionales, obtenidos tales parámetros, se continuó con la búsqueda de parámetros de transporte, dado que se trata de un sistema heterogéneo en donde las especies se transportan de una fase a otra.

En la siguiente sección se presentan las conclusiones de este trabajo. Para finalizar, se encuentran dos Anexos en donde se explica el uso del simulador, así como la introducción de archivos que sirven como herramienta alterna para la modificación del modelo.

INTRODUCCIÓN

La tendencia actual por encontrar nuevos métodos de polimerización que no sean tan dañinos al ambiente, así como la obtención de materiales con características específicas y propiedades únicas para aplicaciones en la industria de polímeros, ha promovido la utilización de los fluidos supercríticos como una alternativa amigable al ambiente para procesos de polimerización¹.

El CO₂ supercrítico es una alternativa viable y prometedora a los disolventes utilizados en la síntesis de polímeros debido a las propiedades especiales de este fluido, sus efectos sobre el polímero y sus ventajas ambientales. El CO₂ tiene un punto crítico muy accesible, su T_c es de 31.1°C y su P_c es de 72 bar². Dependiendo de las condiciones de temperatura y presión, el CO₂ supercrítico puede mostrar densidades y viscosidades tanto de líquido como de gas. Tiene ventajas sobre disolventes convencionales debido a su baja viscosidad y tensión superficial, no es caro, no es flamable y es poco tóxico, lo cual lo hace un disolvente atractivo para síntesis a gran escala. Finalmente, otra característica del CO₂ supercrítico es que sus propiedades termodinámicas y de transporte son fácilmente ajustables, ya que pueden alterarse mediante pequeños cambios de temperatura y/o presión^{3,4}, lo cual lo hacen una alternativa para la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos.

Al ser un gas ambiental, el polímero obtenido puede ser aislado del medio de reacción por una simple despresurización del reactor y como resultado se obtiene el producto seco, con lo cual se eliminan los procedimientos de secado que requieren intensa energía para remover disolventes; ésto representa una disminución de costos y energía en los sistemas basados en CO₂¹. Aunque la liberación de CO₂ a la atmósfera contribuye al “efecto invernadero”, es posible diseñar, implementar y optimizar procesos de reciclado de CO₂.

Se han realizado investigaciones al respecto de la polimerización de monómeros vinílicos vía radicales libres, utilizando CO₂ supercrítico como medio de reacción. Para lograr el

entendimiento de esta reacción se han realizado estudios a nivel experimental en donde se utilizan diferentes monómeros, observando el efecto de los parámetros de proceso, tales como la temperatura, la presión y la concentración de estabilizadores^{5,6,7,8}. También se han reportado modelos matemáticos en donde se plantea la cinética de la reacción para la obtención de constantes de reacción y se utilizan ecuaciones de estado como la ecuación de Sanchez-Lacombe, o coeficientes de partición para estudiar el equilibrio en la interfase^{3,8,9}.

La solubilidad de los componentes en la mezcla de reacción determina el tipo de proceso de polimerización en que se obtendrá el polímero, esto es, un sistema homogéneo (polimerización en solución) en donde el polímero es soluble en el disolvente; o un sistema heterogéneo (precipitación, emulsión ó dispersión), debido a la insolubilidad inherente de la mayoría de los polímeros en CO₂¹. Un punto importante a observar es que la presencia de monómero en la reacción actúa como un codisolvente entre el polímero y el disolvente, lo cual modifica de alguna manera las interacciones de éstos¹⁰.

La polimerización en dispersión es un método conveniente y efectivo para obtener polímero monodisperso^{5,6}. En la polimerización en dispersión, el monómero, el iniciador y el estabilizador se disuelven en el medio de reacción antes de la polimerización, formando una mezcla homogénea. Después de iniciada la reacción mediante la descomposición térmica del iniciador, la mezcla de reacción se vuelve turbia o lechosa, lo cual indica la presencia de partículas de polímero insoluble en el disolvente. Las partículas que se forman son estabilizadas gracias a la presencia de moléculas que poseen afinidad tanto con el polímero como con el disolvente, impidiendo la coagulación. Cuando la polimerización termina, las partículas de polímero monodisperso se obtienen mediante un enfriamiento a temperatura ambiente y despresurización del reactor^{1,6}.

La solubilidad juega un papel muy importante en la síntesis de polímeros en CO₂ supercrítico. Mientras que el CO₂ es un buen disolvente para la mayoría de las moléculas nopolares y algunas polares de bajo peso molecular, no lo es para la mayoría de los polímeros de alto peso molecular. Por ejemplo, el Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) con un peso molecular de 10⁵ g/mol requiere 2000 bar y 100°C para disolverse en CO₂. Tal presión no es práctica y resulta demasiado costoso de alcanzar¹. Mientras que los parámetros que gobiernan la solubilidad de polímeros en CO₂ no son completamente entendidos, existen algunas

investigaciones en donde se ha estudiado la naturaleza de las interacciones soluto-disolvente entre polímeros y CO₂¹¹.

Al realizar la investigación bibliográfica de este trabajo, se encontró que existen varias publicaciones enfocadas en estudios experimentales, sin embargo hasta el momento se conocen solo tres publicaciones sobre el modelamiento matemático de la polimerización en dispersión vía radicales libres, publicado por Kiparissides³, Morbidelli⁸ y Quintero-Ortega⁴⁶.

El uso de modelos matemáticos y en específico modelos dinámicos, genera la necesidad de utilizar herramientas computacionales cada vez más potentes, lo cual se refleja en la existencia de poderosos paquetes de software destinados a la simulación dinámica. Estos software's, llamados *simuladores*, son capaces de resolver tanto la condición inicial de estado estacionario así como los siguientes cambios dinámicos. Por lo tanto, podemos apreciar que los *simuladores* surgieron ante la necesidad de tener modelos cada vez mejores y más reales. En este trabajo se hace uso del simulador comercial PREDICI®, para estudiar la reacción de polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos en CO₂ supercrítico.

PREDICI® (**P**oly**r**eaction **D**istributions by **C**ountable System **I**ntegration) es un paquete de simulación completo para el tratamiento de ecuaciones cinéticas en modelos de polireacción. Básicamente, permite el cálculo de la distribución completa de tamaños de cadena (distribución de pesos moleculares) de macromoléculas generadas en procesos de polimerización, combinado con la simulación de los componentes adicionales de la reacción, y las variables del reactor. Este simulador es capaz de realizar predicciones verosímiles (confiables en la medida en que se cuente con estimados confiables de las constantes cinéticas) sobre el curso de una reacción, como la conversión alcanzada en cada tiempo, las concentraciones finales de los reactivos, además de contar con la opción de realizar estimación de parámetros y optimización del proceso. PREDICI® permite modelar procesos de polimerización con sólo saber las condiciones de operación del proceso, así como el mecanismo de reacción, y en este caso específico el equilibrio de fases que se presenta en la polimerización en dispersión.

Dada la importancia científica y tecnológica que tiene el uso de modelos matemáticos destinados a predecir de manera efectiva los procesos de polimerización, en este trabajo de

investigación se realizó la simulación del proceso de polimerización de MMA en CO₂ a condiciones supercríticas utilizando el simulador comercial PREDICI®, esta reacción se da en un proceso heterogéneo y los parámetros cinéticos que intervienen no se encuentran reportados por completo en la literatura, por lo que, como resultado de las simulaciones, se conocerán por medio de la estimación de parámetros y estudios de sensibilidad parámetros hasta ahora desconocidos, tales como constantes de transferencia entre las dos fases y solubilidades, para lo cual se plantearon los siguientes objetivos:

OBJETIVOS

- Modelar la reacción de polimerización vía radicales libres en fase heterogénea (dispersión) utilizando el simulador comercial PREDICI®.
- Comparar las predicciones obtenidas con el simulador contra datos experimentales de conversión y pesos moleculares, para el caso de MMA en CO₂ supercrítico, tomados de la literatura reportada.
- Analizar y comparar los modelos existentes reportados en la literatura para este proceso, detectando debilidades y proponer mejoras.

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE DE LA POLIMERIZACIÓN DE METACRILATO DE METILO EN CO₂ SUPERCRÍCO.

1.1 ANTECEDENTES

Las primeras investigaciones en polimerización en dispersión se llevaron a cabo en los años de 1950s, debido a la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de pinturas en la industria automotriz. El éxito de esta nueva tecnología, desde entonces ha permitido muchas otras aplicaciones incluyendo: adhesivos, encapsulantes, partículas de polímero coloreadas y recubrimientos¹².

La polimerización en dispersión empieza con un monómero, un iniciador y un disolvente orgánico en el cual el polímero formado es insoluble y un estabilizador polimérico. La fase continua es un disolvente comprimido en el que el monómero es soluble pero el polímero no. El polímero se forma en la fase continua y precipita formando una nueva fase (partículas) estabilizada por un tensoactivo, en donde el polímero continúa creciendo, ambas fases son orgánicas. Las partículas se forman por un agrupamiento de radicales poliméricos y cuando éstas exceden un tamaño crítico precipitan desde la fase continua¹³. Cuando las pequeñas partículas se estabilizan por efectos estéricos gracias al estabilizador, empiezan a crecer, sin embargo el mecanismo de crecimiento no se conoce por completo¹⁴, por lo que las investigaciones se han enfocado en los efectos de estabilizador y el crecimiento de partículas.

Por más de 100 años, los científicos han sido concientes de que los fluidos supercríticos como disolventes tienen un gran potencial para desarrollar nuevos procesos. Sin embargo, ha sido hasta las últimas tres décadas que se ha investigado la aplicación de los fluidos supercríticos como medio de reacción de materiales poliméricos gracias a las propiedades favorables al medio ambiente, limpieza, fácil obtención del polímero como polvo, efecto de precipitación del polímero, ya que es un antisolvente, y como medio de mezclado

para materiales viscosos o cristalinos.^{15,16} En los últimos años se han desarrollado procesos de polimerización en dispersión en fluidos supercríticos usando medios orgánicos polares, permitiendo la formación de microesferas de polímero monodisperso con rango de tamaño de micras, lo que ubica a esta técnica entre la polimerización en emulsión y suspensión¹².

Las polimerizaciones en dispersión convencionales en fluidos supercríticos de monómeros no saturados son comúnmente realizadas en medios de dispersión acuosos u orgánicos. El CO₂ supercrítico representa una alternativa con ventajas ambientales, para la eliminación del uso de disolventes orgánicos tóxicos y flamables, y la generación de grandes volúmenes de desechos acuosos. Utilizando CO₂ supercrítico como medio para la polimerización en dispersión por radicales libres de monómeros vinílicos, el polímero puede ser aislado fácilmente como un polvo por un simple venteo del CO₂¹.

1.2 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES EN SISTEMAS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS.

La polimerización por radicales libres es el proceso más ampliamente usado para la síntesis de polímeros. Este proceso es mucho menos sensible a la presencia de impurezas como en el caso de polimerización por crecimiento de cadenas iónicas, y es mucho más rápido. Se clasifican como reacciones homogéneas o heterogéneas, básicamente dependiendo de la solubilidad de cada una de los componentes a ciertas condiciones de temperatura y presión. En una polimerización homogénea todos los componentes, incluyendo monómero, iniciador y polímero, son solubles durante todo el proceso de reacción. Básicamente solo se cuenta con una sola fase de reacción. La polimerización homogénea puede ser en masa o en solución¹⁷. La primera también es llamada polimerización en volumen o en bloque debido a que el monómero es polimerizado en forma de bulto, donde el iniciador y el monómero son los únicos componentes. Una de sus mayores desventajas es que por este método la viscosidad del sistema aumenta conforme la reacción avanza y la disipación o remoción del calor de reacción se va haciendo más difícil. El proceso se caracteriza por la ausencia de sustancias adicionales a las ya mencionadas, por lo que no hay problema en la separación u obtención del polímero, es

decir, no se necesita una separación adicional para obtener el polímero puro. Como no hay disolventes presentes durante la reacción que actúen como un agente de transferencia de cadena, el peso molecular del polímero es mucho mayor¹⁷.

En la polimerización en solución se tiene un disolvente en el cual todos los componentes están disueltos en él, gracias a la solubilidad de todos los componentes, inclusive del polímero¹⁷.

La polimerización heterogénea contiene al menos un componente insoluble en algún punto de la reacción. Ya que la terminología para describir una reacción heterogénea ha sido utilizada incongruentemente en la literatura, es necesario un breve tratamiento de este tema para evitar confusiones. Los cuatro procesos heterogéneos más ampliamente estudiados (precipitación, suspensión, dispersión y emulsión) pueden ser claramente distinguidos sobre la base del estado inicial de la mezcla de polimerización, la cinética de polimerización, el mecanismo de formación de partícula, el tamaño y la forma de la partícula final de polímero.¹

1.2.1 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN

Mediante una reacción homogénea en CO₂ por radicales libres o métodos catiónicos se pueden sintetizar polímeros amorfos o fluoropolímeros de bajo punto de transición vítrea. Es debido a la pobre solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes que la síntesis y procesamiento de muchos fluoropolímeros amorfos de alto peso molecular representa un problema. De hecho, los clorofluorocarbonos y CO₂ son los mejores disolventes para este tipo de polímeros. Sin embargo, debido a los problemas ambientales asociados con CFC's, ya no son una opción viable. El dióxido de carbono representa un disolvente inerte ideal para la polimerización de este tipo de monómeros altamente fluorados sin la preocupación ambiental¹.

Algunos investigadores, incluyendo a DeSimone, utilizaron CO₂ supercrítico como disolvente para efectuar la síntesis de fluoropolímeros amorfos de alto peso molecular, utilizando radicales libres de iniciadores^{1,18}. Por este método se han polimerizado monómeros acrílicos fluorados, tales como el acrilato de 1,1-dihidroperfluorocetil (FOA), obteniendo altas conversiones y altos pesos moleculares. También, monómeros de estirenos con perfluoralquil

en la posición *para*, tales como p-perfluoroetileno oximetil estireno han sido polimerizados vía polimerización en solución homogénea en CO₂ supercrítico. El producto obtenido de esta polimerización en CO₂ fue idéntico al producto de una polimerización en Freón 113, indicando que el CO₂ verdaderamente representa un disolvente de reemplazo excepcionalmente bueno para este tipo de reacción. Más aún, esta técnica ha probado ser valiosa en la síntesis de copolímeros al azar de los monómeros fluorados apropiados y otros monómeros de hidrocarburos como metacrilato de metilo (MMA), acrilato de butilo, etileno y estireno¹.

1.2.2 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Los componentes esenciales de una polimerización en emulsión tradicional son: el agua como disolvente o medio de dispersión, el monómero insoluble o parcialmente soluble en el medio, el iniciador soluble en el medio y un agente tensoactivo llamado emulsificante. El monómero es absorbido al interior de las micelas creadas por el agente emulsificante, como el jabón, y dentro de éstas, se produce la polimerización. Estas micelas se forman cuando la concentración del tensoactivo excede la concentración micelar crítica, que es el punto en donde la tensión superficial deja de decrecer rápidamente¹⁹.

A diferencia de la polimerización en emulsión tradicional, en donde se utiliza agua como disolvente, se ha llamado emulsión inversa a la polimerización en donde se utilizan disolventes orgánicos, como es el caso de el CO₂ supercrítico¹⁶.

La mezcla de reacción en una polimerización en emulsión es inicialmente heterogénea debido a la baja solubilidad del monómero en la fase continua. Como resultado de la cinética de la polimerización en emulsión, puede producirse polímero de alto peso molecular a altas velocidades. El polímero resultante existe como partículas esféricas menores de 1 µm de diámetro. Debido a la alta solubilidad de la mayoría de los monómeros vinílicos en CO₂, la polimerización en emulsión en CO₂ no será un proceso útil para la mayoría de los monómeros comerciales, aunque hay excepciones¹.

Se han realizado polimerizaciones en emulsión en CO₂ supercrítico. Aquí el monómero es insoluble (o ligeramente soluble), pero el iniciador es soluble en el CO₂. La mayor parte del

monómero es dispersado como gotas en el CO_2 , las cuales son estabilizadas mediante moléculas de tensoactivo. También existe la presencia de micelas en la polimerización en emulsión. El iniciador es soluble en la fase de CO_2 , pero no en las gotas de monómero, por lo que las micelas actúan como un lugar de encuentro entre el monómero y el iniciador. El sistema contiene tres tipos de partículas: micelas donde la polimerización no ocurre, micelas donde la polimerización sí ocurre (también llamadas partículas de polímero), y gotas de monómero. En la figura 1.1 se muestra un esquema en donde los elementos mencionados están presentes¹⁶.

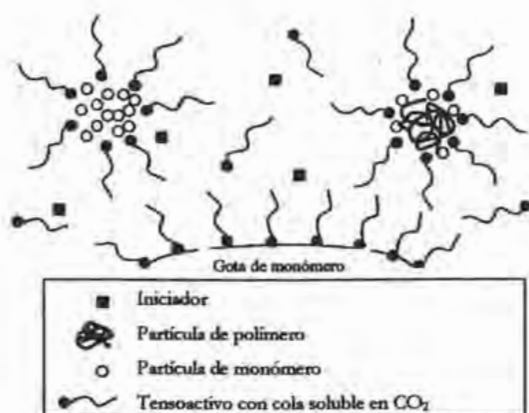


Figura 1.1. Polimerización en emulsión en CO_2 utilizando un tensoactivo soluble en CO_2 .

1.2.3 POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

En este método se utiliza un medio de dispersión, generalmente el agua, donde el monómero, el iniciador y el polímero son casi totalmente insolubles en él, es decir, la polimerización se lleva a cabo dentro de las partículas suspendidas a las que se le adicionan además pequeñas cantidades de un agente de suspensión para estabilizarlas. Debido a que la fase continua se vuelve el medio de transferencia de calor, la viscosidad cambia muy poco con

la conversión, de manera que la transferencia de calor hacia las paredes del reactor puede ser eficiente. El comportamiento dentro de las partículas es muy similar a la polimerización en masa, descrita anteriormente, pues la cinética y mecanismo son esencialmente los mismos. Sin embargo, en este método, el tamaño de la partícula tiene un leve efecto sobre la rapidez de reacción, pudiendo hacer la reacción más rápida, especialmente cuando las partículas son muy pequeñas ($0.5-10 \mu\text{m}$)¹⁵.

Algunas de las ventajas de este método son que el sistema se mantiene completamente fluido durante la reacción, el calor de la reacción es absorbido y conducido por el medio de dispersión logrando un buen control de la temperatura y además, si se utiliza agua como medio dispersante, se disminuyen los problemas de costos, toxicidad y flamabilidad. La desventaja principal asociado a este proceso, es la prevención de la precipitación de las partículas durante la reacción por lo que se debe de tener gran cuidado en la agitación. La recuperación final de las perlas, se hace por filtración y lavado.

1.2.4 POLIMERIZACIÓN EN PRECIPITACIÓN

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

Un tema de muchos estudios recientes en CO_2 fue la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos de importancia industrial. Aunque la mayoría de los monómeros vinílicos comerciales exhiben alta solubilidad en CO_2 , la mayoría de los polímeros correspondientes exhiben solubilidad pobre en CO_2 . Como resultado, todos los estudios recientes en esta área se enfocaron a polimerizaciones por precipitación²⁰.

1.2.5 POLIMERIZACIÓN EN DISPERSIÓN

Una polimerización en dispersión comienza como una mezcla homogénea debido a la solubilidad del monómero e iniciador en el disolvente. Conforme la reacción procede los radicales oligoméricos crecen hasta alcanzar un tamaño crítico, las cadenas ya no son solubles en el medio de reacción y ocurre una separación de fases. En este punto específicamente está la importancia del estabilizador que es necesario para que las partículas precipitadas no se aglomeren¹⁰. Un esquema de la polimerización en dispersión se muestra en la figura 1.2. Los estabilizadores para la polimerización en dispersión son moléculas que se diseñan específicamente con una parte afín al CO_2 (CO_2 -fílica) y una no afín al CO_2 (CO_2 -fóbica). La región fóbica de la molécula del estabilizador actúa como ancla para que el polímero crezca, tanto por una adsorción física o por injerto químico. La parte fílica actúa como estabilizador estérico para las partículas de polímero previendo la floculación y precipitación¹⁰.

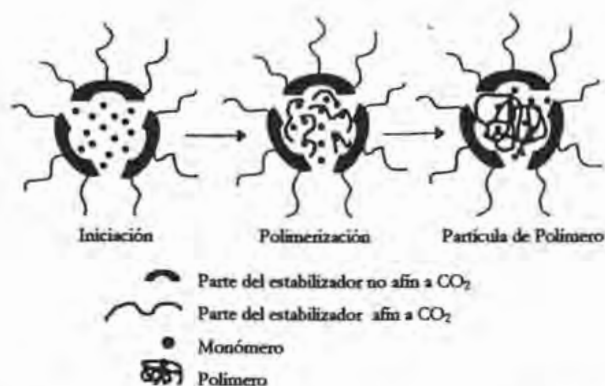


Figura 1.2. Polimerización en dispersión en CO_2 utilizando un estabilizador afín al disolvente

Una polimerización en dispersión es frecuentemente considerada una “polimerización con precipitación modificada”. La polimerización persiste en la fase continua y en las partículas de polímero en crecimiento. Altas velocidades de polimerización son frecuentemente

observados debido al efecto de autoaceleración (Gel o Trommsdorf). El producto de una polimerización en dispersión existe como una partícula esférica de polímero, en tamaños desde 10 nm a 10 μm . Debido a la buena solubilidad de muchas moléculas pequeñas en CO_2 , la polimerización en dispersión constituye el mejor método heterogéneo que se ha desarrollado para producir polímeros de hidrocarburos de alto peso molecular, importantes industrialmente.

1.2.6 IMPORTANCIA DEL TENSOACTIVO

Los tensoactivos poliméricos que actúan como estabilizadores estéricos, son efectivos en disolventes con bajas constantes dieléctricas. Esta es una de las razones de que la estabilización estérica, más que la estabilización electrostática, provea los mecanismos de estabilización de preferencia para los sistemas basados en CO_2 . El estabilizador polimérico es una macromolécula que existe preferentemente en la interfase polímero-disolvente y previene la agregación de partículas mediante el revestimiento de la superficie de cada partícula e impartiendo grandes rangos de repulsión entre ellas. Estos largos rangos de repulsión deben ser lo suficientemente grandes como para compensar los largos rangos de atracción de las fuerzas de Van der Waals de las partículas¹⁵. Este complejo fenómeno no solo depende de la cantidad y peso molecular del estabilizador adsorbido, sino también de su conformación, la cual es afectada por la naturaleza del disolvente. Cuando la estabilización estérica actúa efectivamente en un sistema heterogéneo, la molécula estabilizadora se agrega a la superficie de la partícula del polímero, por injerto químico o adsorción física. Los materiales anfifílicos como los copolímeros en bloque o por injerto, tienen un componente que es soluble en la fase continua, y otro componente, el ancla, que prefiere residir en la fase de polímero, ofreciendo la más alta probabilidad para adsorción física. La otra ruta de estabilización incluye el injerto químico del estabilizador en la superficie de la partícula, a través de la transferencia de cadena al estabilizador o utilizando un estabilizador funcional que puede servir como iniciador, monómero o agente de terminación. En este caso el estabilizador injertado químicamente no puede ser retirado físicamente de la superficie de la partícula, y, como resultado, los estabilizadores injertados imparten mejor estabilidad al coloide que los estabilizadores adsorbidos físicamente. En sistemas basados en CO_2 los tipos de tensoactivos que han sido

utilizados para estabilización estérica incluyen: homopolímeros solubles en CO₂, copolímeros (aleatorios, en bloque, o injertos) conteniendo un componente CO₂-fílico y uno CO₂-fóbico (insoluble en CO₂).

Recientemente, la teoría tradicional de Napper para estabilización estérica en sistemas coloidales ha sido evaluada para su aplicación en medios supercríticos altamente compresibles. Peck y Johnston han desarrollado una teoría para describir una cadena de tensoactivo en la interfase en un fluido compresible, permitiendo a la teoría tradicional de estabilización coloidal¹⁵ extenderse a fases continuas de fluidos supercríticos.^{12,16}

Posteriores desarrollos teóricos han sido realizados por Meredith y Johnston para homopolímeros y copolímeros estabilizadores²¹, y estabilizadores con una parte injertada en un fluido supercrítico. Se modelaron la adsorción de tensoactivo en una superficie plana y las energías libres de interacción entre los dos, como tensoactivos. Se examinaron los efectos de la densidad del disolvente sobre la cantidad de estabilizador adsorbido y el espesor de la capa, y se establecieron criterios generales de diseño para copolímeros estabilizadores. Es claro en estos estudios en estabilización estérica en CO₂ que para una efectiva estabilización, el tensoactivo debe anclarse a la superficie de la partícula.

En la síntesis de nuevos estabilizadores útiles en la reacción de polimerización de MMA, se han sintetizado siloxanos mediante una polimerización por apertura de anillo, como el biciclo[2.2.1] heptil trietoxisilano utilizando Ru(PCy₃)Cl₂(CHPh) como iniciador²², obteniendo polímero de alto peso molecular (Mw = 219 800) con una polidispersidad estrecha, formando partículas esféricas de un diámetro promedio de 2.7 μm. se demostró que la parte soluble de esta molécula actúa como un estabilizador efectivo con una concentración de 0.4 % w con respecto al monómero. El estabilizador contiene una parte afin al CO₂, la cual es el siloxano, y una parte no afin al CO₂, la cual es una cadena insaturada.

1.3 USO DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS COMO MEDIO DE REACCIÓN

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

alternativa amigable con el ambiente, en otros sectores de la industria de procesamiento químico. Para la mayoría de las aplicaciones se emplea típicamente agua, o dióxido de carbono (CO_2). El fluido es comprimido y calentado, más allá de su temperatura y presión crítica, teniendo propiedades de líquido y gas en una sola fase¹.

Los fluidos supercríticos tienen lo mejor de dos mundos: pueden tener difusividades como gases (lo cual tiene implicaciones en la cinética de la reacción) y densidades como líquidos que permiten la solvatación de muchos compuestos. Exhiben cambios sustanciales en la densidad del disolvente con pequeñas variaciones en la temperatura o presión, sin alterar la composición del disolvente. Al cambiar la calidad del disolvente también tiene efectos sustanciales sobre la reacción: puede afectar la separación del polímero de los materiales iniciales y la fraccionación del peso molecular del polímero. Existen muchas consecuencias importantes sobre el secado, la solubilidad, y el plastificado de polímeros cuando se utiliza CO_2 supercrítico como disolvente en una polimerización. Ya que es un gas ambiental, los polímeros pueden ser aislados del medio de reacción por una simple despresurización, resultando en un producto seco. Esta técnica elimina los procedimientos de secado con intensa energía requeridos en la manufactura de polímeros para remover disolventes y representa una potencial disminución de costos y energía en los sistemas basados en CO_2 ⁹.

1.3.1 VENTAJAS DEL USO DE CO_2 SUPERCRÍTICO COMO MEDIO DISPERSANTE

El CO_2 supercrítico es una alternativa viable y prometedora a los disolventes utilizados en la síntesis de polímeros. Mucho de esta promesa resulta de las propiedades especiales de este fluido, sus efectos sobre el polímero y sus ventajas ambientales. El CO_2 tiene un punto crítico fácilmente accesible con una temperatura crítica de 31.1 °C y una presión crítica de 73.8 bar. Ya que es un gas ambiental puede ser fácilmente reciclado después de ser utilizado como disolvente para evitar cualquier contribución al efecto invernadero.

La solubilidad juega un papel muy importante en la síntesis de polímeros en CO_2 supercrítico. Los requerimientos de solubilidad dictan los tipos de técnicas de polimerización empleadas en la síntesis de polímeros. Por ejemplo, se han sintetizado fluoropolímeros amorfos en forma homogénea en CO_2 supercrítico. En contraste, muchas reacciones de

polimerización se realizan bajo procesos heterogéneos como son las polimerizaciones por dispersión, precipitación o emulsión, debido a la insolubilidad de la mayoría de los polímeros en CO_2 ⁹. Por ejemplo, existen pocos datos que indiquen una variación de la solubilidad como función del peso molecular en una serie homóloga de compuestos. Las solubilidades de los miembros de una serie homóloga de SCF disminuyen conforme la longitud de cadena aumenta. Schroder y Arndts observaron cualitativamente que la solubilidad de un polímero (PVC y el poliestireno) en presencia del fluido supercrítico, disminuye⁴.

1.4 POLI(METACRILATO DE METILO) EN CO_2 SUPERCRÍTICO (PMMA)

El descubrimiento inicial en los 60's del uso de CO_2 comprimido como una fase continua para las polimerizaciones, especialmente en polimerizaciones catiónicas y por radicales libres, fue seguido de una pequeña actividad en los 70's y 80's. En los 90's, sin embargo, se ha visto una explosión en la investigación en esta área. El siguiente descubrimiento en el uso del CO_2 como medio de polimerización fue realizado cuando los siloxanos y fluoropolímeros amorfos fueron identificados como material polimérico con alta solubilidad en CO_2 a temperaturas y presiones fácilmente accesibles. Este descubrimiento abrió paso a nuevas áreas de investigación en CO_2 , principalmente polimerizaciones homogéneas, pero también polimerizaciones en dispersión y emulsión¹.

La mayor parte del trabajo en polimerización en dispersión en CO_2 supercrítico se ha enfocado al metacrilato de metilo (MMA). Sin embargo, muchos otros monómeros han sido investigados. En 1994 DeSimone reportó la polimerización en dispersión de MMA en CO_2 supercrítico²³. Este trabajo representa la primera polimerización en dispersión exitosa de un monómero lipofílico en un fluido supercrítico como fase continua. En estos experimentos los autores tomaron ventaja de la naturaleza anfifílica del homopolímero poli(1,1, dihidro perfluoro octil acrilato) (PFOA) para efectuar la polimerización de MMA a altas conversiones (>90%) y altos grados de polimerización en CO_2 supercrítico. Estas polimerizaciones fueron efectuadas en CO_2 a 65°C y 207 bar, y AIBN (Azobis(isobutironitrilo)), o un derivado fluorado de AIBN, como iniciador. Las partículas esféricas de polímero que resultaron de esta

polimerización en dispersión fueron aisladas por simple venteo del CO_2 de la mezcla de reacción. El microscopio electrónico mostró que el producto consistía de esferas de tamaño 1-3 μm , con una estrecha distribución de tamaño de partícula. En contraste, las reacciones que fueron realizadas en ausencia de PFOA resultaron en una baja conversión (< 40%). Más aún, el polímero que resulta de esta polimerización por precipitación no tiene estructura y presenta una morfología no esférica que contrasta con las partículas esféricas de polímero producidas en las polimerizaciones en dispersión. Sin duda, la macromolécula anfifílica de PFOA juega un papel vital en la estabilización de las partículas en crecimiento de poli(metacrilato) de metilo (PMMA)²³.

Investigaciones recientes en esta área han revelado que se necesitan muy bajas cantidades de PFOA para preparar una dispersión estable de PMMA^{24,25}. De nuevo, las partículas de PMMA son de 1-3 μm . Además, un gran porcentaje (arriba del 83%) del estabilizador puede ser removido subsecuentemente del producto de PMMA por extracción con CO_2 . Como resultado del relativamente alto costo del estabilizador y de los posibles efectos que puede tener sobre el producto, la habilidad para remover y reciclar el PFOA constituye un importante aspecto de este sistema. Los efectos del tiempo de reacción y presión sobre la conversión resultante, peso molecular y tamaño de partícula del polímero fueron investigados. El efecto de autoaceleración ocurre dentro de las partículas de PMMA entre 1 y 2 horas de reacción. Este resultado es paralelo al efecto de autoaceleración dentro de las partículas que es normalmente observado entre 20 y 80% de conversión en una polimerización en dispersión típica en un líquido orgánico como medio continuo. Más aún, la habilidad del CO_2 para plastificar el PMMA facilita la difusión de monómero hacia las partículas de polímero en crecimiento, permitiendo que la reacción proceda hasta alta conversión.

Otros estudios sobre la polimerización en dispersión de MMA con estabilización de PFOA investigan la influencia de la concentración de helio en CO_2 sobre el tamaño de partícula resultante de PMMA y su distribución^{26,27}. Este estudio es importante ya que muchos tanques de CO_2 son vendidos a presión con "cabeza" de helio. Se encontró que la presencia de 2,4% en mol de helio en CO_2 incrementa el diámetro promedio de partícula del PMMA de 1.9 a 2.7 μm , mientras que disminuye la distribución de tamaño de partícula de 1.29 a 1.03 μm . Más aún, el pequeño porcentaje de helio en la mezcla de reacción disminuye la fuerza del

disolvente. Otras investigaciones han observado el incremento en el tiempo de retención en cromatografía de SCF y la reducción de la velocidad de extracción en extracciones de SCF, cuando está presente el helio en el CO₂. Estos experimentos diversos ilustran que hasta componentes aparentemente benignos como es un gas inerte pueden afectar la calidad del CO₂, y la pureza del CO₂ necesita ser tomada en consideración para el desarrollo de procesos, como es la comercialización de la polimerización por dispersión.

Otra manera de preparar partículas monodispersas de PMMA en CO₂ ha sido utilizando copolímeros injertados como estabilizadores. Mientras que el PFOA es un estabilizador estérico efectivo para PMMA, los fluoropolímeros en general son caros. La otra clase de polímeros solubles en CO₂ incluye polidimetilsiloxano (PDMS). Los tensoactivos basados en PDMS son más baratos, pero son menos solubles que el PFOA. El primer trabajo en esta área fue realizado por DeSimone, en donde involucra el uso de un macromonomero de PDMS terminado en monometacrilato, el cual reacciona para formar el estabilizador⁵. Sin embargo, estos estudios muestran que solo una pequeña porción del macromonomero añadido realmente copolimeriza. La mayor parte del macromonomero sin reaccionar puede ser removido de la superficie de las partículas por extracción con hexano o CO₂. Las polimerizaciones se condujeron a condiciones líquidas y supercríticas. La variación en las condiciones de reacción, permitió obtener partículas con una distribución estrecha de tamaño, de 1.1 a 5.8 µm. En contraste, el homopolímero PDMS dio un bajo rendimiento y látex inestables. La polimerización en dispersión de MMA estabilizada por PDMS-mono metacrilato ha sido investigada recientemente en detalle por O'Neill y colaboradores, quienes estudiaron la formación de partícula y crecimiento^{7,28} para este sistema, utilizando turbidimetría. En el régimen de formación de partícula, se identificaron los mecanismos de nucleación coagulativa y coagulación controlada. Para prevenir la precipitación se requirió de condiciones límite en presión (201 bar) y concentración de estabilizador (2%). La estabilidad del látex fue limitada por la baja solubilidad del tensoactivo en la ausencia de monómero en CO₂. La cronología del rendimiento, tamaño de partícula, morfología, densidad y número de partícula y peso molecular fueron estudiados. Los resultados concuerdan con los experimentos de Shaffer y con las predicciones del modelo de Paine, para polimerizaciones en dispersión convencionales²⁹.

La polimerización en dispersión de MMA en CO₂ comprimido se ha investigado en la producción de homopolímeros, en donde copolímeros al azar, macromonómeros y copolímeros injertados han sido empleados efectivamente como estabilizadores para prevenir coagulación en el sistema PMMA/CO₂.

La polimerización en dispersión de estireno en CO₂ supercrítico usando copolímeros en dibloque anfifílicos también ha sido estudiada en detalle. Los tensoactivos que fueron estudiados contienen un bloque anclante de PS y un bloque soluble de PFOA o PDMS. Estas reacciones producen partículas esféricas de poliestireno, las cuales fueron aisladas en forma de polvo seco, obteniéndose un alto rendimiento (>90%). El PS fue obtenido en la forma de un coloide de polímero estable, compuesto de partículas de tamaño submicrónico. Para los estabilizadores copoliméricos de bloque, el balance ancla-soluble, o relación de las dos longitudes de bloque, se encontró que es un factor crucial que afecta la estabilidad del látex resultante en CO₂, y la morfología de la partícula. La afinidad de estos copolímeros en dibloque anfifílicos por la superficie de la partícula de PS fue confirmada por medición de tensión interfacial en una fase continua de CO₂^{26,28}.

En los estudios de tensoactivo basado en PFOA, se abordaron los efectos de longitud de cadena, concentración de estabilizador y longitud del bloque de ancla sobre el PS²⁹. Se estudiaron una serie de copolímeros de PS-b-PFOA, incrementando la longitud de ambos bloques. Incrementando la longitud del bloque soluble y la cadena resulta en una disminución del tamaño de partícula y de la distribución del tamaño de partícula, presumiblemente debido a la mayor efectividad de estabilización de las partículas de PS. Con una longitud de ancla constante, variando el bloque de PFOA, no se produce ninguna tendencia en el peso molecular del PS o en el tamaño de partícula. No se estudió el efecto de la variación de la longitud de ancla con una longitud de bloque soluble constante.

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

Estabilizadores poliméricos PS-b-PDMS fueron estudiados para determinar los efectos de la longitud del bloque ancla, la longitud del bloque soluble, la presión del CO₂, la concentración del tensoactivo, del monómero y del iniciador. La longitud de bloque anclante

más grande rinde partículas con un diámetro mayor y una distribución de tamaños de partícula estrecha. Los estabilizadores con un mayor contenido de PDMS resultaron en latex colapsados y partículas coaguladas. Los autores estipulan que esto puede ser debido a la menor relación del bloque ancla – bloque soluble, o debido a la menor solubilidad del tensoactivo en CO_2 ²⁶.

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

La preparación de dispersiones estables de poli(acetato de vinilo) (PVAc) y copolímeros de etilen-vinilacetato en CO_2 fluido a condiciones supercríticas ha sido investigada recientemente. Se emplearon estabilizadores basados en fluoruros y siloxanos, incluyendo homopolímeros, copolímeros de bloque y macromonómeros reactivos. Se estudió la influencia de la concentración del estabilizador, el balance ancla-soluble, y la presión, sobre el producto coloidal resultante^{27,30}.

Cooper y colaboradores³⁰ reportaron recientemente la primera síntesis de microesferas de copolímero entrecruzado en CO_2 supercrítico. Divinilbenceno y etilvinilbenceno fueron copolimerizados a 65°C y 310 bar, utilizando AIBN como iniciador. La reacción fue realizada en presencia y en ausencia de un tensoactivo. Sin tensoactivo, se obtuvieron partículas de 1.5 – 5 μm . Cuando la polimerización emplea 3 % en peso de tensoactivo, se obtuvieron partículas mucho más pequeñas y una distribución de tamaños de partícula mucho más estrecha. Rendimientos mayores del 90% fueron obtenidos con tensoactivo y sin tensoactivo. Este estudio demuestra la formación de varios tamaños de microesferas entre cruzadas en CO_2 supercrítico.

En 1993, DeSimone³¹ reportó el uso de la técnica de macromonómeros para sintetizar y caracterizar un copolímero injertado. Este trabajo representa la primera confirmación directa de que se pueden formar micelas en una fase continua de CO_2 . Estas aproximaciones de la formación de microemulsiones en fluidos supercríticos no polares han sido el centro de atención de dos recientes artículos de revisión. Debido a la evidencia mostrada en los estudios de DeSimone, Beckman, y Johnston, de que sus tensoactivos forman microemulsiones en

agua, y en algunos casos moléculas solubles en agua, en CO_2 , estos tensoactivos pueden ser utilizados para formar microemulsiones de agua y monómeros solubles en agua en CO_2 para polimerizaciones en emulsión inversa^{32,33}.

Adamsky y Beckman³⁴ han estudiado la posibilidad de llevar a cabo una polimerización en emulsión inversa de acrilamida utilizando CO_2 supercrítico. En esta reacción la acrilamida fue polimerizada en presencia de agua, un cosolvente para el monómero, en una fase continua de CO_2 a 345 bar y 60°C, con iniciación de AIBN. La reacción fue conducida con y sin el estabilizador. En la ausencia del estabilizador, la polimerización por precipitación de la acrilamida resultó en una alta conversión y alto peso molecular, formándose una masa sólida en el fondo del recipiente de reacción. En la presencia del estabilizador se reportó que la solución de reacción tenía la apariencia de leche blanca lo que indica la formación de látex; sin embargo, la conversión y peso molecular son comparables a los obtenidos en las reacciones sin estabilización³².

1.4.1 TERMODINÁMICA DEL SISTEMA PMMA- CO_2 -MMA

Dado que el CO_2 se ha considerado como un excelente medio de reacción para la producción de PMMA, es importante el entender el comportamiento del sistema PMMA- CO_2 -MMA, con el fin de desarrollar modelos termodinámicos que permitan su estudio, ya que existen muy pocos estudios experimentales en la literatura del sistema PMMA- CO_2 -MMA¹⁰, y lo único se sabe es que el PMMA es insoluble en CO_2 puro¹¹, inclusive a una temperatura de 225°C y una presión de 2550 bar, sin embargo se ha observado un efecto de co-solvenca cuando monómero esta presente en la mezcla, ya que al tener una mezcla ternaria y el monómero se encuentra en exceso se tiene información de la etapa de reacción en donde el procesos es homogéneo. Esta relativa solubilidad ha sido atribuida a las interacciones de la molécula polar del polímero con el disolvente. En el caso de Poli(acrilato de metilo), (PMA) la presencia del monómero MA genera interacciones intermoleculares entre el monómero y el disolvente, lo cual favorece a solubilizar del polímero en el disolvente a presiones y temperaturas relativamente moderadas³⁶, sin embargo en el caso de PMMA, la diferencia es

atribuida al grado de flexibilidad de la cadena de la molécula de metacrilato de metilo, lo cual significa una desfavorable entropía conformacional de mezclado para el PMMA¹⁰.

Estudios del sistema MMA-CO₂ demostraron que el CO₂ es soluble en el monómero, que lo atribuyeron a la formación de un complejo débil entre el oxígeno del carboxilo y el carbono del CO₂¹⁰. La presencia del MMA decrece significativamente la presión necesaria para disolver PMMA

En el estudio teórico de este sistema, se han utilizado ecuaciones de estado tales como Peng-Robinson y SAFT. Ambas ecuaciones puede utilizarse para representar cualitativamente el comportamiento del sistema MMA-CO₂. Al utilizar SAFT para el sistema PMMA-CO₂-MMA, los resultados obtenidos muestran tendencia cualitativas pero no cuantitativa con respecto a datos experimentales¹⁰.

Mediante estudios de espectroscopia se caracterizaron películas muy delgadas de PMMA en CO₂ supercrítico, lo cual fue posible debido a un hinchamiento de la película del polímero, a pesar de la insolubilidad de éste en el fluido supercrítico. Midiendo el índice de refracción de películas delgadas de polímero, y al observar el decremento de éste, indica una absorción del disolvente por el polímero³⁷.

1.4.2 MODELOS TERMODINÁMICOS

En el amplio campo de investigación en la ciencia e ingeniería de polímeros, un área de gran importancia es el desarrollo de modelos matemáticos que son utilizados para la predicción propiedades en procesos de polimerización. Utilizando ecuaciones de estado como Sánchez-Lacombe, Peng-Robinson y SAFT, se han desarrollado investigaciones con respecto al estudio de la polimerización de MMA en CO₂ supercrítico.

En el estudio termodinámico de soluciones poliméricas en disolventes no polares, se ha observado que presentan un comportamiento conocido como LCST por sus siglas en inglés (Temperatura consoluta inferior).

Al observar soluciones poliméricas, Flory y colaboradores³⁵ desarrollaron una teoría de soluciones, la cual la incorporaron a una ecuación de estado de compuestos puros. Esta teoría, la cual se conoce como teoría de Flory, demuestra que la propiedades termodinámicas de una

mezcla depende de las propiedades termodinámicas de los componentes puros y que el comportamiento LCST, está relacionado con la disimilaridad de las propiedades del polímero y del disolvente.

En el área de la polimerización en dispersión y emulsión, los modelos termodinámicos se han desarrollado suficiente en los últimos 30 años con el fin de obtener buenos resultados en la predicción propiedades específicas de polímero.

En el estudio de la reacción de polimerización de MMA en CO₂ supercrítico se han desarrollado investigaciones a nivel teórico. Kiparissides y colaboradores⁷, utilizaron la ecuación de estado de Sanchez-Lacombe para calcular la distribución de los componentes en la fase continua y fase dispersa cuyos resultados presentan una buena tendencia cualitativa muy cercana a los resultados experimentales. Utilizando el mismo modelo cinético que Kiparissides, Morbidelli y colaboradores⁸ realizaron un estudio teórico-experimental en donde también utilizan la ecuación de Sánchez-Lacombe junto con coeficientes de partición. En esta investigación consideran dos casos, un modelo de segregación de radicales y un modelo de partición de radicales; en el primero, los radicales poliméricos que se generan en cada un de las fases permanece en ellas durante toda la polimerización; mientras que en el otro caso consideran que los radicales poliméricos se transfieren con una rapidez muy alta de tal manera que el equilibrio se alcanza rápidamente. Los resultados reportados muestran que el modelo de segregación no reproduce resultados experimentales, mientras que el modelo de partición de radicales muestra una predicción sobreestimada de resultados experimentales. Posteriormente a estas investigaciones, Quintero-Ortega⁴⁶ publicaron resultados obtenidos con un modelo que considera solo coeficientes de partición, cuyos resultados muestran una buena tendencia con respecto a los resultados experimentales. Las anteriores son las únicas investigaciones a nivel teórico reportadas en la literatura.

1.5 CONTROL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Una propiedad importante en los procesos polimerización en dispersión es la distribución de tamaño de partícula (PSD, Particle Size Distribution), el cual se ve afectado directamente por características del proceso y afectan las propiedades de uso final del

producto. Los procesos en donde se obtiene como producto partículas del polímero, se caracterizan por una distribución del tamaño de partícula, que pueden variar fuertemente con el tiempo con respecto al tamaño de partícula promedio así como la forma de la distribución (asimetría y/o anchura de la distribución, así como el carácter unimodal y/o bimodal).

Para éstos procesos el cálculo cuantitativo de la evolución de la PSD, presupone un buen conocimiento de la nucleación de la partícula, crecimiento y mecanismos de agregación. Estos mecanismos generalmente se acoplan con la cinética de reacción, termodinámica (por ejemplo la solubilidad de un reactante en la fase partícula), y cualquier otro fenómeno a microescala que incluya transferencia de masa o energía entre las diferentes fases presentes en el sistema.

CAPÍTULO 2. MODELADO DE LA POLIMERIZACIÓN DE METACRILATO DE METILO EN EL SIMULADOR PREDICI®.

2.1 CINÉTICA DE LA REACCIÓN

La polimerización de MMA se lleva a cabo mediante una reacción vía radicales libres, la cual comprende de cuatro reacciones elementales³⁹:

- 1) *Iniciación*: Generación de radicales libres a partir del iniciador.
- 2) *Propagación*: Adición sucesiva del monómero a la cadena polimérica.
- 3) *Transferencia*: Terminación de un radical polimérico con el nacimiento de un nuevo radical.
- 4) *Terminación*: Reacción entre 2 radicales poliméricos para producir polímero muerto.

2.1.1 INICIACIÓN^{13,41}

La polimerización se inicia con la generación de radicales a partir de un iniciador que en este caso es el AIBN. En la figura 2.1 se muestra un esquema de la descomposición térmica del iniciador¹⁸.

La eficiencia del iniciador, f , está definida como la fracción de radicales producidos por la descomposición del iniciador que inicia los radicales de polímero, respecto a los radicales totales. No toda molécula de iniciador puede producir dos radicales de polímero; algunos radicales primarios pueden reaccionar entre sí o con otras moléculas, para formar especies estables que no forman radicales poliméricos. La transferencia de cadena al iniciador no disminuye f . La eficiencia del iniciador usualmente tiene valores en el rango de 0.2 – 1.0, cuando las concentraciones de polímero son bajas, y dependiendo del ambiente, valores entre 0.2 y 0.7, a bajas conversiones. La principal causa del baja eficiencia de iniciador es la

recombinación de los pares de radicales, antes de que se difundan, lo cual es llamado el efecto de "caja" o "jaula". Cuando un iniciador se descompone, los radicales primarios I^* , son los vecinos más cercanos por alrededor de $10^{-10} - 10^{-9}$ s. Durante este intervalo de tiempo están rodeados por una "caja" de disolvente y moléculas de monómero, a través de las cuales se deben difundir para poder escapar de la "caja". Debido a que las reacciones entre radicales son extremadamente rápidas, hay una probabilidad razonable de que ocurran reacciones entre radicales primarios. La recombinación directa puede simplemente regenerar las moléculas de iniciador original, pero pueden ocurrir otras reacciones secundarias que consuman radicales primarios sin la formación de cadenas de polímero. En particular, debido a que los iniciadores azo se descomponen con la generación de una molécula de nitrógeno, la recombinación de los radicales primarios resulta en la formación de una molécula estable que no puede generar radicales libres, y de este modo puede haber una disminución significativa de la eficiencia del iniciador. La eficiencia disminuye conforme aumenta la viscosidad del medio de reacción; de este modo f disminuye durante el curso de la polimerización y puede aproximarse a cero a muy altas concentraciones de polímero, donde el coeficiente de difusión de radicales primarios en la caja es muy pequeño.

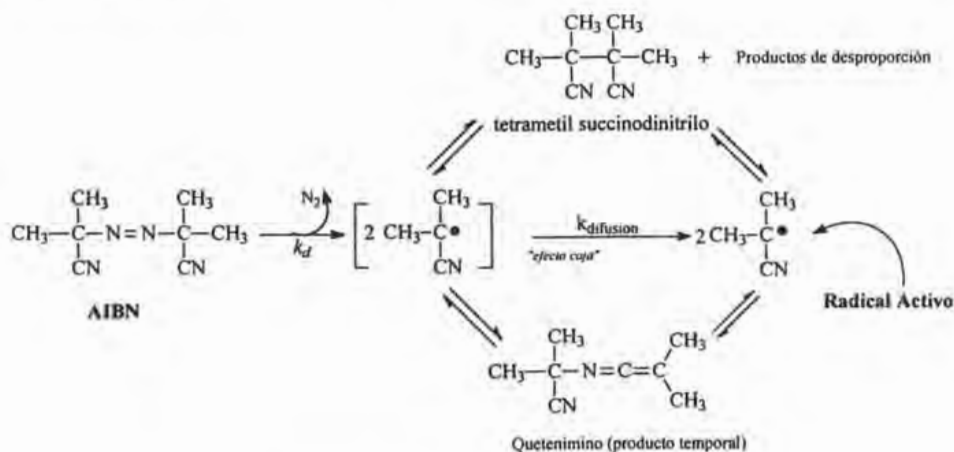


Figura 2.1 Descomposición térmica del AIBN¹⁸

En general, cuando seleccionamos un tipo de iniciador, se necesita considerar constante la rapidez de descomposición, la solubilidad, la estabilidad del fragmento de iniciador sobre el final de la cadena, y otros factores. Otro aspecto importante es la actividad del radical primario hacia la abstracción de átomos de la estructura del polímero. Esto puede causar la ruptura de cadenas largas y posiblemente tener entrecruzamiento.

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

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

En la radiación ultravioleta, electrones de alta energía y rayos γ pueden iniciar la polimerización con o sin la presencia de iniciadores. La iniciación por radiación ha sido utilizada principalmente para la modificación de polímeros (ramificación, entrecruzamiento, injerto). Estos procesos de radiación son caracterizados por una energía de activación de cero para la generación de radicales y, como consecuencia, una baja energía de activación para la polimerización. Es por ello que son efectivos a altas y bajas temperaturas. Cuando hay iniciación por radiación, los pesos moleculares del polímero se incrementan con el incremento de la temperatura, lo cual es opuesto a las polimerizaciones iniciadas químicamente por radicales libres (la alta energía de activación para la descomposición del iniciador es responsable de esto). La radiación ultravioleta y los electrones tienen poca penetración y por eso son utilizados para polimerizaciones de películas delgadas. Los rayos gamma tienen alta penetración pero requieren de instalaciones caras y seguras. La polimerización por radiación puede ser iniciada por radicales, cationes o aniones. La eficacia de un centro radical depende de

la estructura química del monómero y de las condiciones de polimerización. La mayoría de las polimerizaciones por radiación son por radicales libres, excepto a muy bajas temperaturas, donde las especies iónicas son suficientemente estables. Con la iniciación por radiación se pueden formar varios intermediarios activos, llevando a una mezcla de reacción muy compleja, con la formación de muchos subproductos, así como la formación de largas ramificaciones y posiblemente entrecruzamiento. Como las energías de los fotones para UV son menores, la radiación UV generalmente da polimerizaciones más "limpias" con la formación de cadenas lineales, aunque los monómeros que experimentan fotólisis por radiación UV son limitados.

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

En base al esquema de reacción de la figura 2.1, se plantean ecuaciones cinéticas que ayudan al entendimiento y manejo matemático de la reacción de polimerización del metacrilato de metilo, con el fin de realizar un balance de materia de todos los componentes que intervienen y generar modelos matemáticos para predecir pesos moleculares y conversiones. Dado que este proceso de polimerización en CO_2 supercrítico es un sistema heterogéneo, todas las reacciones (excepto las de terminación) se plantean en ambas fases. La ecuación 2.1, describe el paso de iniciación.



En donde k_d es constante cinética de descomposición del iniciador, y el subíndice indica la fase. Los iniciadores más frecuentemente utilizados son compuestos azo y peróxido. El iniciador generalmente se encuentra en bajas concentraciones (usualmente < 1wt% en relación al monómero).

La reacción de iniciación se considera que involucra dos reacciones. La primera es la producción de radicales libres. En caso de disociación homolítica de un iniciador, la especie I produce un par de radicales I^* . La segunda parte de la iniciación involucra la adición de un radical a la molécula de monómero, para producir una especie inicial R_{1j}^* .



En donde M representa al monómero y k_i es la constante cinética de la reacción de iniciación. En la mayoría de las polimerizaciones este paso es mucho más rápido que la velocidad de descomposición del iniciador. La homólisis del iniciador es el paso determinante de la reacción en la secuencia de iniciación, y la rapidez de iniciación, R_i , está dada por la ecuación 2.3,

$$R_i = 2 * k_d * f * [I] \quad 2.3$$

donde f es la eficiencia del iniciador, e $[I]$ es la concentración del iniciador. En iniciadores que se descomponen térmicamente los valores de k_d se encuentran en el orden de 10^{-6} a 10^{-4} s^{-1} . El rango de uso de temperaturas para un iniciador es relativamente pequeño dado que las energías de activación son bastantes grandes de 100 a 200 kJ/mol⁴⁴.

2.1.2 PROPAGACIÓN⁴¹

La reacción de propagación de la polimerización del metacrilato de metilo se muestra en la figura 2.2, en donde el radical oligomérico reacciona con una molécula de monómero aumentando el tamaño del radical. La reacción se presenta indicando un arreglo tipo cabeza-cola, la cual es generalmente favorecida por efectos estéricos y de estabilización. Se puede notar que la tacticidad del grupo terminal, es determinada solo con la adición de la siguiente unidad.

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

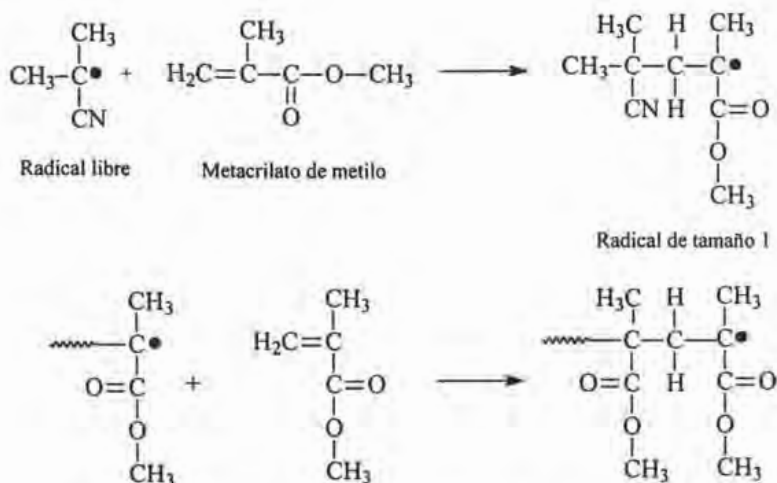
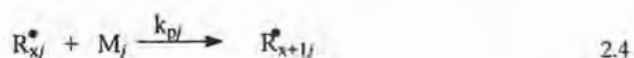


Figura 2.2. Reacciones de propagación del Poli(metacrilato de metilo)

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

Para la mayoría de las polimerizaciones por crecimiento de cadena (por radicales libres o iónica), las reacciones de propagación son reversibles a elevadas temperaturas y la rapidez de propagación es significativa. La ecuación 2.4 representa la reacción de propagación donde k_p es la constante de rapidez de propagación.



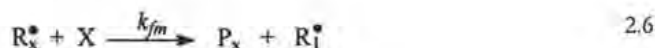
La rapidez de propagación es igual a la rapidez de polimerización

$$k_p \cdot R^* M \quad 2.5$$

Convencionalmente se ha asumido que la constante de rapidez de propagación, k_p , es independiente de la longitud de cadena. La constante de rapidez de propagación es relativamente insensible a la viscosidad del sistema, excepto a altas concentraciones de polímero. Los valores de k_p generalmente son más inciertos que los de k_t , y se encuentran en el rango de 10^3 a 10^5 L/mol s, a temperaturas típicas de reacción con energías de activación de 10 a 40 kJ/mol⁴⁴.

2.1.3 TRANSFERENCIA DE CADENA A MOLECULAS PEQUEÑAS^{41, 44}.

Durante la polimerización por radicales libres pueden ocurrir reacciones de transferencia de cadena a moléculas pequeñas. La molécula pequeña puede ser iniciador, monómero, agente de transferencia de cadena, disolvente, inhibidor o impureza. La transferencia termina con la producción de cadenas de polímero pero no con la cinética de la reacción, la cual describe la longevidad de un radical dado, por lo que un agente de transferencia de cadena generalmente afecta a la longitud de cadena pero no a la rapidez de polimerización. La ecuación 2.6 muestra la transferencia de alguna molécula como monómero, disolvente o agente de transferencia de cadena denominados como X.

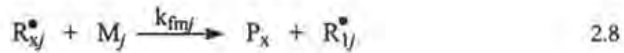


Rapidez de transferencia del monómero

$$k_{fm} \cdot R^* X. \quad 2.7$$

En donde X puede ser monómero o disolvente. Las reacciones de transferencia pueden ser generalmente descritas por una relación entre k_{fm} y k_p . Los valores de esta relación ($C_x = k_{fm}/k_p$) es importante ya que delimitan la longitud de cadena del polímero. Tienen valores relativamente bajos, del orden de 10^{-5} , pero altos para monómeros muy reactivos que pueden llegar a ser del orden de 10^{-3} .

En el caso de la polimerización de metacrilato de metilo en CO₂ supercrítico. Las reacciones de transferencia se dan solamente con moléculas de monómero y no de disolvente, por lo que la ecuación que describe esta transferencia se puede escribir de la forma de la ecuación 2.8.



2.1.4 TERMINACIÓN⁴¹

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

La terminación bimolecular entre dos radicales poliméricos puede ocurrir por combinación o acoplamiento, o por desproporción, en cuyo caso un radical hidrógeno es transferido de una cadena de polímero a la otra. El resultado es la formación de dos moléculas inactivas de polímero, una de las cuales tiene un doble enlace terminal.

Las reacciones de terminación que pueden ser por combinación y/o desproporción pueden ocurrir simultáneamente. La importancia relativa de estos dos modos de terminación depende del tipo de monómero y de la temperatura de polimerización. Los radicales que experimentan terminación por combinación incluyen al estireno, el cual experimenta terminación por combinación casi exclusivamente, en un amplio rango de temperaturas.

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

alto incremento en la viscosidad del medio de reacción, dando un incremento en la concentración de radicales libres.

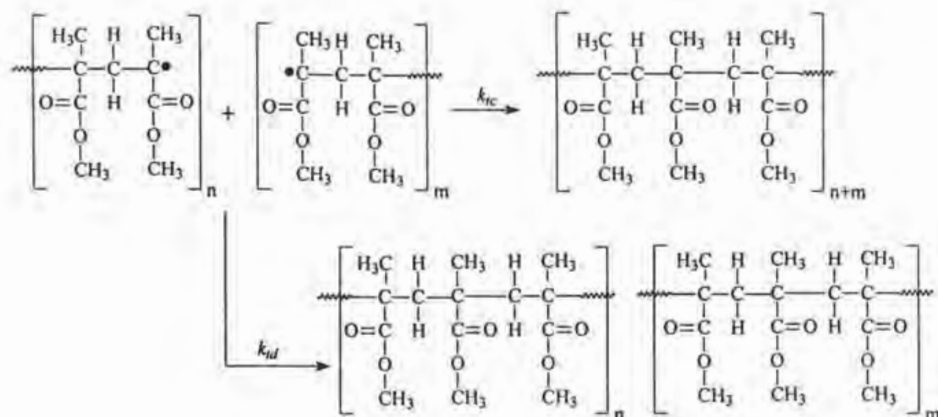
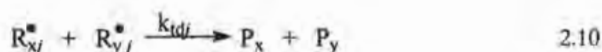
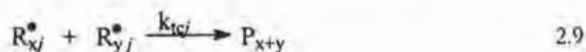


Figura 2.3. Terminación en la polimerización de metacrilato de metilo

La figura 2.3 muestra una reacción de terminación que es el mecanismo por el cual las especies poliméricas se desactivan. La combinación es la ruta más común y se puede representar por ecuación 2.5. Mientras que en la ecuación 2.6 muestra la terminación por desproporción.



En la polimerización de metacrilato de metilo en la reacción de terminación predomina la desproporción. La constante de rapidez de terminación total esta dada por la suma de la terminación por combinación y la terminación por desproporción, dadas por la ecuaciones 2.9 y 2.10⁴⁴,

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad 2.11$$

Rapidez de terminación

$$k_t \cdot R^2 \quad 2.12$$

Los valores de k_p , que son incluso más inciertos que k_t , y se encuentran en el rango de 10^7 a 10^9 L/mol s, con energías de activación similares a la propagación.

2.2 POLIMERIZACIÓN DE MMA EN CO₂ SUPERCRÍTICO

La polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 65°C y a presiones que van desde los 69 y 140 bar^{8,38} hasta los 240 y 340 bar^{3,5,7,38}, en un reactor de alta presión. El iniciador que se ha utilizado generalmente es Azobis(isobutironitrilo), que se conoce como AIBN, y como estabilizadores de la reacción copolímeros fluorados o derivados de Poli(dimetil siloxano).

Puesto que la mayoría de los plásticos, elastómeros y algunas fibras se fabrican por polimerización de radicales libres, este método es el de gran importancia a nivel industrial, además de que las condiciones de reacción son más flexibles, comparadas con la polimerización iónica.

Dada la naturaleza insoluble del polímero en el disolvente, el proceso se lleva a cabo en una mezcla de dos fases, una fase rica en monómero (fase continua), y otra fase rica en polímero (fase dispersa). Kiparissides³ propone que la polimerización se lleva a cabo mediante un proceso de tres etapas, las cuales se explican a continuación.

2.2.1 PRIMERA ETAPA (proceso homogéneo)

Durante la primera etapa se forman radicales primarios debido a la fragmentación térmica del iniciador, el cual reacciona rápidamente con moléculas de monómero para producir radicales oligoméricos que son insolubles en el disolvente. La mezcla de reacción consiste principalmente de monómero y disolvente por lo que se considera como una polimerización en solución²³. En este punto la concentración de polímero formado es menor que su límite de solubilidad, y va desde que inicia la polimerización hasta alcanzar una conversión límite muy baja (≤ 0.1 %). Dichos radicales crecen hasta un tamaño crítico de cadena, y cuando éste es alcanzado precipitan formando agregados que son estabilizados por efecto estérico de

moléculas de tensoactivo, con otras cadenas de radicales oligoméricos, formando núcleos estables. En este punto, el número de partículas es fijo y éstas tienen una distribución de tamaño de partícula bastante estrecha. En la figura 2.4 se observa una representación esquemática de esta etapa.

PRIMERA ETAPA

Monómero e iniciador son solubles en CO_2 , los oligómeros se encuentran por debajo de su límite de solubilidad



- ★ Iniciador
- Monómero
- ~ Oligómeros solubles en CO_2

Figura 2.4. Mezcla homogénea en la primera etapa del proceso.

2.2.2 SEGUNDA ETAPA (proceso heterogéneo)

Esta etapa comienza desde el momento en que aparece una fase separada de polímero, y termina hasta una conversión, x_c , en la cual el monómero de la fase continua desaparece. La mezcla de reacción consiste en dos fases, fase rica en monómero y fase rica en polímero. Tan pronto se formen núcleos estables, la polimerización se lleva a cabo en ambas fases, en las partículas de polímero que se encuentran dispersas, y en la fase rica en monómero, con diferentes rapidezces de reacción y acompañada por la transferencia de monómero desde la fase rica en monómero (fase continua) hacia la fase rica en polímero (fase dispersa), manteniendo a esta última saturada con monómero³⁷, ya que se asume que durante esta etapa, la velocidad de transferencia de masa de monómero y disolvente desde la fase continua a la fase dispersa es muy rápida. La rapidez global de polimerización está dada por la suma de las velocidades de polimerización en las dos fases³. En la figura 2.5 se observa una representación esquemática de esta etapa.

SEGUNDA ETAPA

El sistema es heterogéneo. Una fase es rica en partículas de polímero saturado con iniciador y monómero. El CO_2 solo hincha a las partículas.

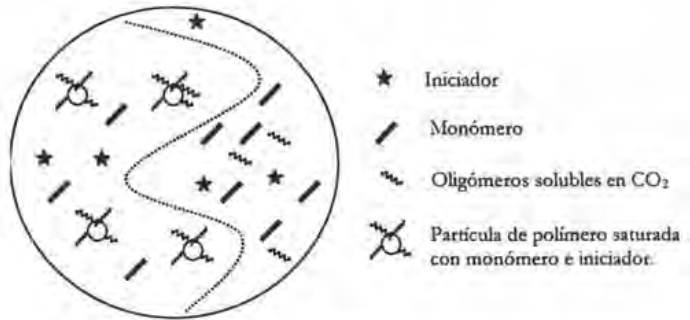


Figura 2.5. Mezcla heterogénea en la segunda etapa del proceso.

2.2.3 TERCERA ETAPA

Finalmente, a conversiones altas de monómero ($x_c < x < 1.0$), la polimerización continúa solo en la fase rica en polímero, la cual se encuentra hinchada con CO_2 y con el monómero restante. La fracción en masa del monómero en la fase dispersa disminuye conforme la conversión total de monómero se aproxima a su valor límite³⁷. Durante esta etapa, los fenómenos controlados por difusión (efecto gel y efecto vítreo) se vuelven muy importantes³.

Una característica importante de la polimerización en dispersión es la posibilidad de cambiar la solubilidad de polímero en el medio continuo variando la temperatura y/o presión del reactor. De esta manera, la velocidad de polimerización en el reactor, la distribución de tamaño de partícula y de pesos moleculares, así como las características del polímero producido pueden ser alteradas. Las propiedades morfológicas (tamaño de partícula, porosidad, etc.) de las partículas de producto se relacionan directamente con la nucleación, crecimiento y agregación de las partículas primarias de polímero, las cuales se forman durante las etapas iniciales de la polimerización en dispersión³. En la figura 2.6 se observa una representación esquemática de esta etapa

TERCERA ETAPA

El sistema es heterogéneo. La polimerización se lleva a cabo principalmente en las partículas de polímero saturadas con monómero e hinchadas con CO_2 .

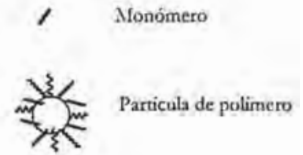
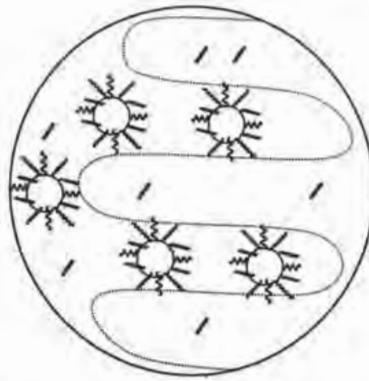


Figura 2.6. Mezcla heterogénea, tercera etapa del proceso.

2.3 SIMULACIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN DE MMA EN CO_2 SUPERCRÍTICO.

A pesar de que el proceso se lleva a cabo en tres etapas, siendo la primera de ellas una polimerización en una sola fase, Morbidelli⁸ propone que la primera de ellas se lleva a cabo en un periodo de tiempo muy pequeño, dado que la formación de radicales poliméricos de alto peso molecular es muy rápida, por lo que se puede considerar que desde casi el inicio de la reacción se tienen dos fases, una rica en polímero (dispersa) y una rica en monómero (continua).

Para el desarrollo de esta polimerización en el simulador PREDICI®, se consideró que en el inicio se tiene una sola fase, sin embargo, por razones matemáticas se inicializa la fase dispersa con una especie inerte, a fin de no generar un problema de discontinuidad.

Morbidelli⁸ también propone dos condiciones extremas opuestas en cuanto al transporte de las especies entre las fases. Un modelo en donde los radicales permanecen toda su vida en la fase en donde fueron generados, a este modelo le llaman "Modelo de segregación de radicales, SR". Y un modelo en donde la rapidez de transporte de masa entre las partículas de polímero y la fase continua es muy rápida para todas las especies, por lo que se alcanza el

equilibrio y permanece durante toda la reacción, a este modelo le llaman “Modelo de partición de radicales, PR”,

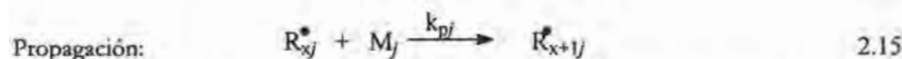
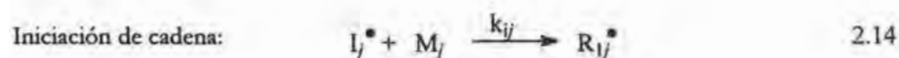
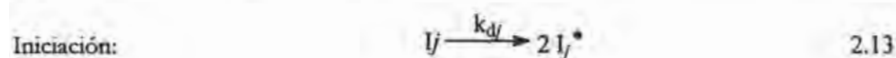
De acuerdo con los resultados de Morbidelli⁸, el modelo SR muestra resultados muy por debajo de los experimentales, mientras que el modelo PR, muestran tendencias parecidas pero no resultados satisfactorios con resultados experimentales.

Tomado en consideración los resultados de Morbidelli⁸, en esta investigación se consideró que el transporte de las especies de la fase continua a la fase dispersa empieza desde el inicio de la reacción. Se tomaron en cuenta dos suposiciones. En la primera, se utilizaron coeficientes de partición para las especies pequeñas (iniciador, monómero y disolvente), mientras que la transferencia de radicales poliméricos desde la fase continua a la fase dispersa se realizó bajo el criterio de que a partir de un tamaño crítico los radicales son insolubles en el disolvente, por lo que pasan directamente a la fase dispersa. En el segundo modelo, la transferencia del monómero se calcula mediante una ecuación de equilibrio por solubilidades. Este último caso se explica en la sección 2.3.4.

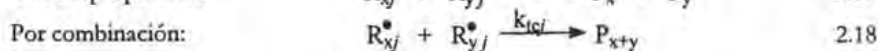
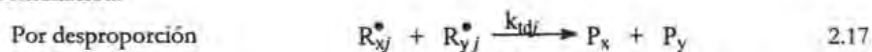
2.3.1 ECUACIONES CINÉTICAS

Hasta este momento es conveniente recordar la cinética de la reacción:

La polimerización en dispersión de MMA en CO₂ supercrítico se lleva a cabo mediante un mecanismo de reacción por radicales libres en dos fases, y se puede describir en términos de las siguientes reacciones elementales³:



Terminación:



En este esquema cinético, los símbolos I y M indican moléculas de iniciador y monómero, respectivamente. El símbolo R_{ij}^* indica los radicales primarios formados por la descomposición del iniciador que reaccionan con una molécula de monómero, mientras que R_{xi}^* y P_{xi} expresan las cadenas de polímero vivo y muerto, respectivamente, con grado de polimerización x .

Los símbolos k_d , k_i , k_p , k_{fm} , k_{td} , k_{tc} , se refieren las constantes cinéticas de descomposición del iniciador, propagación, transferencia de cadena al monómero y terminación por desproporción y combinación respectivamente, y cuyos valores se encuentran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Parámetros cinéticos^a.

<i>Coficiente</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
f_1	0.83	Adimensional
k_{d1}	4.062×10^{-4}	min^{-1}
k_{p1}	4.068×10^4	$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
k_{fm1}	2.739	$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
k_{tc1}	4.134×10^8	$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
k_{td1}	1.806×10^9	$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
f_2	0.5	Adimensional
k_{d2}	9.9×10^{-4}	min^{-1}
k_{p2}	4.98×10^4	$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
k_{fm2}	2.739	$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
k_{tc2}	3.68×10^8	$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
k_{td2}	1.16×10^9	$\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$

Es importante aclarar que todas las reacciones elementales pueden llevarse a cabo tanto en la fase continua ($j = 1$), como en la fase dispersa ($j = 2$), por lo que el subíndice j indica en que fase se encuentra la especie.

2.3.2. EFECTOS DIFUSIVOS

Las simulaciones se realizaron considerando efectos difusivos solamente en la fase dispersa, ya que se observó que la concentración de radicales con un tamaño entre 15 y 39 unidades monoméricas se encuentra en el orden de 10^9 , concentración tan baja que puede considerarse sin problemas de difusión.

Para calcular efectos difusivos, se consideró la teoría de volumen libre. Dado que la concentración de polímero dentro de las partículas es alta durante toda la reacción (la fracción peso se encuentra alrededor de 0.8)⁸, se debe tomar en cuenta las limitaciones en los procesos cinéticos. En la implementación de éste modelo, se utilizó el modelo cinético desarrollado por Vivaldo-Lima y Hamielec⁴². Este nuevo modelo ha demostrado buenas predicciones, incluso para pesos moleculares a altas conversiones. Para calcular los efectos difusivos se considera al inverso del volumen libre multiplicado por una constante "β", que es un parámetro de ajuste. Se utiliza la teoría de volumen libre de Beucher, con una modificación de la teoría de Vrentas y Duda.

Las ecuaciones 2.19 a 2.23, muestran los efectos difusivos en la fase dispersa, el coeficiente β en cada una de ellas, puede entenderse como factor de traslape de las moléculas que impide su movimiento, y Vf_2 es el volumen libre, que basado en la teoría de Vrentas y Duda, se calcula con la ecuación 2.24.

$$kp_2 = kp_{2,0} * \exp\left(-\beta_p * \left(\frac{1}{Vf_2}\right)\right) \quad 2.19$$

$$ktc_2 = ktc_{2,0} * \exp\left(-\beta_{tc} * \left(\frac{1}{Vf_2}\right)\right) \quad 2.20$$

$$ktd_2 = ktd_{2,0} * \exp\left(-\beta_{kf} * \left(\frac{1}{Vf_2}\right)\right) \quad 2.21$$

$$f_2 = f_{2,0} * \exp\left(-\beta_{kf} * \left(\frac{1}{Vf_2}\right)\right) \quad 2.22$$

$$kd_2 = kd_{2,0} * \exp\left(-\beta_d * \left(\frac{1}{Vf_2}\right)\right) \quad 2.23$$

$$Vf_2 = 0.025 + A_m * (T - T_{gm}) * \left(\frac{Vm_1}{V_2}\right) + A_s * (T - T_{gp}) * \left(\frac{Vs_2}{V_2}\right) + A_p * (T - T_{gp}) * \left(\frac{Vp}{V_2}\right) \quad 2.24.$$

en donde A_i es el coeficiente de expansión térmica de cada componente, T_g es la temperatura de transición vítrea de cada componente, y V_i el volumen de cada componente en la fase dispersa. En la tabla 2.2 se muestran los parámetros para el cálculo de volumen libre.

Los algoritmos para el cálculo del volumen de cada componente y del volumen libre se encuentran en el Anexo 2.

Tabla. 2.2 Parámetros para el cálculo del Volumen libre.^{2,43}

Parámetro	Valor
A_m	$0.0001^\circ\text{C}^{-1}$
A_s	0.001°C^{-1}
A_p	$0.00048^\circ\text{C}^{-1}$
T_{gm}	-100°C
T_{gp}	-88.1°C
T_{sp}	115°C

2.3.3 PARTICIÓN DE LAS ESPECIES ENTRE LAS FASES

El sistema consiste en dos fases, fase continua y fase dispersa, y en ambas fases están presentes todas las especies pequeñas. Por ejemplo, en la fase continua, se encuentra el disolvente CO_2 , el iniciador, gracias a su alta solubilidad antes mencionada; y el monómero que también ha demostrado ser soluble a condiciones supercríticas en CO_2 . En la fase dispersa, la cual es una fase rica en polímero, se encuentra monómero debido a que como la mayoría de los sistemas polímero-monómero, el PMMA es soluble en MMA, por otro lado el iniciador también es soluble en el monómero, así que también se encuentra presente, el polímero de alto peso molecular no es soluble en el CO_2 supercrítico, sin embargo, es posible que una pequeña cantidad del disolvente se encuentre en la fase dispersa simplemente hinchando a las partículas de polímero, es por esta razón que los efectos difusivos en esta fase son importantes.

En el primer modelo desarrollado en PREDICI®, se utilizaron coeficientes de partición para las especies pequeñas. Las ecuaciones 2.25 a 2.28 muestra la partición de las especies pequeñas en ambas fases.

$$cpm = \frac{M_c}{M_d} \quad 2.25$$

$$cps = \frac{S_c}{S_d} \quad 2.26$$

En donde cpm y cps son los coeficientes de partición del monómero y solvente respectivamente M_c y M_d son las concentraciones del monómero en fase continua y dispersa respectivamente; y S_c y S_d son las concentraciones del CO_2 en fase continua y dispersa. La partición del iniciador se consideró como una equipartición⁸, que significa, concentraciones iguales en ambas fases.

$$I_c = I_d \quad 2.27$$

$$cpi = \frac{I_c}{I_d} \quad 2.28$$

2.3.4. DISTRIBUCIÓN DEL MONÓMERO POR EQUILIBRIO.

Otra forma de calcular la distribución del monómero es mediante una ecuación de equilibrio. En una polimerización en emulsión el equilibrio del monómero según Gilbert¹³ se puede calcular mediante la ecuación 2.29.

$$\frac{m_1}{smw} = \left(\frac{m_2}{smp} \right)^\alpha \quad 2.29$$

En donde *smw* y *smp* es la solubilidad del monómero en agua (fase continua) y solubilidad del monómero en la fase partícula de polímero (fase dispersa), y α es un exponente que se ha estimado en 0.6. Este modo de cálculo ya se encuentra integrado al sistema de bases de datos con que cuenta el simulador. Al utilizar este modulo se realizaron estimaciones de solubilidades.

Antes de describir la implementación en PREDICI®, se da una breve explicación sobre el uso de este simulador, para mas detalles acerca éste se explican en los Anexos 1 y 2.

2.4 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL SIMULADOR

El simulador comercial PREDICI® (Polyreaction Distribution by Countable System Integration) es un paquete de simulación para el tratamiento de ecuaciones cinéticas en procesos de polimerización. Básicamente, PREDICI® permite calcular distribuciones de longitud de cadena (distribuciones de peso molecular) de macromoléculas generadas en procesos de polimerización, combinado con la simulación de otros componentes de reacción y variables del reactor.

La alimentación al simulador consiste en los pasos del mecanismo de reacción además de las constantes cinéticas y los valores iniciales de todos los componentes de reacción y variables del reactor. PREDICI® integra numéricamente un sistema de ecuaciones diferenciales para un tiempo de reacción final dado. Los resultados son principalmente aproximaciones de distribuciones de longitud de cadena de polímero producido y/o los respectivos momentos y

sus valores principales, las concentraciones de las especies en reacción y balances de las variables del reactor, temperatura volumen y masa.

El paquete utiliza nuevos y sofisticados métodos numéricos, aplicando entre otros, un método de aproximación para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales discretas y un tiempo de discretización especial, el cual ha demostrado ser especialmente eficiente.

PREDICI® comprende el tratamiento de los siguientes componentes y datos de un sistema de reacción:

- Gran cantidad de pasos individuales de reacción para macromoléculas.
- Reacciones elementales para los reactantes de bajo peso molecular.
- Ecuaciones diferenciales para la descripción de las variables del reactor: temperatura, volumen y masa.
- Constantes cinéticas en la forma de Arrhenius.
- Tratamiento para un arreglo de reactores.
- Tratamiento para copolimerización
- Estimación de parámetros.
- Creación de librerías que contienen procedimientos, ecuaciones algebraicas y diferenciales así como variables de salida.
- Formulaciones que modifican un proceso de polimerización.
- Datos experimentales.

Los modelos de reacción se pueden construir arbitrariamente utilizando herramientas implementadas en el paquete. La interfase entre el usuario y PREDICI® se da mediante la introducción de archivos, en los cuales todos los datos necesarios se introducen utilizando una sintaxis especial. Mas detalles acerca de la alimentación de datos, ejecución de la simulación y obtención de resultados se presenta en el Anexo 1.

2.5 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO EN EL SIMULADOR

Para desarrollar un modelo en el simulador PREDICI®, es necesario conocer cierta información del proceso de polimerización que se quiere simular, como mecanismo de reacción, información sobre parámetros cinéticos y condiciones de reacción. En cuanto a las condiciones de reacción, éstas son fijadas por el usuario, mientras que los parámetros cinéticos deben ser conocidos a las condiciones de operación, de otro modo podrán ser estimados por el simulador utilizando la opción de estimación de parámetros. Si se cuenta con información experimental, ésta servirá para validar el modelo propuesto, y cuando el modelo ha sido validado y se demuestra que los resultados obtenidos se acercan en gran medida a los experimentales, entonces se puede usar el modelo con fines predictivos, de diseño y optimización.

Los parámetros cinéticos de la reacción así como la eficiencia del iniciador que se utilizaron para desarrollar este modelo se tomaron de la literatura y se muestran en la tabla 2.1, mientras que las condiciones de operación iniciales se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones de reacción^a.

<i>Componente</i>	<i>Valor</i>	<i>Concentración</i>
MMA	30 g	0.5172 mol/L
CO ₂	320 g	12.5391 mol/L
AIBN	0.33 g	3.4693 x 10 ⁻³ mol/L
Presión inicial	140 bar	
Temperatura	65°C	
Volumen del reactor	0.58 L	

Las condiciones anteriores son alimentadas al simulador. Cabe aclarar que en PREDICI®, es necesario plantear cada reacción en cada fase, por ejemplo, una reacción de iniciación para la fase continua y una reacción de iniciación para la fase dispersa. Sin embargo,

para nombrar a cada una de las especies, es necesario hacer la diferencia entre una especie que se encuentre en cada fase, para el caso del iniciador, por ejemplo, se nombra como "I" a la concentración del iniciador en la fase dispersa, y como "IM", a la concentración de iniciador en la fase continua. Dado que al inicio de la reacción se forma una sola fase homogénea, las concentraciones de todos los componentes en la fase dispersa son cero, sin embargo por razones de cálculo el volumen de la fase dispersa debe ser diferente de cero, por lo que para inicializar esta fase se introduce una especie inerte que se nombró como "seed", con una concentración muy pequeña. En la tabla 2.4 se muestra la nomenclatura utilizada para diferenciar cada especie. Del mismo modo, es necesario nombrar a cada una de las fases. En este caso el simulador de manera predeterminada nombra como "main" a la fase inicial, que en este caso es la fase continua, ya que en ésta es donde se inicia la reacción. Por lo tanto es necesario nombrar a la segunda fase, en este caso ésta se nombra como "poly".

Tabla 2.4. Nomenclatura de las especies

Símbolo	Especie	Fase
IM	Iniciador	Continua
IM*	Radical libre	Continua
moM	Monómero	Continua
CO2M	Solvente	Continua
RM*	Radical oligomérico	Continua
I	Iniciador	Dispersa
mo	Monómero	Dispersa
R*	Polímero vivo	Dispersa
P	Polímero muerto	Dispersa
CO2	Solvente	Dispersa
Seed	Semilla	Dispersa

2.5.1 "PASOS DE REACCIÓN" PARA EXPRESAR ECUACIONES CINÉTICAS

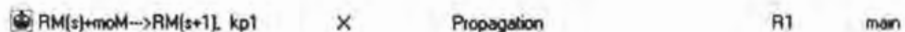
Dentro del banco de datos que PREDICI® posee, se encuentra una gran cantidad "pasos de reacción", las cuales representan ecuaciones cinéticas que van desde reacciones elementales de una o más especies, hasta reacciones tan complejas como reacciones entre especies poliméricas

Cada modelo de reacción permite especificar un sistema de ecuaciones diferenciales de los reactantes que participan en cada reacción. La descripción de cada etapa de reacción, de acuerdo al modelo de reacción se describe a continuación.

Al inicio de la reacción se tiene una mezcla de solvente, monómero e iniciador, todos formando una mezcla homogénea, ya que tanto el monómero como el iniciador son solubles en el solvente. El iniciador se descompone térmicamente para formar dos radicales libres, los radicales provenientes del iniciador reaccionan con una molécula de monómero para formar un radical inicial de tamaño 1.



Dichos radicales se propagan mediante la adición de más moléculas de monómero, con una constante cinética de propagación kp_1 ,



2.5.2 TRANSFERENCIA DE RADICALES OLIGOMÉRICOS

Los radicales oligoméricos se propagan, pero cuando éstos alcanzan un tamaño crítico, precipitan formando una nueva fase, a la cual se le identifica como "poly". Ese tamaño crítico de cadena es un parámetro que puede ser definido por el usuario y como parte del desarrollo de este trabajo se tomó como otro un parámetro a estimar utilizando el archivo "critical_chain_lenht.dat".



Este paso de reacción “k(s)-Termination” permite llevar a cabo esta transferencia de radicales oligoméricos con un tamaño de cadena especificado por el usuario mediante la ayuda del archivo que restringe el tamaño de tales radicales. Cabe aclarar que cuando se utiliza este paso de reacción es necesario realizar la simulación en el modo “Distribution”.

De acuerdo con algunas investigaciones, el PMMA con peso molecular de 93 300, es totalmente insoluble en CO₂ puro, a una temperatura de 225°C y una presión de 2550 bar¹¹, debido a efectos de cosolencia por presencia del monómero, 5 % en peso de este polímero se puede solubilizar a una presión de 1000 bar¹⁰ y a 65°C en presencia de 30% en peso de monómero. Finalmente, se ha reportado una completa insolubilidad⁷ de oligómeros constituidos con 30 unidades de monómero a una presión de 200 bar y a una temperatura de 35°C. Lo anterior justifica la suposición de que las cadenas de polímero son completamente insolubles en la fase continua cuando se tienen condiciones de operación menores a 400 bar⁸. Por otro lado Kumar, et al⁴ obtuvieron mediciones de solubilidad de oligómeros de Poliestireno a una presión de 250 bar y una temperatura de 60°C y sus datos indican una solubilización significativa de cadenas con 10 unidades monoméricas en CO₂ supercrítico puro; sin embargo, se espera que el PMMA sea más soluble que el Poliestireno en CO₂ supercrítico además de que el monómero actúa como cosolvente, por lo que el tamaño crítico de estas cadenas podría encontrarse entre 10 y 30 unidades monoméricas.

En este paso de reacción, también está involucrado un coeficiente de transferencia “transfer”, O’Neill et al⁷ calcularon el flux de MMA hacia la fase de partículas la cual puede ser comparada con la rapidez de conversión cuando la propagación empieza a tener problemas de difusión. A 300 psia, la rapidez de consumo de monómero fue calculada en 10⁻⁵ mol/s por mililitro de látex. Para esta estimación, supusieron que el 50% del volumen de la partícula es polímero y el resto por MMA y CO₂, y que la polimerización se lleva a cabo exclusivamente en las partículas. El coeficiente de difusión del monómero en las partículas (que contienen CO₂ disuelto) lo estimaron en 10⁻⁶ cm²/s por una extrapolación de datos experimentales. Como condición límite para el flux, se supuso que el gradiente de concentración del MMA de ~10% en peso en la superficie de la partícula y cero en el centro en la partícula de un tamaño de 2µm. como resultado se estimó un flux de ~10⁻¹² mol/s por partícula. Dado que se tienen una



cantidad de partículas del orden de 10^{10} partículas por mililitro de látex, el producto del flux por partícula y el número de partículas indica que el flux total de MMA es de 10^{-2} mol/s por mililitro de látex. Este valor es aproximadamente cuatro órdenes de magnitud mayor que la rapidez de consumo. Por lo tanto, el valor del coeficiente “transfer” dentro del paso de reacción “k(s)-Termination” es otro parámetro a estimar.

2.5.3. TRANSFERENCIA DE ESPECIES PEQUEÑAS

Debido a que el monómero es soluble en la fase dispersa, la cual está constituida principalmente por polímero, se genera una transferencia de monómero hacia esta fase, la cual se modela mediante el paso de intercambio de fase “PhaseExchange”, en donde el monómero de la fase continua, “moM”, migra hacia la fase dispersa, “mo”. Esta transferencia de fase se calcula, en este caso, mediante un coeficiente de partición, que se define dentro del archivo de función “transferimono.fun”. La programación de todos los archivos de funciones como éste, así como los utilizados en las librerías, se detalla en el Anexo 2.

 moM<->mo. transferimono.fun X PhaseExchange transferimono.fun R1 poly

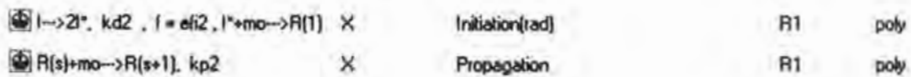
Al haber transferencia de monómero desde la fase continua hacia la fase dispersa, se presenta una transferencia de masa, tanto del iniciador como del solvente, ya que el iniciador es soluble en compuestos orgánicos¹⁸. A pesar de que el polímero no es soluble en CO_2 supercrítico, éste presenta una transferencia hacia la fase dispersa con el fin de mantener hinchadas a las partículas con solvente⁴¹.

 $\text{CO}_2\text{m}<->\text{CO}_2$. transferco2.fun X PhaseExchange transferco2.fun R1 poly
 IM<->I. transferi.fun X PhaseExchange transferi.fun R1 poly

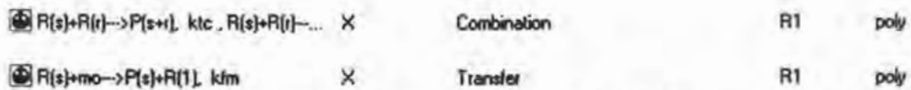
Al igual que en el caso del monómero, el CO_2 y el iniciador se transfieren por medio de coeficientes de partición, que se calculan en los archivos de funciones correspondientes.

2.5.4 INICIO DE LA SEGUNDA FASE

Una vez iniciada la fase dispersa, se encuentran presentes todos los elementos necesarios para continuar con el proceso de polimerización, (iniciador, monómero, solvente y radicales activados), por lo que se dan reacciones de iniciación y de propagación de los radicales que lograron precipitar de la fase continua.



Las reacciones de terminación por combinación y desproporción se identifican con el paso de reacción "Combination", y se lleva a cabo en la fase dispersa. En este caso no se tomaron en cuenta reacciones de terminación en la fase continua, ya que la baja concentración de radicales y alta concentración de solvente genera una baja probabilidad de que dos radicales se encuentren y terminen, o que se dé una reacción de transferencia de cadena al monómero, identificada por el paso de reacción "Transfer"; por lo tanto, estas dos reacciones solo se tomaron en cuenta en la fase dispersa.



En la figura 2.7 se muestra la ventana con el modelo completo que se presenta en el simulador.

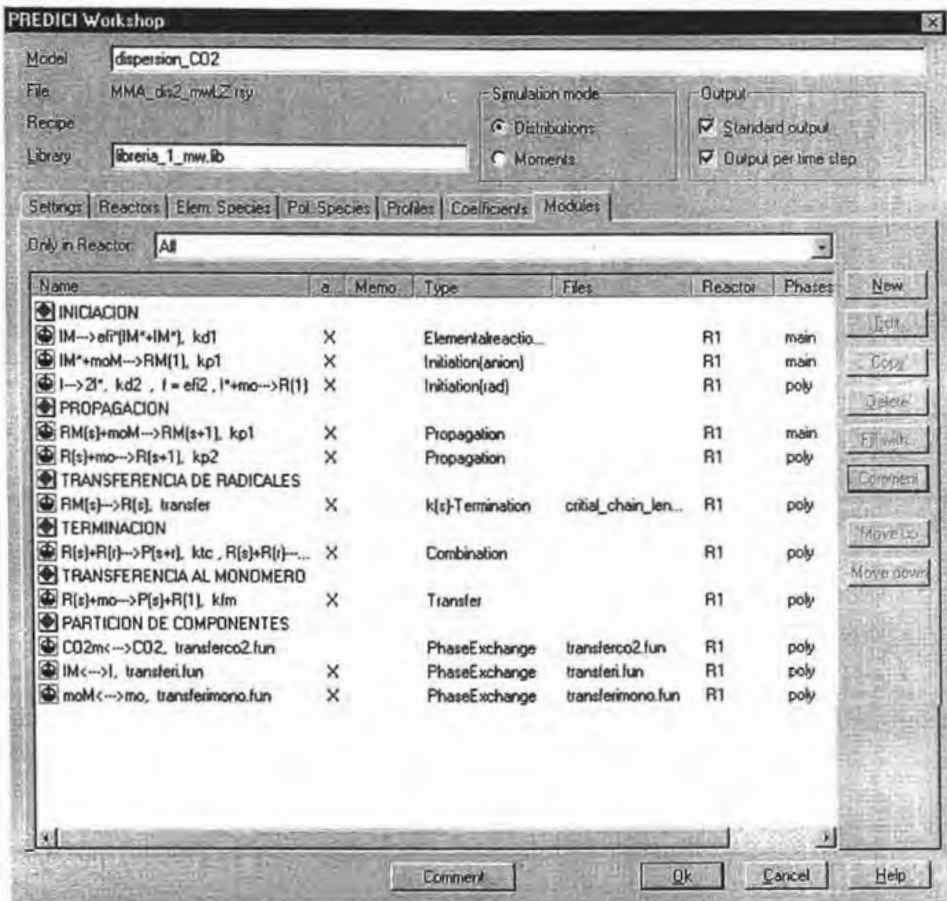


Figura 2.7. Ventana que muestra los pasos de reacción del modelo.

2.5.5. CONSIDERACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL MONÓMERO CON ECUACIÓN DE EQUILIBRIO.

Dado que no se cuenta con información acerca de la solubilidad de cada uno de los componentes en este sistema, PREDICI® cuenta con un modelo de reacción en donde están involucradas las solubilidades de los componentes. En este caso, una vez que se obtuvieron resultados a partir del modelo anterior, se utilizó el modelo de reacción de “Equilibrium”, con

el fin de tener estimados de los valores de la solubilidad del monómero en la fase continua (rica en CO₂ supercrítico) y en la fase dispersa (rica en polímero).

EQUILIBRIO DEL MONOMERO
 $moM/solu=(mo/solu_p)^a \cdot transfer$ X Equilibrium R1 poly

En donde “solu” es la solubilidad del monómero en el solvente, y “solu_p” es la solubilidad del monómero en el polímero. Cabe aclarar que cuando está activado el modelo de reacción de “Equilibrium”, el modelo de reacción “Precipitation” está desactivado. Este modelo de reacción se ha estudiado anteriormente en sistemas en emulsión y puede encontrarse en muchas referencias bibliográficas²³. Principalmente este modelo de reacción describe una relación algebraica entre la concentración del monómero en la fase continua y en la fase dispersa. Sin embargo, esta ecuación en PREDICI® se encuentra implementada como otra ecuación diferencial por lo que es necesario conocer los coeficientes de velocidad de intercambio entre las fases, que en este caso se identifica como “transfer”.

De acuerdo con investigaciones anteriores se estima que durante la etapa de polimerización, la rapidez de transferencia de masa del monómero y CO₂ de la fase continua a la fase dispersa es muy rápida, lo que genera que ésta última siempre se mantenga saturada de monómero y solvente³. Por lo anterior este es otro de los parámetros a estimar.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos con los modelos implementados en el simulador PREDICI® se muestran en forma gráfica en este capítulo, comparando contra datos experimentales de literatura, tales como Pesos Moleculares y conversiones de monómero^{3,8,22,27}; adicionalmente a éstos, también se comparan los resultados de las simulaciones con otros modelos matemáticos^{3,8}.

El uso de simuladores representa una gran ventaja frente a métodos convencionales, ya que evita desarrollar programas destinados a la resolución de un sistema de ecuaciones diferenciales que suelen conllevar dificultades. Por otro lado, la desventaja del simulador es que no se tiene acceso al método de cálculo de manera directa, por lo que su uso se ve restringido a la base de datos que posea el simulador y a la medida en que puedan ser modificados.

3.1 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA.

El análisis de sensibilidad paramétrica consiste en realizar pruebas con el modelo ya implementado en el simulador variando los valores de los parámetros cinéticos, afin de tener información del efecto que causan en los resultados de la polimerización, por ejemplo, la rapidez de polimerización y el peso molecular. Este procedimiento es básicamente cualitativo, ya que solamente se observan las tendencias que deben ser parecidas a las experimentales.

3.1.1 CONSTANTES CINÉTICAS

Dado que la fase dispersa está formada principalmente por polímero y monómero, es importante considerar efectos difusivos en esta fase. Para calcular los efectos difusivos se utilizó el modelo cinético desarrollado por Vivaldo-Lima⁴³. Este nuevo modelo ha demostrado buenas predicciones, incluso para pesos moleculares a altas conversiones. Para calcular los

efectos difusivos se considera al inverso de la fracción de volumen libre multiplicado por el parámetro “ β ”, que es un factor de traslape, de acuerdo con las ecuaciones 2.19 a 2.23. La fracción de volumen libre con respecto a la conversión se puede ver en la figura 3.1, observando que mantiene casi constante (en un rango de 0.080 a 0.085), mientras que en las figuras 3.2 a 3.4 se muestra la variación de las constantes de propagación y terminación por efecto de variar los parámetros β_p y β_t .

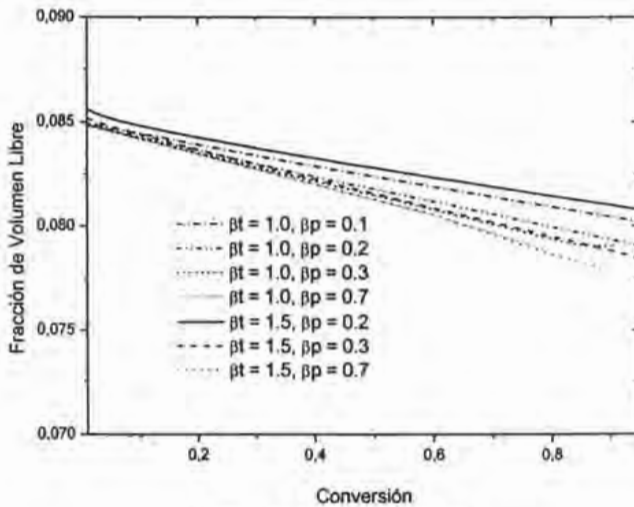


Figura 3.1 Fracción de volumen libre

Es de esperar que la fracción de volumen libre disminuya a medida que avanza la reacción. En la figura 3.1 se muestra los resultados de la disminución de volumen libre por efecto de variar los parámetros cinéticos, aunque el valor del volumen libre disminuye, esta disminución va de aproximadamente 0.085 a 0.075, lo cual representa un cambio de aproximadamente el 12%. Se observa que al aumentar el valor de los parámetros β_t y β_p , la fracción de volumen libre es menor, aunque esta disminución es casi despreciable, además de que las curvas de disminución tienen la misma tendencia.

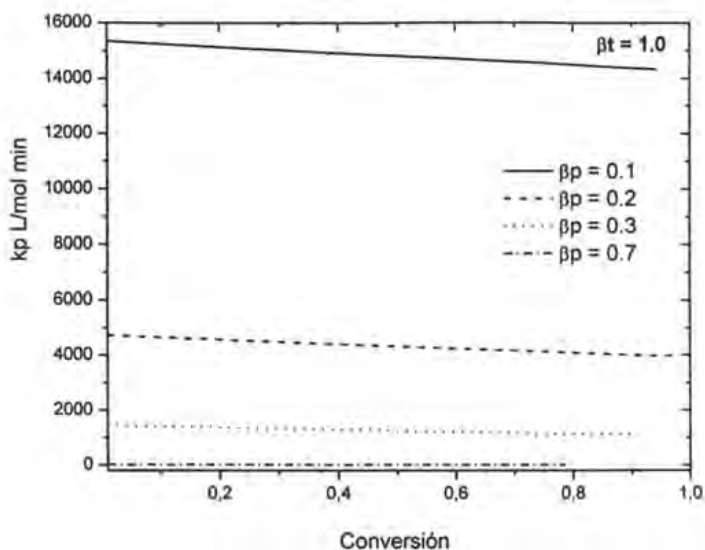


Figura 3.2. Efecto de la variación de β_p en la constante de propagación.

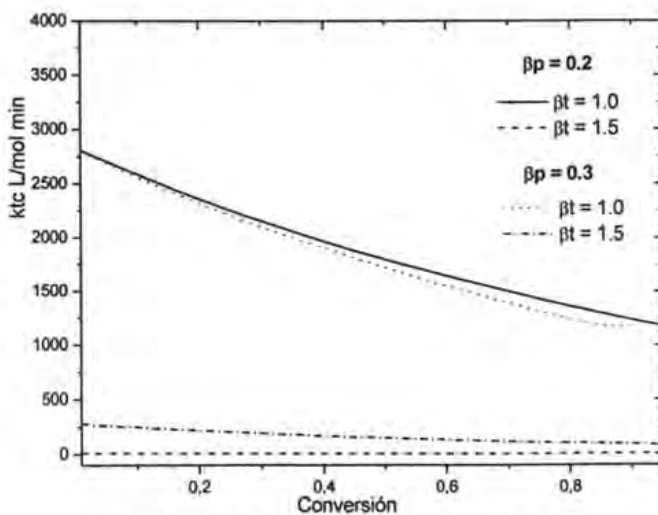


Figura 3.3. Efecto de la variación de β_t en la constante de terminación por combinación

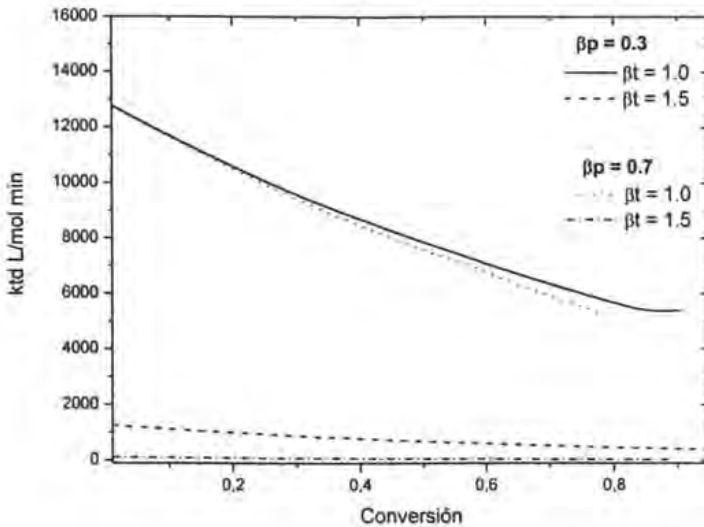


Figura 3.4. Efecto de la variación de βt en la constante de terminación por desproporción

En la figura 3.2 se observa cómo se ve afectada la constante de propagación por efecto de variar el parámetro β_p , se observa que al aumentar este parámetro la constante de propagación disminuye, con la ecuación 2.19 se explica este comportamiento, ya que al ser más negativo el término dentro del exponente el valor de k_p disminuye. Caso similar sucede con las constantes de terminación, las cuales se observan en las figuras 3.3 y 3.4.

Los parámetros cinéticos afectan a la rapidez de polimerización de acuerdo a la ecuación 3.1, la disminución de la constante de propagación causa una disminución en la rapidez de propagación por lo que la reacción sea más lenta, por otro lado la disminución de las constantes de terminación acelera la reacción.

$$R_p = k_p * \left(\frac{k * k_d}{k_t} \right)^{1/2} * [I] * [M] \quad 3.1$$

En las figuras 3.5 a 3.7, se observa la conversión del monómero por efecto de la variación de las constantes cinéticas, en donde al aumentar el valor de β_p , la rapidez de polimerización disminuye lo cual genera que la conversión sea baja; mientras que al aumentar el valor de β , la rapidez de polimerización aumenta, ya que con esto se disminuye la constante de terminación.

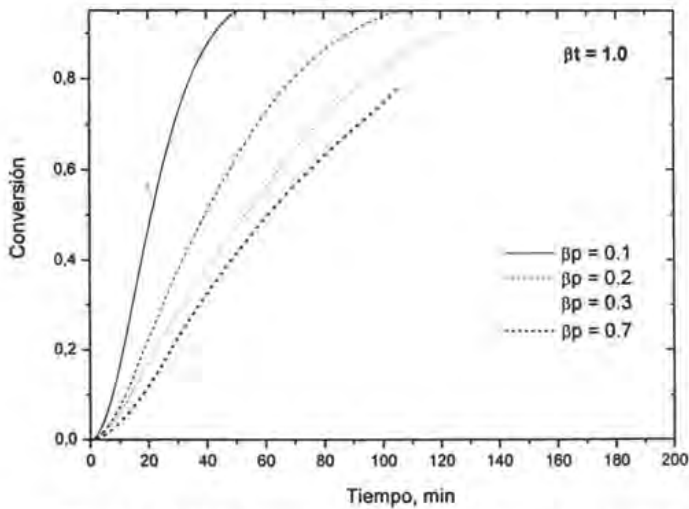


Figura 3.5. Conversión de monómero con variación en la constante de propagación.

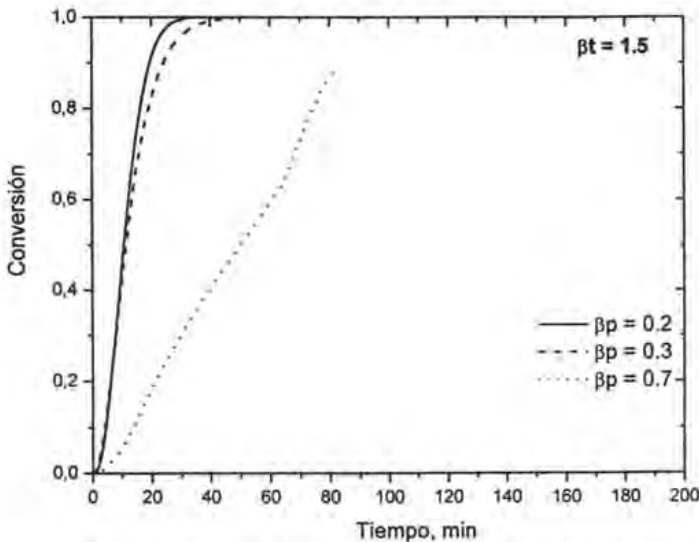


Figura 3.6. Conversión de monómero con variación en la constante de propagación.

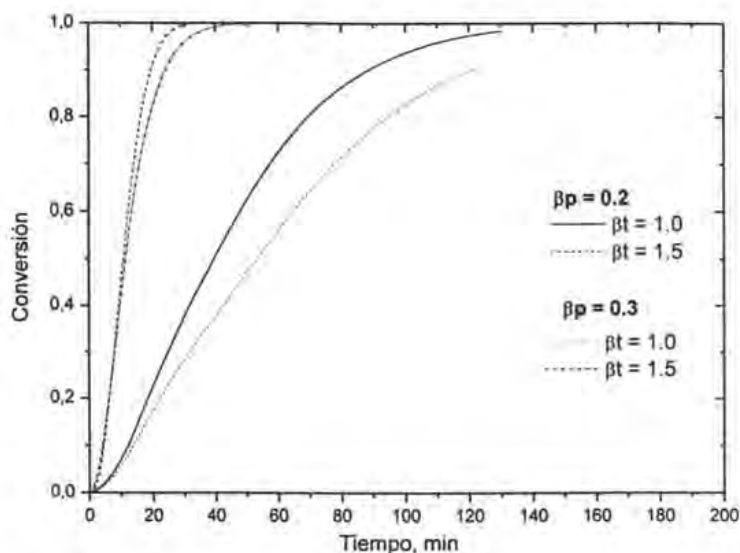


Figura 3.7. Conversión de monómero con variación en las constantes de propagación y terminación

El peso molecular se encuentra en las figura 3.8 a 3.10, en donde la variación es debida al cambio de los parámetros β_i y β_p . Se observa que el peso molecular aumenta al aumentar el valor de β_t , dado que la rapidez de polimerización aumenta y la rapidez de terminación disminuye; mientras que al aumentar el valor de β_p la rapidez de polimerización disminuye, y por lo tanto el peso molecular disminuye. Lo anterior se verifica matemáticamente por la expresión de la ecuación 3.2, en donde cuando disminuye la rapidez de polimerización aumenta el peso molecular.

$$Mn, Mw \approx \frac{R_p}{R_t + R_{tr}} \quad 3.2$$

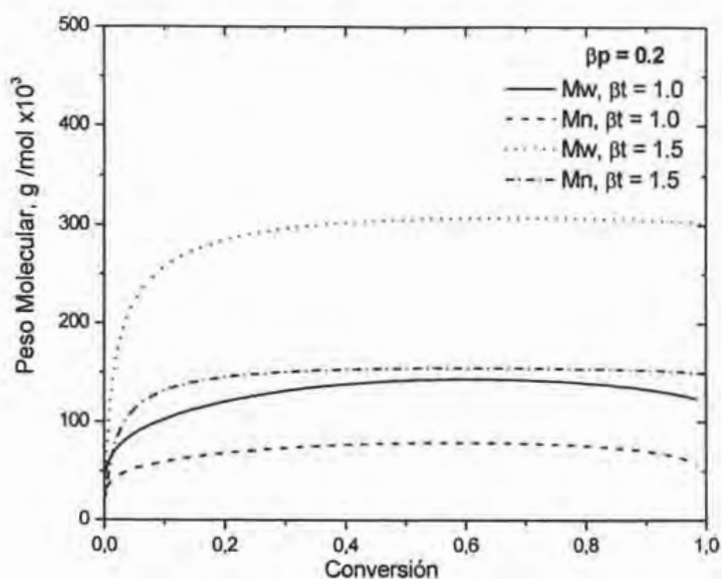


Figura 3.8. Efecto de la variación de βt en el Peso Molecular.

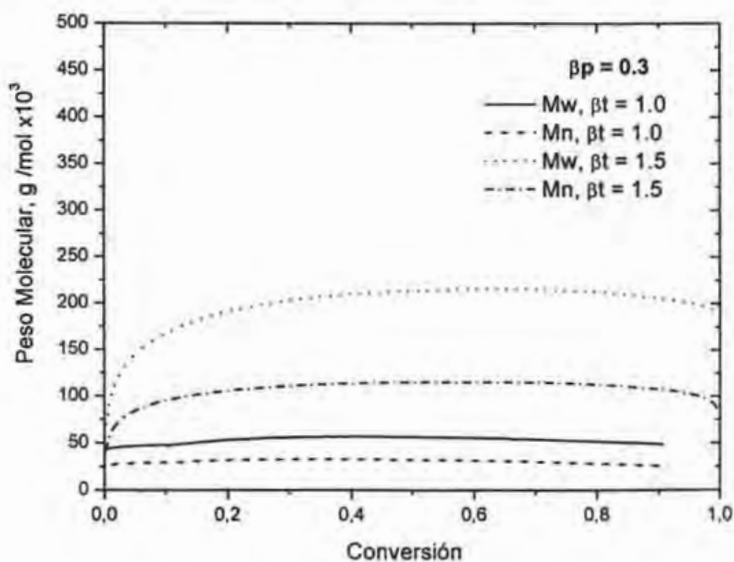


Figura 3.9. Efecto de la variación de βt en el Peso Molecular

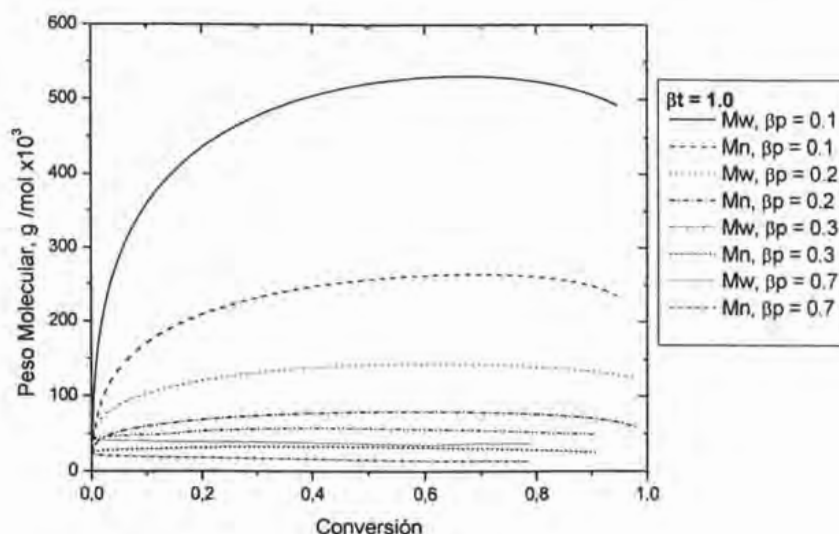


Figura 3.10. Efecto de la variación de β y β_p en el Peso Molecular

De acuerdo a los resultados anteriores se seleccionaron los valores de β , y β_p , para los cuales se obtuvieron mejores aproximaciones, los cuales fueron 1.0 y 0.2 respectivamente.

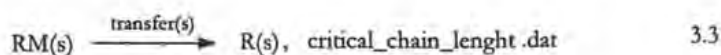
3.1.2 PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA.

Como se mencionó en la sección 2.3, las simulaciones que se llevaron a cabo fueron desarrollando un modelo en donde se consideran coeficientes de partición para las especies pequeñas y otro en donde se utiliza la ecuación de equilibrio de Gilbert¹³ para la distribución del monómero.

Ya que hasta el momento no se tienen datos experimentales de la transferencia de monómero, iniciador y solvente entre la fase continua y la fase dispersa, se utilizaron los valores de los coeficientes de partición estimados por Morbidelli⁸ para el monómero y el solvente.

En cuanto a la transferencia de radicales oligoméricos que son transferidos desde la fase continua a la fase dispersa, los parámetros que rigen la transferencia son el tamaño de cadena y una constante de transferencia llamada "transfer". En el paso de reacción que rige la transferencia de la especie RM de tamaño "s" que se encuentra en la fase continua, se transfiere a la fase dispersa, especie a la cual se le nombró R del mismo tamaño "s". Mediante el archivo de datos "critical_chain_lenght.dat", se especificó el tamaño máximo que puede tener RM para pasar a la fase dispersa llamándose R. De acuerdo con una investigación realizada por O'Neill et al⁷, en donde calcularon el flux de MMA hacia la fase de partículas la cual puede ser comparada con la rapidez de conversión cuando la propagación empieza a tener problemas de difusión, a 300 psia, la rapidez de consumo de monómero fue calculada en 10^6 mol/s por mililitro de látex. Para esta estimación, supusieron que el 50% del volumen de la partícula es polímero y el resto del volumen es MMA y CO₂, y que la polimerización se lleva a cabo exclusivamente en las partículas. El coeficiente de difusión del monómero en las partículas (que contienen CO₂ disuelto) lo estimaron en 10^6 cm²/s por una extrapolación de datos experimentales. Como condición límite para el flux, se supuso que el gradiente de concentración del MMA es aproximadamente 10% en peso en la superficie de la partícula y cero en el centro en la partícula, cuyo tamaño es 2 μm. como resultado se estimó un flux de $\sim 10^{12}$ mol/s por partícula. Dado que se tiene una cantidad de partículas del orden de 10^{10} partículas por mililitro de látex, el producto del flux por partícula y el número de partículas indica que el flux total de MMA es de 10^2 mol/s por mililitro de látex, cuyo valor en las unidades que se utilizan en este trabajo es aproximadamente 1×10^2 mol/min L. de látex.

La transferencia de radicales oligoméricos desde la fase continua se modeló con el paso de reacción "k(s)-Termination", el cual se muestra en la ecuación 3.3, que cuantifica el cambio de especies con respecto a una fase.



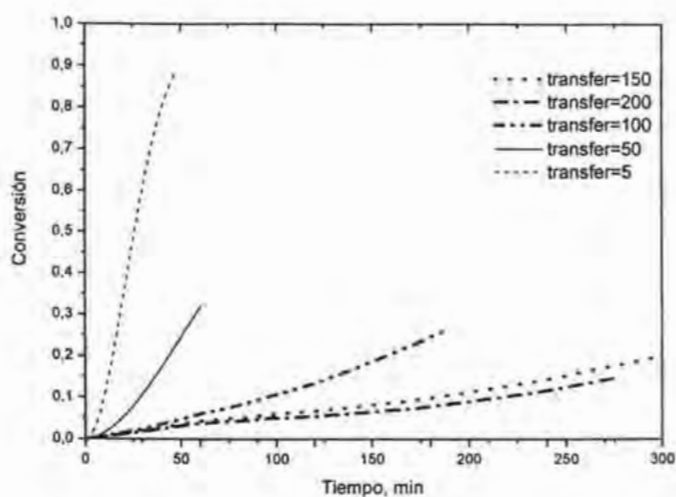
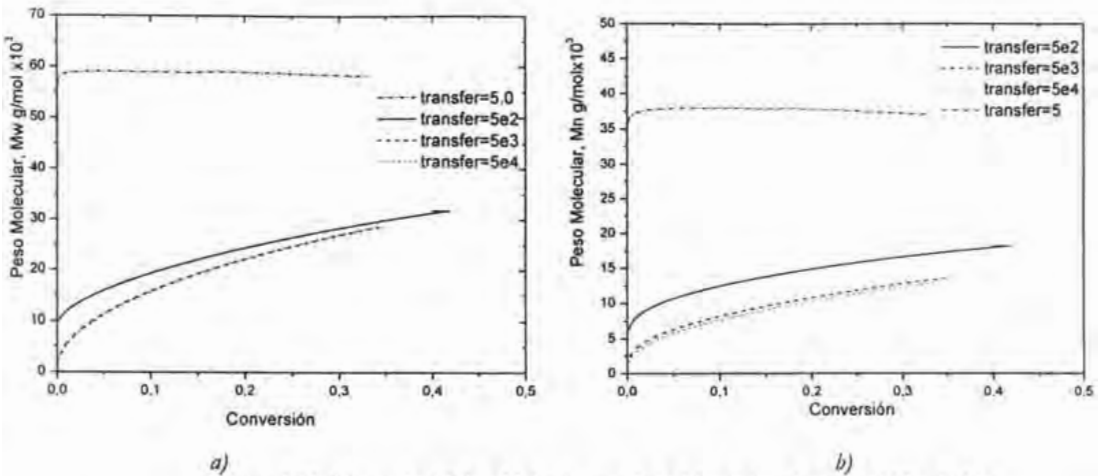


Figura 3.11. Variación en la conversión por efecto del coeficiente transfer.

En la figura 3.11 se presenta la variación de la conversión del monómero cuando cambia el valor del coeficiente de transferencia de las radicales oligoméricos, en la cual se observa que afecta directamente a la rapidez de polimerización, la cual aumenta a medida que transfer disminuye. El coeficiente transfer se varió desde un valor 5 hasta 200 mol /L min. A pesar de que se realizaron simulaciones con valores mayores y menor a este intervalo los resultados con un valor de transfer mayor a 200 muestran valores muy bajos de conversión, mientras que valores muy pequeños de (<1.0), muestran un gran aumento en la rapidez de polimerización. Cabe destacar que las simulaciones realizadas de este modelo requieren una gran capacidad de cómputo y que dependiendo de los valores alimentados al simulador, se presentaban problemas de cálculo, por lo que algunas gráficas se muestran tal como se obtuvieron los resultados des simulador.

El valor de transfer no tiene un efecto muy marcado, cuando es mayor a 50 mol /L min, pero sí cuando este valor es de 5 mol/L min, como se observa en la figura 3.12



a) b)
 Figura 3.12. Variación del Peso Molecular por efecto del coeficiente transfer. a) M_w , b) M_n

Con respecto al tamaño de la cadena que se transfiere desde la fase continua a la dispersa, en una investigación realizada por Kumar et al⁴, calcularon la solubilidad de oligómeros de estireno en fluidos supercríticos de tamaño entre 3 y 40 unidades monoméricas, y observaron que a 250 bar y 60°C las cadenas con un tamaño de 10 unidades monoméricas tuvieron una solubilización significativa. En la figura 3.12 se observa la variación de tamaño de cadenas desde 15 hasta 35 unidades monoméricas, el peso molecular tanto el M_w como el M_n , con presentan un cambio significativo, pero a medida que se aumenta el tamaño en la cadena polimérica, el peso molecular disminuye, este cambio se observa a partir de una conversión del 20 %.

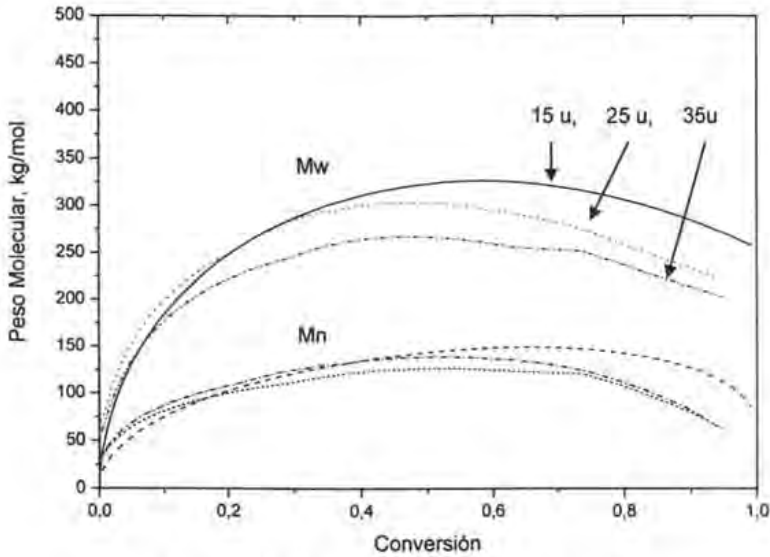
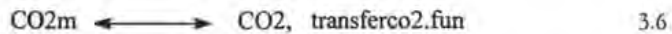
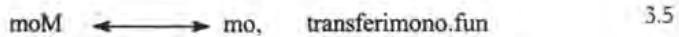
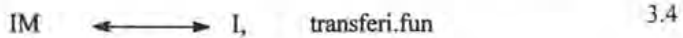


Figura 3.12. Variación en el tamaño crítico de cadena

De acuerdo a los resultados anteriores, se consideraron los siguientes valores para continuar con los cálculos: de $transfer = 5 \times 10'$, y el **tamaño de cadena = 15 unidades monoméricas**.

Para calcular el cambio de fase de las especies pequeñas, las cuales son el iniciador, el monómero y el solvente, se utilizó el paso de reacción "PhaseExchange", como se muestra en las ecuaciones 3.4 a 3.6



Este paso de reacción requiere un archivo de función que contenga los argumentos a calcular. En las ecuaciones que contienen los archivos de funciones se encuentran los

coeficientes de partición que se utilizan para calcular concentraciones de las especies en la fase dispersa, dichos archivos se encuentran en el Anexo 2.

De acuerdo con una investigación realizada por Kiparissides et al¹², en la primera etapa de la polimerización se forman radicales primarios, cuando la conversión $X_s \leq 0.1\%$, y a partir de este límite inferior de conversión, comienza la segunda etapa, en donde los radicales oligoméricos forman una segunda fase y, dado que el polímero es soluble en su monómero, se genera una transferencia del monómero desde la fase continua a la fase rica en polímero que está en la fase dispersa. Este proceso de transferencia del monómero genera una transferencia del iniciador, gracias a su solubilidad en MMA, además de que una pequeña cantidad de CO_2 supercrítico también se transfiere a la fase dispersa, manteniendo dicha fase saturada de monómero y solvente.

Los parámetros obtenidos hasta el momento se enlistan en la tabla 3.1, los cuales están asociados a la transferencia y a efectos difusivos.

Tabla 3.1. Lista de parámetros estimados.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor inicial</i>	<i>Valor estimado</i>
β_r	0	1.0
β_p	0	0.2
transfer	100	50
Tamaño crítico de cadena	35	15

Con el fin de obtener mejor resultados, se realizó un nuevo análisis paramétrico de las constantes cinéticas. Los resultados se muestran en las figura 3.13 y 3.14.

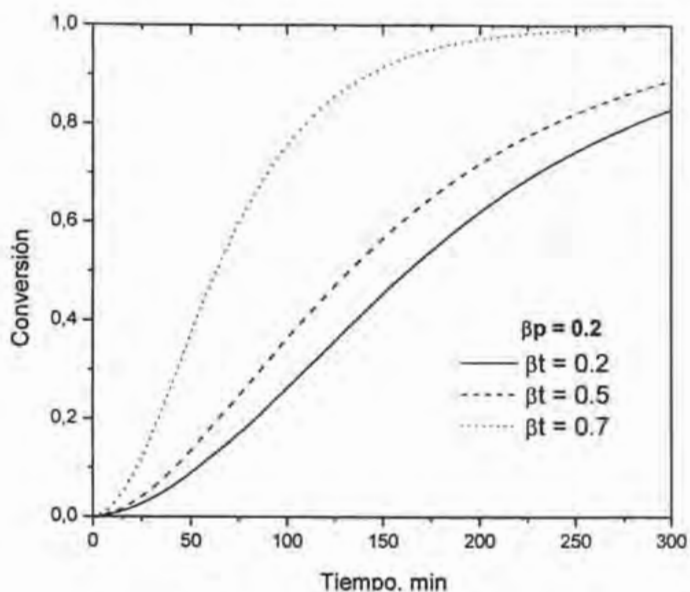


Figura 3.13 Conversión de monómero, efecto de la variación de la β_t .

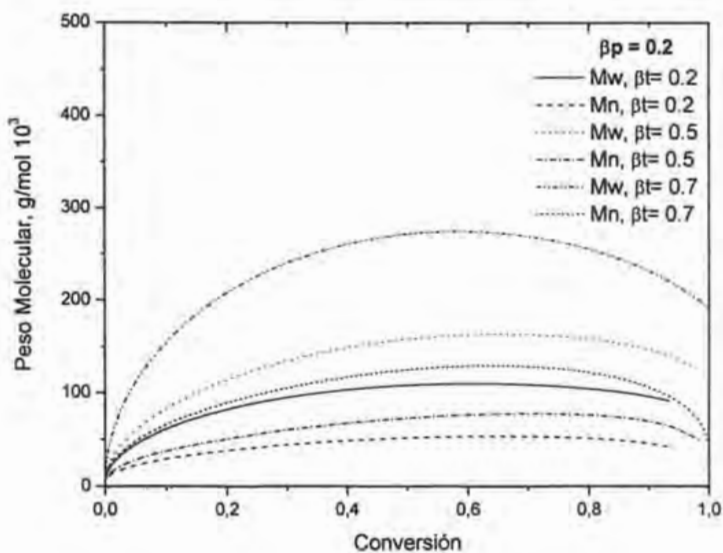


Figura 3.14. Variación del Peso Molecular por efecto de la variación de β_t

Aunque los resultados de las figuras 3.13 y 3.14 muestran tendencias similares a las figura 3.5 a 3.10, se observa que el parámetro que causó la diferencia fue el coeficiente transfer.

Para validar el modelo desarrollado en el simulador PREDICI®, se comparó con resultados experimentales y con resultados de simulaciones reportados en la literatura⁸.

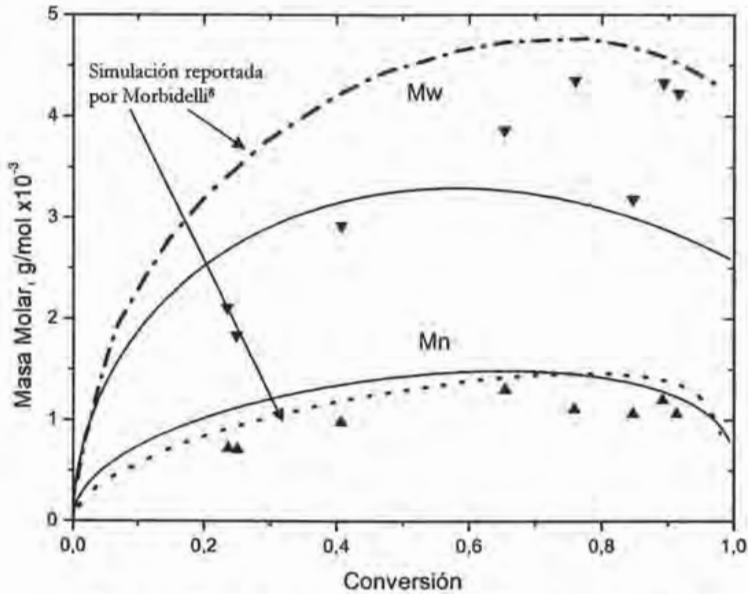


Figura 315. Comparación de la simulación en PREDICI contra datos experimentales y simulaciones reportadas, $\beta p = 0.5$, $\beta t = 0.9$

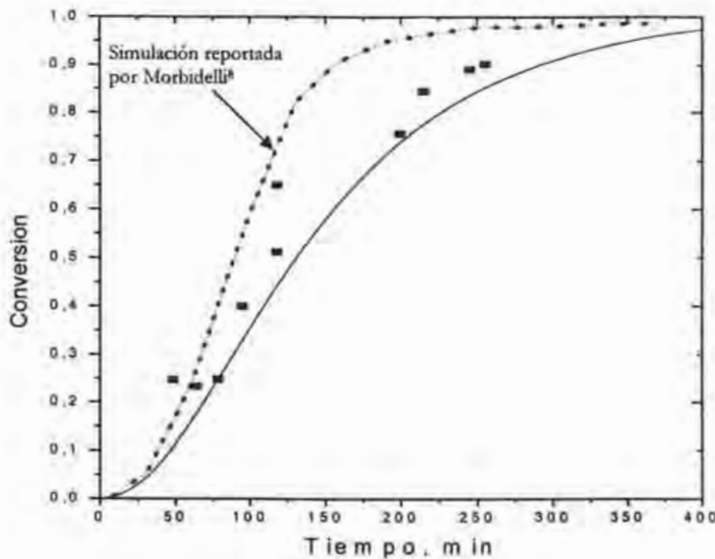


Figura 3.16. Comparación de la simulación en PREDICI contra datos experimentales y simulaciones reportadas, $\beta_p = 0.5$, $\beta_t = 0.9$

En las figura 3.15 y 3.16 se muestra una comparación de los resultados obtenidos con PRDEICI® contra resultados experimentales y una simulación reportados por Morbidelli⁸. El Peso Molecular en la figura 3.15 muestra que M_n se encuentra cercano a los resultados experimentales aunque ligeramente sobre estimados al igual que la simulación reportada en la literatura, sin embargo para el M_w , ambas simulaciones se encuentran alejadas de los resultados experimentales; mientras que la simulación de Morbidelli⁸ muestra predicciones sobre estimadas los resultados obtenidos en la simulación con PREDICI® muestran predicciones bajas para el peso molecular.

En la figura 3.17 se muestra la concentración de monómero en la fase continua y en la fase dispersa.

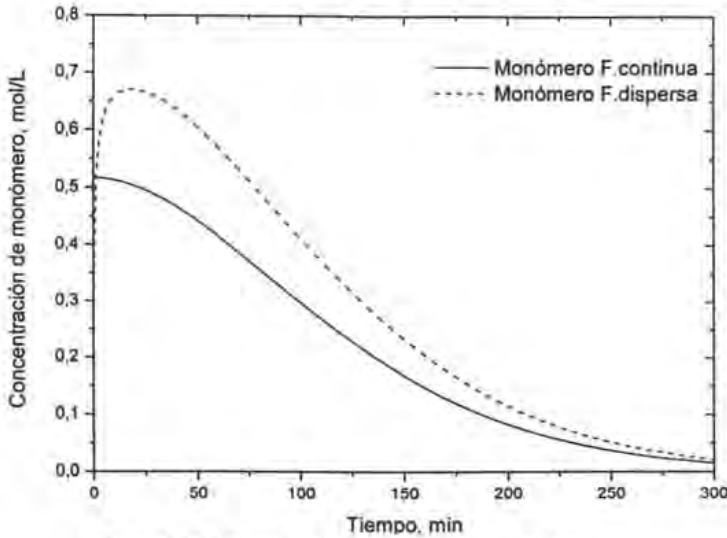


Figura 3.17. Concentración de monómero en ambas fases.

3.1.3 CÁLCULO DE LA DISTRIBUCIÓN DEL MONÓMERO CON ECUACIÓN DE EQUILIBRIO.

Para calcular propiedades de equilibrio de fases, como solubilidades y constantes de transferencia de masa del monómero entre las dos fases, se utiliza en PREDICI® un paso de reacción denominado "Phase Equilibrium". Para este efecto primero se mantuvieron constantes los coeficientes de partición tanto del solvente como del iniciador, para poder estimar a estas condiciones las propiedades del monómero.

El paso de reacción de equilibrio se muestra en la figura 3.18, la cual está basada en la ecuación de equilibrio de fases, ecuación 3.7 para polimerización en emulsión¹³.

Figura 3.18. Paso de reacción "Equilibrium"

EQUILIBRIO DEL MONOMERO				
moM/solu==[mo/solu_p]^a . transfer	X	Equilibrium	R1	poly

$$\left(\frac{moM}{solu}\right) = \left(\frac{mo}{solu_p}\right)^a \quad 3.7$$

En donde moM es la concentración de monómero en la fase continua, mo , es la concentración de monómero en la fase dispersa, $solu$, la solubilidad del monómero en el solvente y $solu_p$ es la solubilidad del monómero en la fase dispersa, el exponente a , se calculado en 0.6^{13} .

Se tomaron las siguientes consideraciones:

- Se asume que durante la etapa de polimerización, la rapidez de transferencia del monómero desde la fase continua hacia las partículas de polímero es muy rápida, por lo que ésta última se mantiene saturada d monómero a cualquier momento³. En el caso de este modelo la variable es "transfer2".
- Para la transferencia de CO_2 e iniciador se utilizaron los pasos de reacción "PhaseExchange" utilizando coeficientes de partición⁸.

La ecuación 3.7 se utiliza en el caso de polimerización en emulsión, para utilizarla en la polimerización en emulsión se supuso al exponente $a = 1.0$, de manera que la relación de las concentraciones del monómero en ambas fases fuera igual a la relación de sus solubilidades, de la forma de la ecuación 3.8.

$$\frac{moM}{mo} = \frac{solu}{solu_p} = S \quad 3.8$$

Hasta el momento no se cuenta con datos experimentales sobre solubilidad del MMA en CO_2 supercrítico en un reacción de polimerización en dispersión, pero se conocen los parámetros de solubilidad, los cuales se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de solubilidad^{8,15}

Componente	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	δ (MPa) ^{1/2}
MMA	8.802	18.0
PMMA	9.0954	18.6
CO ₂	5.5 - 6	11.24 -12.3

Tomando en cuenta que al inicio de la reacción, la mezcla de monómero, solvente e iniciador se encuentran en una sola fase a cualquier presión, se asume que la cantidad de monómero disuelta en el CO_2 es totalmente soluble, concentraciones altas de monómero se han disuelto en CO_2 supercrítico⁴⁵ aproximadamente 3 mol/L.

Utilizando la ecuación 3.8 y las concentraciones obtenidas en la figura 3.18, se obtiene una relación de solubilidades de 0.7, al cual se le llamó S lo que significa que:

$$\text{solu} = S * \text{solu}_p \quad 3.9$$

La concentración de saturación de monómero en las partículas de polímero en la caso de polimerización en emulsión se ha calculado como 6.6 mol/L¹³ ("solu_p"), este valor se tomó como la máxima cantidad de monómero que se puede encontrar en la fase dispersa.

Con los valores para las solubilidades se realizó un análisis de sensibilidad para el parámetro transfer2. Los resultados se muestran en la figura 3.19.

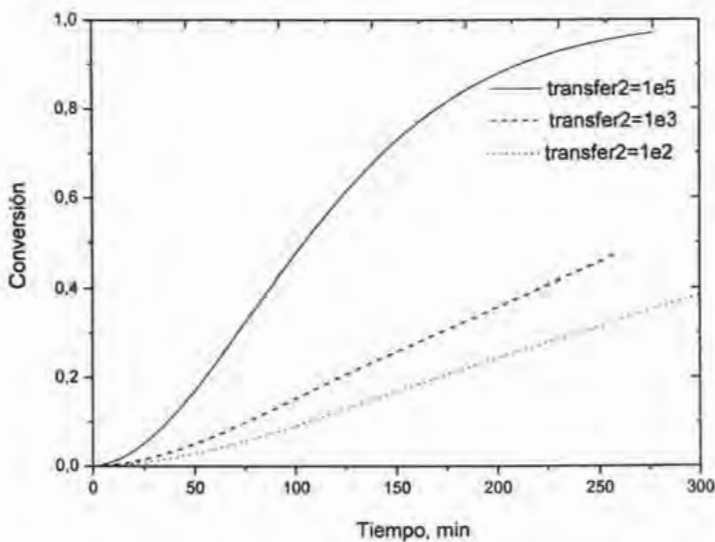


Figura 3.19. Conversión de monómero, efecto del parámetro transfer2.

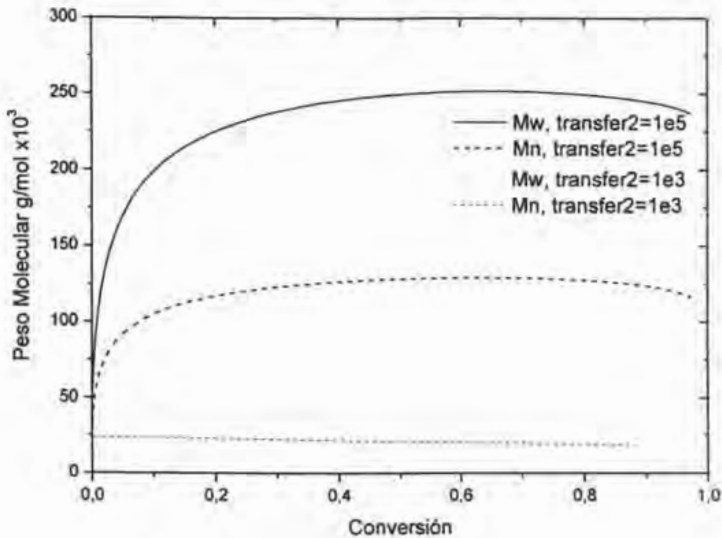


Figura 3.20. Peso Molecular, efecto del parámetro transfer2

En las figuras 3.19 y 3.20, se observa que el coeficiente transfer2 afecta fuertemente tanto a la rapidez de polimerización como al peso molecular. Cuando $\text{transfer2} \leq 1 \times 10^3$ el monómero que se encuentra en la fase dispersa es consumido debido a las reacciones de propagación, la transferencia de monómero es lenta en comparación con estas reacciones, y dado que las reacciones de terminación solamente ocurre en la fase dispersa se obtienen bajas conversiones y bajos pesos moleculares. Lo anterior se puede observar en la figura 3.21 y 3.22 que son las concentraciones de monómero en ambas fases con valores de $\text{transfer2} = 1 \times 10^3$ y 1×10^5 , en ambos casos se utilizaron los valores de $\text{solu}_p = 6.5$ y $\text{solu} = 6.0$ calculados con la relación 3.8 y 3.9

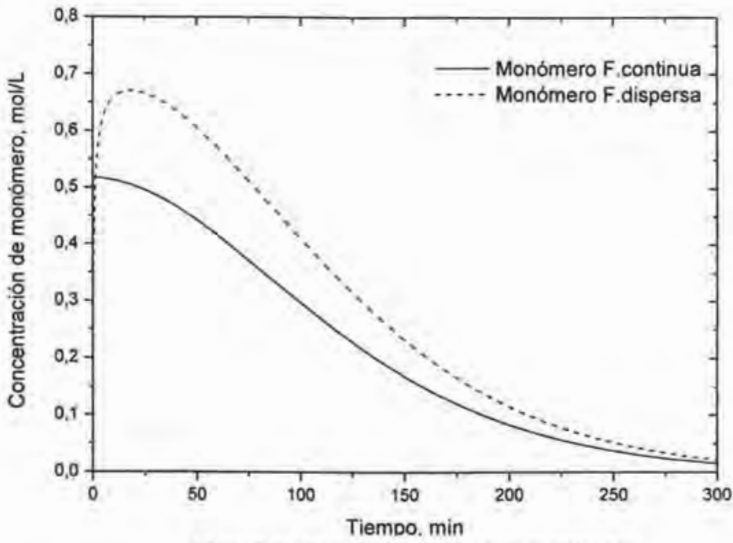


Figura 3.21. Concentración de monómero en ambas fases.

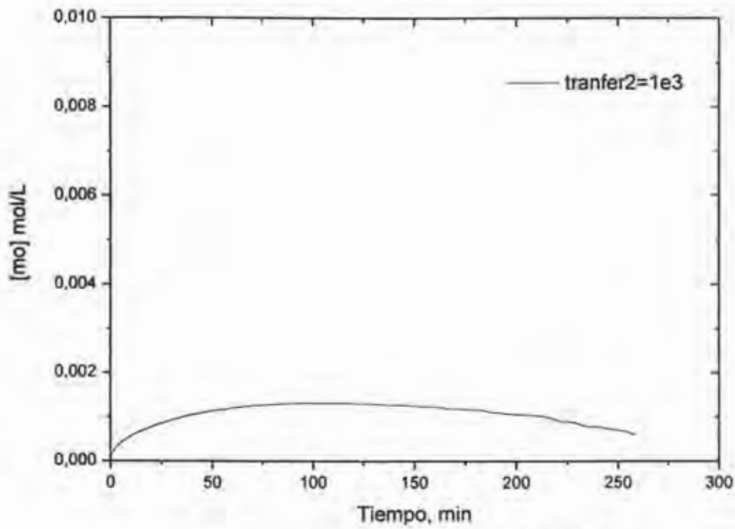


Figura 3.22 Concentración de monómero en la fase dispersa.

La figura 3.22 muestra que la concentración del monómero en la fase dispersa es muy baja cuando se utiliza un coeficiente $\text{transfer}_2=1e3$, lo que genera bajas conversiones y bajos pesos moleculares.

Con los resultados anteriores podemos observar que el efecto que tiene “transfer₂” sobre la conversión y el peso molecular, es parecido al causado por el coeficiente “transfer” para la transferencia de radicales oligoméricos.

Los resultados de las simulaciones que se muestran en las figuras 3.23 y 3.23, se comparan contra resultados experimentales y una simulación realizada por el equipo de Morbidelli⁸. Las líneas continuas representan las simulaciones con PREDICI®, las líneas punteadas son las simulaciones reportadas⁸, y los puntos son resultados experimentales⁸.

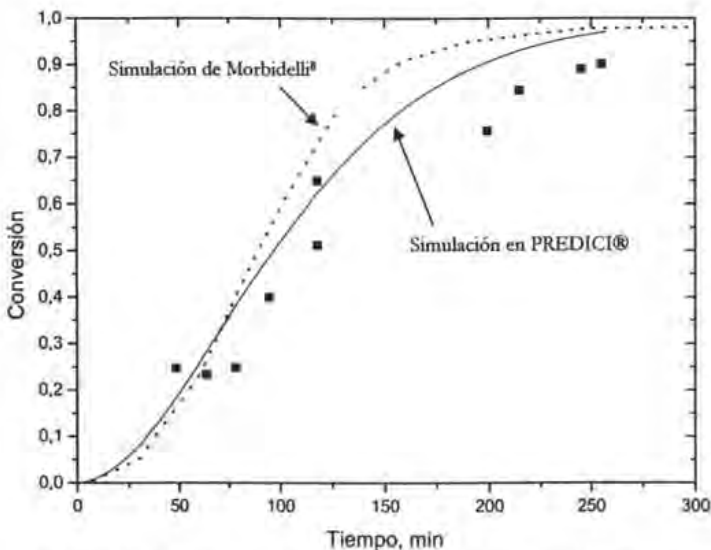


Figura 3.23. Conversión de monómero utilizando el paso de reacción "Equilibrium"

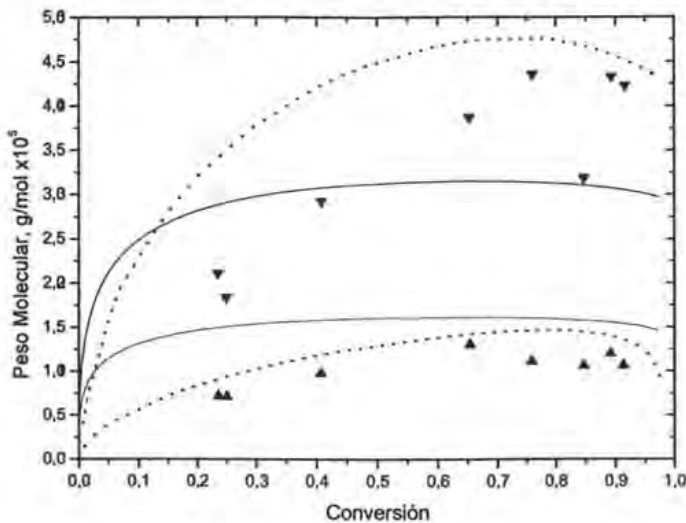


Figura 3.24. Conversión de monómero utilizando el paso de reacción "Equilibrium"

3.2 PRUEBA DEL MODELO CON DIFERENTES CONDICIONES.

Con la finalidad de probar el modelo cambiando las condiciones de operación se recurrió a los resultados reportados por Kiparissides³. Los resultados de PREDICI® se comparan con los obtenidos en una simulación y también contra datos experimentales. Las condiciones que se modificaron, fueron condiciones de entrada, tales como la relación en masa de monómero/solvente y la presión, con el fin de comparar las predicciones del modelo cambiando las condiciones y comparando contra otra simulación reportada. En la tabla 3.3 se enlistan tales condiciones.

Tabla 3.3. Condiciones de entrada

<i>Especie</i>	<i>Valor</i>	<i>Concentración molar</i>
MMA	93.278 g	1.6959 mol L ⁻¹
CO ₂	377.643g	15.60511 mol L ⁻¹
AIBN	0.9327 g	2.52 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹
Presión inicial	202 bar	
Temperatura	65 °C	
Volumen del reactor	0.55 L	
Relación MMA/CO ₂	0.247	

La presión del sistema modifica directamente la solubilidad en la polimerización en dispersión⁷. Se ha demostrado que cuando la presión inicial es menor a 230 bar, la presión del reactor se incrementa conforme aumenta el proceso de polimerización. Por otro lado cuando la presión es mayor a 230 bar, la presión en el sistema presenta un decremento con el tiempo de polimerización³. Lo anterior se ha atribuido a un comportamiento no ideal del sistema monómero-CO₂-polímero⁴⁵.

De acuerdo a lo anterior, la partición de los componentes (monómero, solvente e iniciador) deberá ser diferente cuando la presión aumenta de 164 bar a 202 bar. En la figura 3.25 se muestran los resultados de la simulación utilizando un coeficiente de partición para el monómero de 2.4, mientras que en el caso del iniciador se mantiene la consideración de equipartición (coeficiente de partición de 1.0), y ya que para estas condiciones no se tienen estimaciones de la distribución del solvente, se consideró como en el caso anterior, el cual es de 3.0.

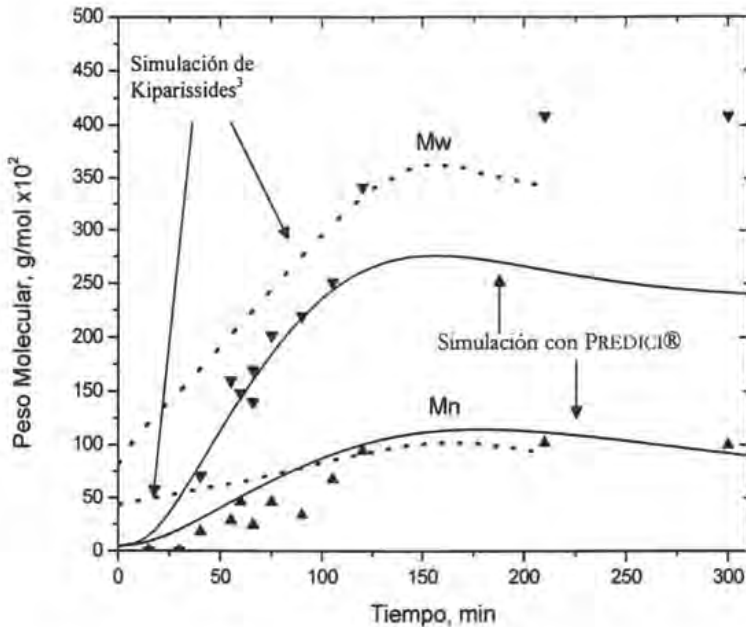


Figura 3.25. Comparación de Peso molecular. Ver condiciones de operación en la tabla 3.3

La figura 3.25 muestran buenas predicciones al inicio de la reacción, sin embargo después de un tiempo de reacción aproximado de 2 horas el Mw se desvía en gran medida de los resultados experimentales, a pesar de que en el caso del Mn, la simulación se mantiene cerca, lo que hace pensar que podrán dominar otros efectos después de este grado de polimerización ya que la simulación se aleja demasiado de datos experimentales.

Un caso similar ocurre con la simulación de Kiparissides³, ya que a partir de aproximadamente este mismo tiempo, el modelo empieza a generar resultados muy por debajo de los experimentales.

En este momento de la reacción, se tiene una gran cantidad de polímero formado, y los criterios sobre la transferencia de especies pudieran no ser válidos para este momento.

Lo anterior también se ve reflejado en el caso de la conversión del monómero, en la figura 3.26, ya que en ambos casos la simulación se encuentra alejada de los resultados experimentales, no obstante se encuentra cercano al modelo matemático obtenido por Kiparissides⁶.

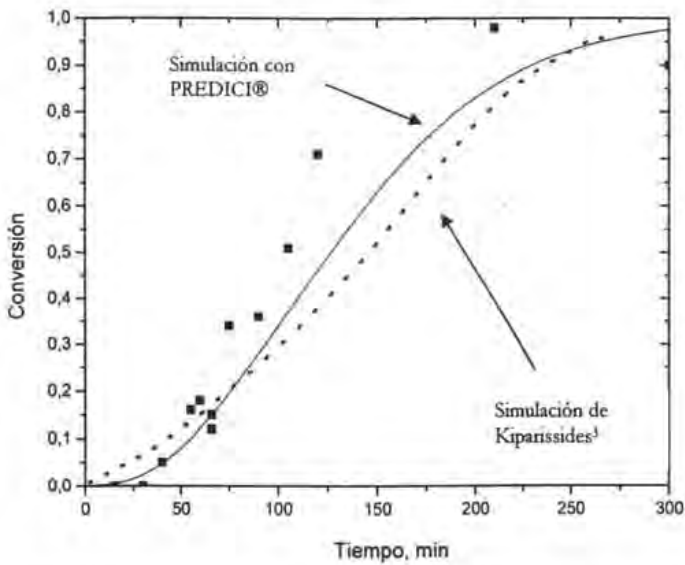


Figura 3.26. Comparación de la conversión de monómero. Ver condiciones en la tabla 3.3.

En la figura 3.26, se observa que el modelo de PREDICI® representa bien los experimentales pero a bajas conversiones (hasta $x < 0.3$), después de este punto se observan tendencias parecidas, pero alejadas de manera cuantitativa de los datos experimentales, aun así se considera que el modelo con PREDICI® los representa mejor que el modelo de Kiparissides³.

En la tabla 3.4 se muestran los parámetros que se obtuvieron como resultado del análisis de sensibilidad de parámetros.

Tabla 3.4. Lista de parámetros

Parámetro	Valor inicial	Valor estimado	Observaciones
Transfer	100	50	Asociado a la transferencia de radicales oligoméricos a la fase dispersa.
Tamaño crítico de cadenas	35	15	Tamaño de radicales transferidos a la fase dispersa
β_p	0	0.5	Factor de traslape en la constante de propagación.
β_t	0	0.9	Factor de traslape en la constante de terminación.
Transfer2	1e2	1e5	Asociado a la transferencia de monómero a la fase dispersa.
S	--	0.7	Relación de la solubilidad del monómero en la fase continua en la dispersa.

CONCLUSIONES

En esta investigación se desarrolló la implementación de la polimerización Metacrilato de metilo en CO₂ supercrítico en el simulador PREIDICI®.

Se realizaron análisis de sensibilidad paramétrica para observar el efecto que tienen algunos parámetros sobre las tendencias de propiedades finales del PMMA. En base a estos análisis, se obtuvieron valores de parámetros difusivos utilizando el modelo de control de efectos difusivos desarrollado por Vivaldo-Lima⁴³.

Para el desarrollo de este modelo se siguió el mecanismo cinético empleado por Kíparissides³, en donde se propone que todas las reacciones pueden llevarse a cabo en ambas fases. Además se tomó en cuenta lo propuesto por Morbidelli⁸, acerca de que la fase dispersa se forma desde casi el inicio de la reacción y también que existe un tamaño crítico para que radicales poliméricos migren a la fase dispersa.

Aunque se obtuvieron mejores resultados con el modelo de Partición de Radicales de Morbidelli⁸ que con el modelo implementado por Kíparissides³, estos dos modelos no pueden compararse directamente ya que como se observó en la investigación desarrollada por Quintero-Ortega⁴⁶, los cambios en la presión son particularmente importantes, el Modelo de Morbidelli⁸, solamente fue probado a bajas presiones, mientras que el modelo de Kíparissides³ a una presión mayor. Este efecto puede observarse cuando en el modelo a bajas presiones la concentración del monómero en la fase dispersa es mayor que en la fase continua, mientras que sucede lo contrario cuando la presión es mayor. Por lo que probablemente exista una presión intermedia en donde las concentraciones sean iguales, por lo menos durante la segunda etapa de la reacción.

Se compararon los resultados de las simulaciones con estas dos publicaciones^{3,8}. Aunque los resultados obtenidos con el simulador PREDICI® muestran una cercanía con los resultados experimentales, no se lograron reproducir otras simulaciones, la discrepancia podría encontrarse en que el cálculo de los efectos difusionales el cual se calcula con diferentes modelos y diferentes métodos de cálculo en la integración del sistema de ecuaciones diferenciales..

En la implementación de la reacción de polimerización de metacrilato de metilo en CO₂ supercrítico en el simulador PREDICI®, se utilizaron dos formas de modelar la transferencia del monómero. La primera de ellas fue utilizando el paso de reacción “PhaseExchange”, en la cual la transferencia de monómero se calcula mediante coeficientes de partición. Aunque no se estimaron coeficientes de partición en este trabajo, sino que se utilizó datos de literatura, los resultados muestran una gran similitud con resultados experimentales. La segunda forma de modelar la transferencia de monómero fue utilizando el paso de reacción “Equilibrium”, en la cual se ven involucrados las solubilidades del monómero en la fase continua y en fase dispersa, así como un coeficiente de transferencia que se estimó con un valor de 1×10^5 , este coeficiente, transfer2, asociado a la transferencia de monómero causa un gran impacto en la conversión y pesos moleculares. No se obtuvieron estimaciones de las solubilidades del monómero, sin embargo se observó que la relación de éstas a la cual se le llamó S debe estar cercana a 1.0, lo que quiere decir que ambas solubilidades podrían ser parecidas a bajas presiones.

Se observó que el tamaño crítico de cadena no tiene un efecto muy marcado en el peso molecular, sin embargo el coeficiente de transferencia de estos radicales sí lo tiene, el cual influye directamente en el peso molecular y la conversión.

Aunque los resultados con PREDICI® representan mejores resultados experimentales en ciertos puntos que otros modelos, podría decirse que hasta el momento ninguna simulación ha podido reproducir resultados suficientemente buenos, sin embargo se considera que este trabajo ayudó a conocer cuales son las complicaciones en el modelado, los cuales están relacionadas con el equilibrio de fases de este sistema

RECOMENDACIONES

Durante la implementación de este modelo en PREDICI® se observó que los parámetros que tiene gran influencia en el peso molecular y en la rapidez de polimerización son aquellos relacionados a la transferencia entre las fases, por lo tanto este es un punto muy importante a investigar, ya que hasta el momento no se tiene conocimiento a ciencia cierta de los procesos fisicoquímicos que gobiernan esta transferencia y las interacciones que tienen las especies durante el proceso de polimerización.

Sería recomendable desarrollar técnicas experimentales que permitan cuantificar los coeficientes de transferencia de los componentes entre una fase y otra, tanto de especies pequeñas tales como iniciador, monómero y solventes así como radicales poliméricos sin afectar el proceso de polimerización en CO₂ supercrítico.

1. Kendall, J. L. DeSimone, J. M., Chem. Rev.. 1999, **99**, 543-563.
2. Brandrup J., Immergut E. H., *Polymer Handbook*, Third Edition. Wiley-Interscience Publications. 1989.
3. Chatziduokas C, Kiparissides, C., Industrial Engineering Chemical Research. Res. 2003, **42**, 743-751.
4. Sanat K. Kumar, Sanjay P. Chhabria, Robert C. Reid, and Ulrich'W. Suter. *Macromolecules*. 1987,**20**, 2550- 2557.
5. O'Neill, M. L., Yates, M. Z. *Macromolecules* 1998, **31**, 2848-2856.
6. Hong-Tao Z, Xiao-Ya Y, Jin-Xia Huang. *Reactive & Functional Polymers*. 2004, **59**, 23-31.
7. M. L. O'Neill, M. Z. Yates, and K. P. Johnston. *Macromolecules* 1998, **31**, 2838-2847.
8. Mueller, P. A. Morbidelli, M. *Chem. Eng. Sci.* 2005, **60**, 377-397.
9. DeSimone J.M, Combes J. R. *Science*. 1994, **265**, 356-359.
10. Lora, M, McHugh. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, **157**, 285-297.
11. Rindfleisch, F., McHugh, DiNoia, T.P., *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 15581-15587.
12. Salamone J. *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press. 1999.
13. Gilbert Robert G. *Emulsion Polymerization*. Academic Press. 1995
14. Kiparissides C. Daskalakis G. Achilias D.S. *Industrial Engineering Chemical Research*. 1997,**36**, **4**, 1353-1267.
15. Mark, Bikales, et el. *Eyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. Wiley Interscience Publications. 1989. Vol 16.
16. Sun Ya-Ping. Marcel Dekker, Inc. 2002
17. Rudin, Alfred. *Polymer Science and Engineering*. Academic Press. 1998.
18. Guan, Z.; Combes, J.R.; Menciloglu, Y. Z.; DeSimone, J. M. *Macromolecules*, 1993, **26**, 2663-2669.
19. Billmeyer, F.W. *Textbook of Polymer Science*. 3th edición, John Wiley & Sons, U.S.A., 1978.
20. Canelas, D. A.; DeSimone, J. M. *Adv. Polymer Science*. 1997, **133**, 103-104.

21. Meredith, J. C.; Johnston, K.P. *Macromolecules* 1998, **31**, 5507-5517.
22. Giles M. R. Howdle M. S. *Euro. Polym. J.* 2001, **37**, 1347-1351.
23. Hsiao Yu-Ling. *Macromolecules* 1995, **28**, 8159-8166.
24. Hsiao, Y.; DeSimone, J. M. *Polym. prep.*. 1995, **36**, 190-191.
25. Hsiao, Y.; DeSimone, J. M. *Polym. prep.*. 1996, **74**, 260.
26. Harrison, K.L.; da Rocha, S.R.P.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P.; Canelas, D.A.; DeSimone, J.M. *Langmuir* 1998, **14**, 6855-6863.
27. Canelas, D.A.; Betts, D.E.; DeSimone, J.M.; Yates, M.Z. *Macromolecules* 1998, **31**, 6794-6805.
28. Canelas, D.A.; DeSimone, J.M. *Macromolecules* 1997, **30**, 5673-5682.
29. Paine A J. *Macromolecules*, 1990, **23**, 3109-3117.
30. Cooper, A.I.; Hems, W.P.; Holmes, A.B. *Macromol. Rapid Commun.* 1998, **19**, 353-357.
31. Maury, E.E.; Batten, H.J.; Killian, S.K.; Menciloglu, Y.Z.; Combes, J.R., DeSimone, J.M. *Polym. Prep.* 1993, **34**, 664-665.
32. Watkins, J.J.; McCarthy, T.J. *Macromolecules* 1994, **27**, 4845-4847.
33. Watkins, J.J.; McCarthy, T.J. *Macromolecules* 1995, **28**, 4067-4074.
34. Adamsky, F.A.; Beckman, E. J. *Macromolecules* 1992, **27**, 312.
35. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.
36. Byun H. S. McHugh M. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, **39**, 4658-4662.
37. Feherenbacher U. *Fluid Phase Equilibria* 2002, **200**, 147-160.
38. Shaffer, K. A. *Macromolecules*, 1996, **29**,(7), 2704-2706
39. Mark, Bikales, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. Wiley Interscience Publications. 1989. Vol 13.
40. Odian George. *Principles of Polymerization*. John Wiley and Sons, Inc. 1991.
41. Ullmans *Encyclopedia*, 1992. *Polimerization Process*.
42. Feherenbacher U. *Fluid Phase Equilibria* 2002, **200**, 147-160.
43. E. Vivaldo-Lima, A. E. Hamielec. *Polymer Reaction Engineering*. 1994. **2(1 and 2)**, 17-85.
44. Dotson, Neil A. *Polimerization Process Modeling*. VCH. Pulishers, Inc. 1996.
45. Lepilleur Carole. *Macromolecules*, 1997, **30**, 745-756.
46. Quintero-Ortega I., Vivaldo-Lima E., Luna-Bárceñas G., *Industrial Engineering Chemical Research*. 2005, **44**, 2823-2844.

ANEXO 1

A1. Implementación en PREDICI

El ambiente de PREDICI® es muy amigable para el usuario, ya que la manera de introducir datos, obtener resultados y manipular la información durante el proceso del desarrollo de un modelo de polimerización es a través de una serie de “ventanas”, en las cuales se tiene el control de reacciones, reactivos e información en general.

El simulador PREDICI® se accesa desde el ambiente “Windows”. Antes de generar un modelo de polimerización en PREDICI®, se deben conocer el mecanismo de reacción mediante el cual se lleva a cabo el proceso de polimerización, y datos de operación a los cuales se requiere obtener resultados por ejemplo:

- ✓ Concentraciones de los reactantes
- ✓ Coeficientes cinéticos.
- ✓ Condiciones de operación (temperatura, presión y volumen del reactor)
- ✓ Tipo de proceso polimérico

La primera ventana que se presenta se muestra en la figura A1.1. Para generar un nuevo modelo se debe seleccionar la opción “New Model”. Una vez que se ha generado un nuevo modelo, y para su posterior acceso, se selecciona la opción “Load Model”, para abrir un modelo ya guardado en alguna carpeta del disco duro.

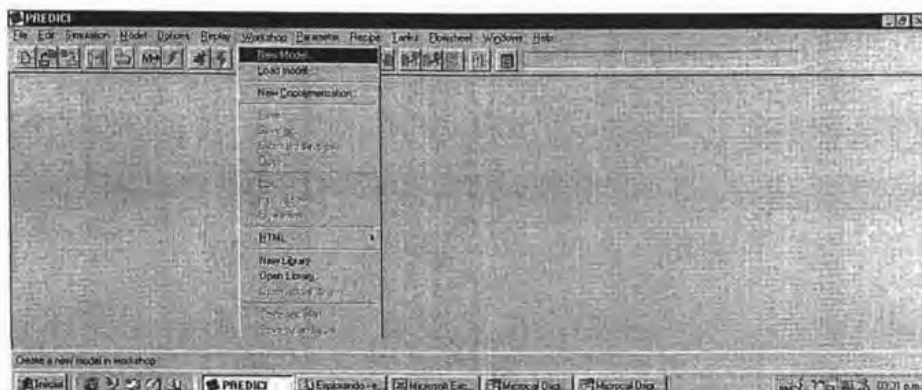


Figura A1.1. Iniciar un modelo en PREDICI®

La figura A1.2 muestra la ventana de trabajo llamada Workshop. Los datos que muestra esta ventana son el nombre del modelo (el cual puede ser una breve descripción del modelo), el nombre del archivo con la extensión *. rsy, el cual es un archivo ejecutable por PREDICI®; el nombre del archivo de la librería con la extensión *. lib, que es la que contiene archivos funciones adicionales al modelo; el modo de simulación, que puede ser en el modo Momentos o Distribuciones, ésta última fue la que se utilizó en el desarrollo de las simulaciones por requerimientos de los pasos de reacción; y los resultados en forma gráfica que se requieren observar en pantalla.

A1.1 Settings.

En esta ventana se introducen todos los datos de la reacción que se conozcan. En esta ventana se tiene acceso a elegir las unidades de masa, volumen y tiempo, así como fijar el tiempo de reacción y la precisión en que se tienen los datos experimentales.

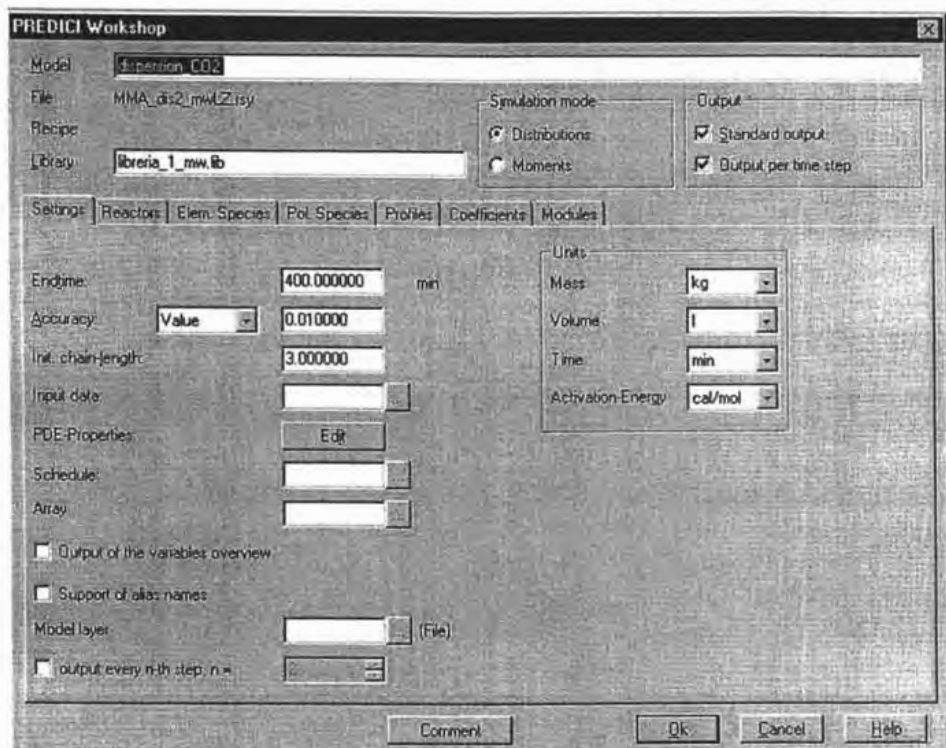


Figura A1.2. Ventana de Acceso al modelo

A.1.2 Reactor

En el caso de este modelo se tiene solo un reactor al que se nombró "R1" y es de tipo batch. Se debe especificar que existe más de una fase, ya que al tratarse de un sistema en dispersión se tiene una fase continua y una fase dispersa, a la cual se le llamó "poly". La temperatura se debe introducir en °C. En este modelo todas las simulaciones se realizaron a la misma temperatura, 65 °C, mientras que la presión se introduce en unidades de bar, la cual puede ser constante durante toda la reacción o no. En el caso de las simulaciones que se realizaron variando la presión, se introdujo un archivo de datos del cambio de la presión, el cual se llama "presionm.dat", cuya construcción se muestra en el Anexo II.

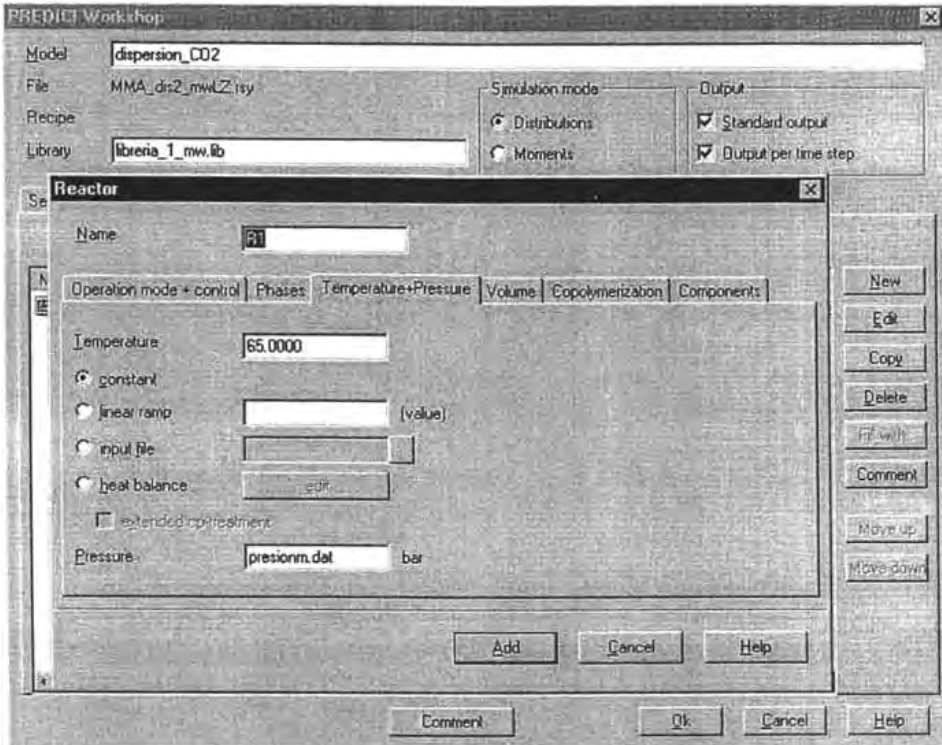


Figura A.1.3 Ventana de menú del reactor.

A.1.4 Especies Pequeñas (Elemental Species)

Las especies pequeñas se refieren a todo lo que no es polímero u oligómero, o sea, monómero, iniciador, solvente, controladores (si los hay). Como se tiene un sistema heterogéneo, en donde todos los componentes se tienen presentes en ambas fases, es necesario declarar a cada componente en cada fase y posteriormente relacionarlos mediante un paso de reacción, por ejemplo en el caso del monómero se nombró como “moM” al monómero que se encuentra en la fase continua, y “mo” al que se encuentra en la fase dispersa y mediante el paso de reacción “PhaseExchange” se hace la relación de la transferencia de la fase continua a la dispersa. La tabla A1.4 muestra la nomenclatura para cada componente.

Tabla A1.4. Nomenclatura

ESPECIE	DESCRIPCIÓN
moM	Monómero en la fase continua
CO2M	Solvente en la fase continua
IM	Iniciador en la fase continua
mo	Monómero en la fase dispersa
CO2	Solvente en la fase dispersa
I	Iniciador en la fase dispersa
Seed	Semilla en la fase dispersa.

En el inicio de la reacción todos los componentes son solubles, formando una fase homogénea, por lo que las concentraciones iniciales de las especies que se encuentran en la fase "poly" son cero. Sin embargo, es necesario inicializar esta fase con un volumen diferente de cero, ya que se generaría un error matemático, por lo que se introdujo la especie "seed", la cual es un componente que no interviene en la reacción, pero que con una concentración pequeña inicializa la fase dispersa.

Para cada una de las especies que se encuentran en la fase continua es necesario introducir su concentración inicial en mol/L, masa molar y datos termodinámicos, que en el caso del CO₂ supercrítico se utilizó una función para modificar la densidad con respecto a la presión, por medio del archivo "densidad_co2.fun", que se explica en el Anexo II. Para el caso de los componentes que se encuentran en la fase dispersa las concentraciones son cero, ya que al inicio de la reacción la mezcla es homogénea, sin embargo todos los demás datos como masa molar, densidad y fase sí deben especificarse. En cada una de las ventanas de las especies se tienen opciones para obtener datos de salida, por ejemplo se puede obtener como dato de salida una gráfica de la conversión contra el tiempo o concentración contra el tiempo, al activar esta opción.

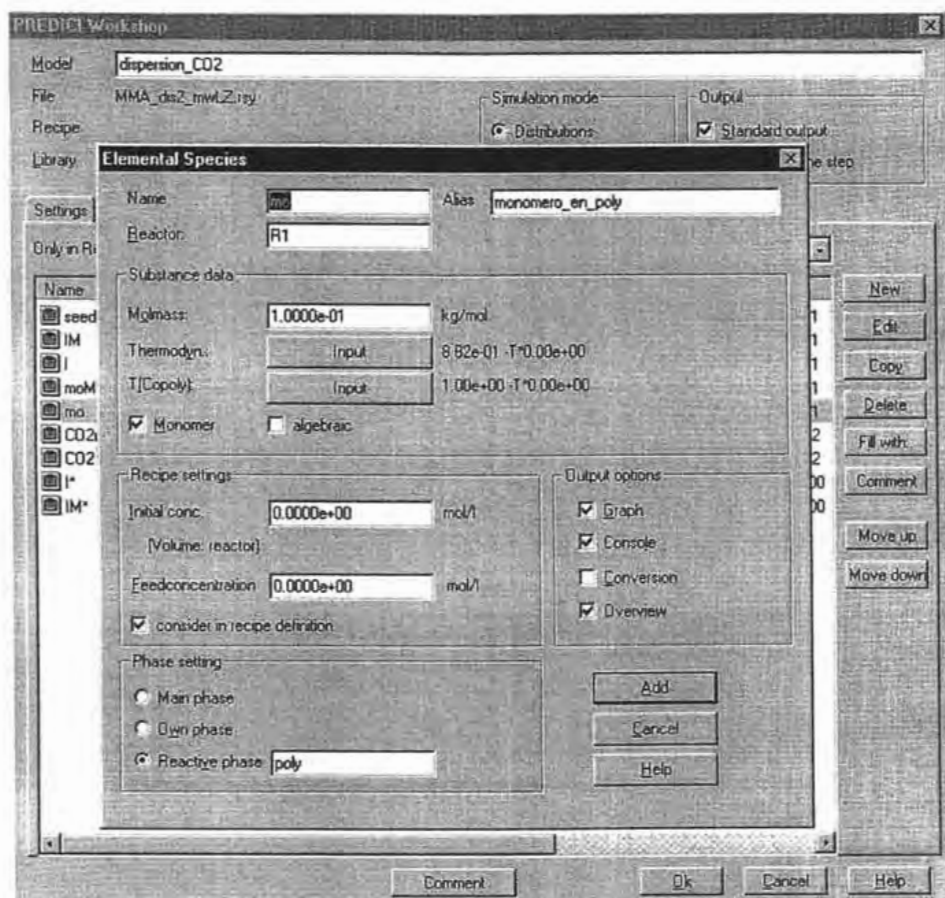


Figura A1.5. Ventana de datos para un monómero en la fase dispersa

A.1.5 Especies Poliméricas (Polymeric Species)

Las especies poliméricas son las que se generan en el transcurso de la reacción, las cuales se muestran en la tabla A1.6.

Tabla A1.6. Nomenclatura.

ESPECIE	DESCRIPCIÓN
P	Cadena de polímero muerto en la fase dispersa
R	Cadena de polímero vivo en la fase dispersa
RM	Cadena de polímero vivo en la fase continua

Para cada una de las especies anteriores, es necesario especificar la masa molar de la unidad monomérica (en este caso del MMA) y la fase en que se encuentra. En el caso de la cadena de polímero vivo que se encuentra en la fase continua el tamaño se restringe por medio del archivo "ccd.grd", el cual al pasar a la fase dispersa se le llama simplemente R, que se propaga y muere para convertirse en P.

Como el en caso de las especies de bajo peso molecular, las opciones de salida se activan al elegir el tipo de gráfica que se desee se muestre como resultado, tales como momentos, Mw, Mn, Mz o distribuciones GPC.

A.1.6 Coeficientes cinéticos (Coefficients)

En la sección de coeficientes se introducen los valores de todos los coeficientes de rapidez de reacción, los cuales pueden ser introducidos como un valor constante o como una función de Arrhenius, tomando en cuenta las unidades especificadas. En este caso se utilizaron valores constantes tomados de la literatura⁸. Estos coeficientes de rapidez de reacción se ven afectados por efectos difusionales cuando se llega a un cierto grado de polimerización, por lo que los valores de éstos se modifican en el transcurso de la reacción utilizando la teoría de volumen libre. Estas modificaciones se encuentran en la librería utilizada en este modelo.

Además de los coeficientes cinéticos, también se introducen todos los coeficientes involucrados en el modelo, por ejemplo para utilizar el modelo de reacción "PhaseExchange", es necesario utilizar un coeficiente de transferencia entre cada fase, cuyo valor debe encontrarse en esta sección, así como coeficientes de partición y cualquier otro parámetro. En la figura A1.7, se muestra la ventana correspondiente a "kp2", que es la constante de rapidez de propagación en la fase dispersa.

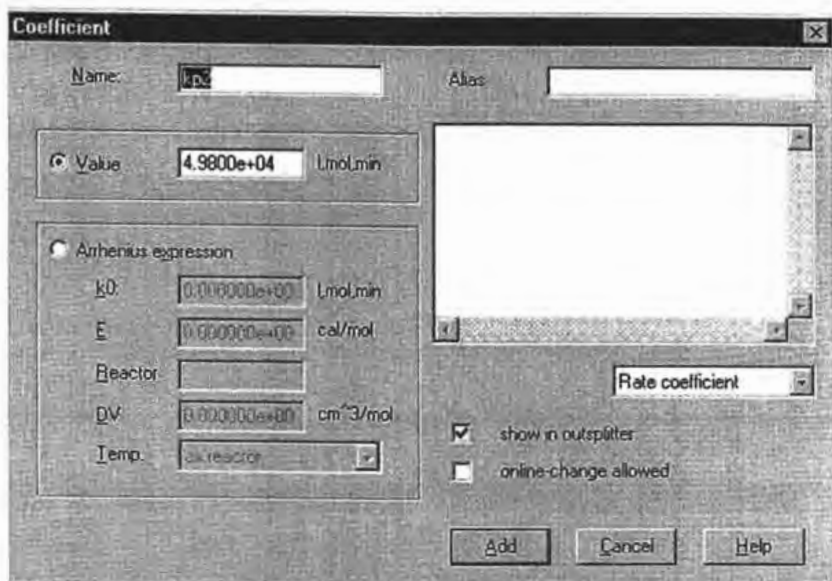


Figura A1.7 Ventana de la constante de rapidez de propagación en la fase dispersa

A.1.8 Pasos de Reacción (Modules)

Cada una de las reacciones se introduce en esta sección, a fin de crear lo que llamamos propiamente el “modelo”. Para crearlo es necesario asignar a cada una de la reacciones un paso de reacción que se encuentran dentro de PREDICI®, las cuales pueden ser iniciación, propagación, terminación o transferencia de fase.

Cada paso de reacción especifica un sistema de ecuaciones diferenciales de las especies que participan. Una vez completado el modelo se tiene un sistema completo de ecuaciones diferenciales que PREDICI® resolverá.

Cada uno de los pasos de reacción involucra especies elementales y/o especies poliméricas en una o en ambas fases, por lo que se debe tener cuidado de no confundir la nomenclatura, así mismo algunos pasos de reacción requieren ciertas especificaciones de cálculo, por ejemplo, en el caso de la restricción del tamaño de cadena de “RM”, la cual es “k(s)-Termination”, se requiere que la simulación se realice en el modo “Distribution”.

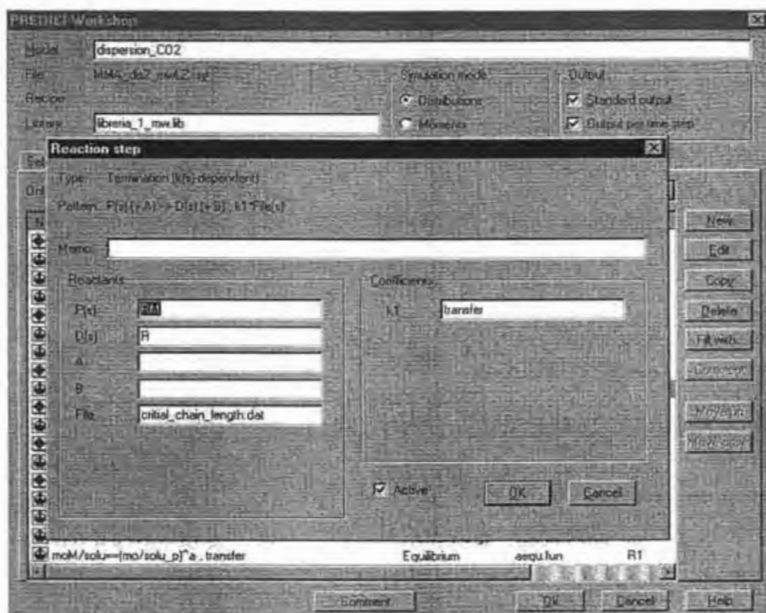


Figura A1.8. Reacción de restricción del tamaño de cadena de radiales.

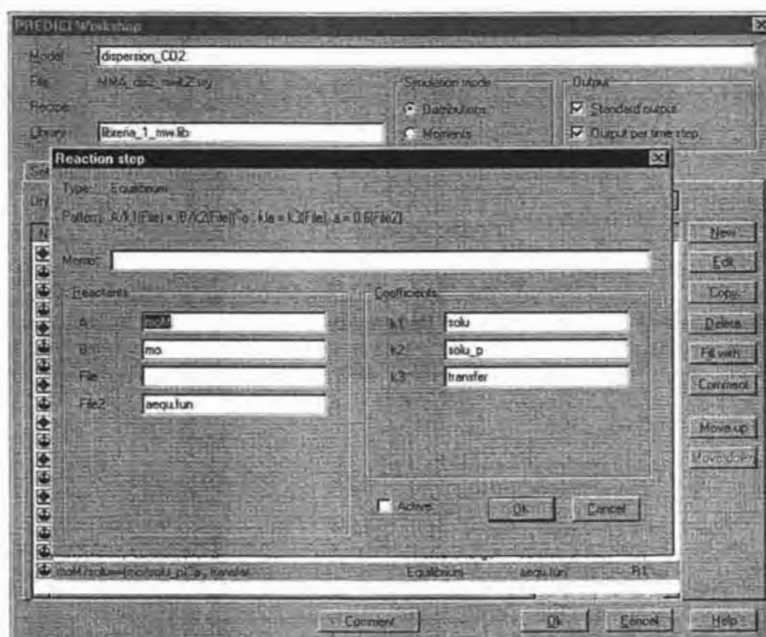


Figura A1.9. Reacción de equilibrio del monómero entre las dos fases.

En la figura A1.8 se muestran el paso de reacción para la restricción del tamaño de cadena del radical "R". Este radical es generado en la fase continua mediante reacciones de propagación con el monómero, y cuando se llega a un tamaño crítico, el cual se varió desde 15 unidades hasta 45 unidades monoméricas, mediante un archivo función llamado "critical_chain_length.dat", el coeficiente "transfer" en esta reacción es un coeficiente de transferencia del radical desde la fase continua hasta la fase dispersa. En la figura A1.9, muestra el paso de reacción de equilibrio para el monómero.

El caso de transferencia del monómero se modeló mediante dos tipos de pasos de reacción. La primera, fue utilizando el paso de reacción "PhaseExchange", en la que se involucra coeficiente de reacción y un coeficiente de transferencia de fase; la segunda fue utilizando el paso de reacción "Equilibrium", en la cual la transferencia se modela por medio de solubilidades del monómero en la fase continua (mayormente CO₂ supercrítico) y en la fase dispersa (mayormente polímero), y un coeficiente de transferencia de masa. Dado que no se encontró información en la literatura publicada hasta el momento sobre dichas solubilidades, y considerando que se tiene información sobre simulaciones publicadas sobre la partición del monómero en ambas fases, primero se utilizó el paso "PhaseExchange" y posteriormente se desactiva tal reacción y se activa la reacción "Equilibrium".

A.1.9 Librerías

Una librería es una colección de funciones intérprete definidas por el usuario con el propósito de enriquecer el modelo. Se puede tener control sobre alguna variable graficando su evolución en el transcurso de la reacción; describir procedimientos que pueden ser llamados desde otras funciones intérprete para modificar directamente los datos del modelo; introducir ecuaciones diferenciales o algebraicas adicionales, entre otros. En una librería se pueden introducir tantas funciones intérprete como el usuario necesite, por medio de archivos de tipo *.fun, y la librería será guardada en el disco duro como *.lib, la cual podrá ser usada por uno o varios modelos. En la figura A1.9 se muestra la ventana de la librería utilizada en este modelo.

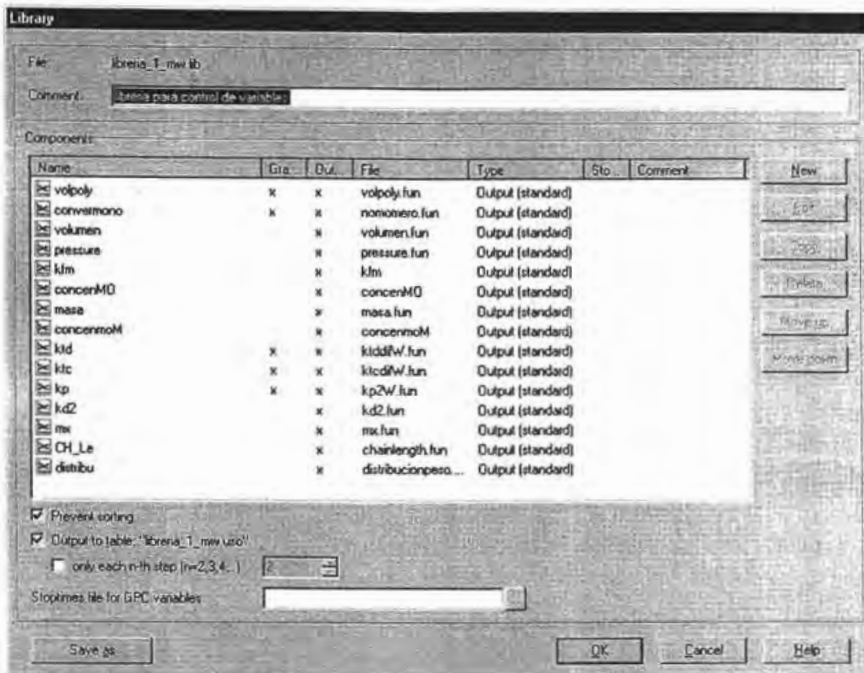


Figura A1.10 Ventana que muestra la Librería con los archivos que contiene ésta.

A1.10 Iniciación de la Simulación

Una vez que se introdujeron todas las reacciones y datos antes mencionados necesarios para llevar a cabo la reacción, se cierra la ventana “Workshop” presionando el botón **OK** y después se inicia la integración seleccionando en la barra de herramientas “Simulation” la opción “Integration”. Es posible observar el avance de la reacción monitoreando el comportamiento de cada especie en gráficas. Además, se observa una ventana de control en donde se muestran si hubo errores al compilar los archivos función, y el estado de la integración. En la figura A1.11 se observa una simulación en curso.

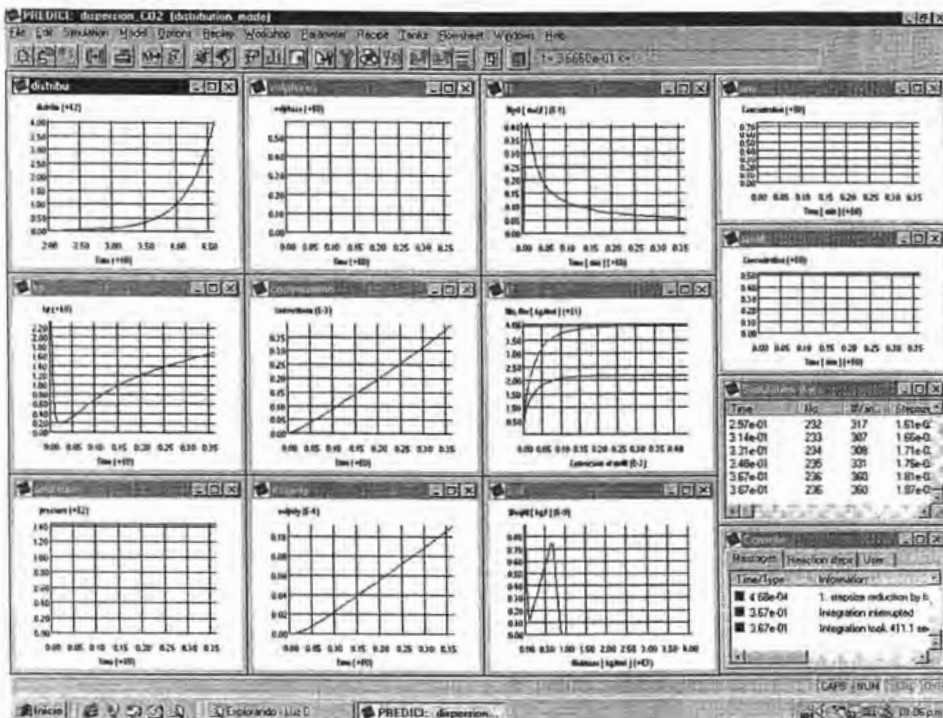


Figura A1.11 Simulación en proceso

Al término de la simulación se pueden guardar los resultados de todas las gráficas o solamente de las que se requieran, las cuales se guardan en forma tabulada en formato de datos. Los resultados gráficos se pueden obtener con respecto al tiempo, conversión ó concentración de alguno de los reactivos (monómero, iniciador, etc).

ANEXO 2

ALGORITMOS DE PROGRAMACIÓN

A2.1 Archivos de Función

En cada uno de los pasos de reacción existe la posibilidad de modificar el coeficiente cinético por medio de archivos de funciones. Basta con insertar el nombre de cualquier archivo con la extensión *.fun en el espacio requerido. En el caso del modelo implementado en este estudio, se modificaron los siguientes pasos de reacción con archivos de este tipo. En la tabla A2.1 se muestran los archivos utilizados dentro del modelo para modificar los pasos de reacción.

Tabla A2.1 Archivos funciones utilizados en los pasos de reacción

<i>Paso de reacción</i>	<i>Nombre del archivo</i>	<i>Variables involucradas</i>
Phase Exchange	transferi.fun	I, IM, cpi
Phase Exchange	transfeco2.fun	CO2, CO2M, cps
Phase Exchange	transferimono.fun	mo, mom, cpm

En donde I, IM, CO2, CO2M, mo y moM con concentraciones molares de las especies y cpi, cps, cpm, son coeficientes de partición del iniciador, solvente y monómero respectivamente.

A2.1.1 Algoritmos de los archivos de funciones.

Al inicio de la reacción la concentración de todos los componentes en la fase dispersa es cero. Por lo tanto, la transferencia de cada componente se da mediante un coeficiente de partición⁸ y una rapidez de transferencia, llamada "fast". Las figuras A2.1.1 a A2.1.3 son los algoritmos para calcular esta transferencia para el iniciador, solvente y monómero.

A2.1.1 Transferencia del iniciador, archivo: transferi.fun

```
Xmo=getx("moM")
Xs=getXs
IF (Xmo >=Xs)
Arguments 2
IM value
I value
IM = arg1
I = arg2
result1=-I+IM/cpi
```

A2.1.2 Transferencia del solvente, archivo: tranferco.fun

```
Xmo=getx("moM")
Xs=getXs
If (Xmo >=Xs)
Arguments 2
CO2m value
CO2 value
CO2m = arg1
CO2 = arg2
result1=-CO2+CO2m/cpm
```

A2.1.3. Transferencia del monómero, archivo: transferimono.fun

```

Xmo=getx("moM")
Xs=getXs
If (Xmo >=Xs)
Arguments 2
moM value
mo value
moM = arg1
mo = arg2
result1=-mo+moM/cpm

```

En la construcción de la librería "librería_1_mw.lib", se utilizaron los archivos de función que se muestran en la tabla A2.2 con la función de cada uno de ellos. Estos archivos pueden ser utilizados para calcular variables que intervengan directamente en la integración del sistema, o solamente para mostrar variables de control.

Tabla A2.2 Archivos funciones utilizados en la librería.

Archivo	Variables	Ffunción
kp2W.fun	kp2	Calcular nuevos valores para kp2 por efectos difusionales.
kd2.fun	kd2	Calcular nuevos valores para kd2 por efectos difusionales.
ktddifW.fun	ktd	Calcular nuevos valores para ktd por efectos difusionales.
ktcdifW.fun	ktc	Calcular nuevos valores para ktc por efectos difusionales.
nomomero.fun	mo, mom	Calcular la conversión total del monómero.
Volpoly.fun	volumen de la fase dispersa	Mostrar una grafica del volumen de la fase dispersa.

A.2.2 Efectos difusionales.

Para calcular efectos difusionales para los parámetros cinéticos (k_p , k_{tc} y k_{td}), se calcula el volumen libre en la fase dispersa. Como este cálculo se debe hacer en cada una de estos parámetros, se creó un procedimiento el cual puede ser llamado desde cualquier archivo función para ser evaluado. El algoritmo para calcular el volumen libre se muestra en la figura A2.2.1. El volumen libre se utiliza para calcular un nuevo valor para k_p , k_{tc} y k_{td} , cuyos algoritmos se encuentran en las figuras A2.2.2 a A2.2.4.

A2.2.1 Cálculo del volumen libre.

```
//Cálculo del volumen libre en la fase dispersa
V2=getphasevol("R1:poly")
moM=getco("mo")
Wm=getnmflow("mo")
Dm=getdensitylow("mo")
Vmon=V2*moM*(Wm/Dm)
S1=getco("CO2")
P=getpressure("R1")
DS=-5e-5*P^2+0.0223*P-1.4469
WS=getnmflow("CO2")
VS1=V2*S1*WS/DS
DP=getdensityhigh("P")
//concentracion de radicales
RM=cpol("R")
//concentración de polimero
P=cpol("P")
MP=getmw("P")
MoR1=getmy("R",1)
MoP1=getmy("P",1)
Vp1=V2*(MoP1+MoR1)*Wm/DP
Top=65.0
Tgmon = -130
TgT = -114.15
Tgpol = 119.15
Amon= 0.00048
AT = 0.001
Apol= 0.00027178
```

```

Vt=Vmon+Vp1+VS1+1e-8
vfm=(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon/Vt))
vfs=(AT*(Top-TgT)*(VS1/Vt))
Vfp=(Apol*(Top-Tgpol)*(Vp1/Vt))
vft=0.025+vfm+vfs+vfp
Vf=max(0.025,Vfp)
result1=vf

```

A2.2.2 Cálculo de la "*k_p*" por efectos difusionales

```

//Efectos Difusionales en la kp en la fase Dispersa
//volfree=eval(volumenLibre,0,0)
kp0=49800.0
betap=getkp("betap")
kp=kp0*exp(-betap*(1/Volfree))
result1=setkp("kp2",kp)

```

A2.2.3 Cálculo de la "*k_{tc}*" por efectos difusionales

```

//Efectos Difusionales en la ktc en la fase Dispersa
//volfree=eval(volumenLibre,0,0)
ktc0=3.6871e8
betat=getkp("betat")
ktc=ktc0*exp(-betat*(1/Volfree))
result1=setkp("ktc2",ktc)

```

A2.2.4 Cálculo de la "*k_{td}*" por efectos difusionales

```

//Efectos Difusionales en la ktd en la fase Dispersa
//volfree=eval(volumenLibre,0,0)
volfree=File(volumenLibre.fun)
ktd0=1.61128e9
betat=getkp("betat")
ktd=ktd0*exp(-betat*(1/Volfree))
result1=setkp("ktd2",ktd)

```

A.2.2.5 Cálculo de la conversión del monómero

Para obtener una gráfica que muestre la conversión total del monómero (monómero en la fase continua y en la fase dispersa) se muestra el cálculo en el siguiente algoritmo.

```
//conversion del monomero
volpoly = getphasevol("R1:poly")
volmain = getvol("R1")
moM = getco("moM")
mo = getco("mo")
// moles totales
mole = volpoly*mo+volmain*moM
molinicial = getcin("moM")+1e-8+getcin("mo")
result1 = 1- mole/ molinicial
```

A.2.3 Variables de Control

Los archivos de funciones también se pueden utilizar para mostrar mensajes o alguna variable de control, los cuales se muestran en las figura A.2.3.1

A.2.3.1 Obtención del volumen de la fase dispersa con respecto al tiempo, archivo: volpoly.fun.

```
//grafica del volumen de la fase dispersa
vol=getphasevol("R1:poly")
result1=vol
```

A.2.4 Archivos de datos.

Los archivos de datos se utilizan para introducir información adicional que se conoce sobre una reacción específica. Los archivos de datos se pueden introducir en la ventana correspondiente de cada especie, en la librería o en un paso de reacción. La figura A2.4.1 muestra el archivo de datos que se utilizó para alimentar la presión del reactor. La figura A2.4.2 es el archivo de datos que se utilizó para limitar el tamaño de la cadena del radical generado en la fase continua.

A2.4.1 Presión del reactor

//Cambio de la presion	
Data1	
60	143
84	146
96	147
120	151
174	158
186	159
210	161
240	163
300	164

A2.4.2 Tamaño de la cadena del radical

0: means no transfer to polymer phase	
1: means full transfer to polymer phase	
Data1	
1	0
14	0
15	1
1000	1