



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“MODELADO Y SIMULACIÓN DE PROCESOS DE HOMO- Y
COPOLIMERIZACIÓN EN DIÓXIDO DE CARBONO EN
CONDICIONES SUPERCRÍTICAS”

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA-POLÍMEROS
P R E S E N T A :
M. I. IRAÍS AMARANTA QUINTERO ORTEGA

TUTOR:
DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Gabriel Luna Bárcenas

Secretario: Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Vocal: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

1^{er} Suplente: Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

2^{do} Suplente: Dr. José Alfredo Tenorio López

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio 324
Edificio D, Facultad de Química
UNAM

TUTOR DE TESIS

Dr. Eduardo Vivaldo Lima



“Chemistry leads man into the domain of those latent forces whose power controls the whole material world” Liebig

Agradecimientos

A Dios por permitirme llegar a donde estoy.

A mi muy querida hija, Sophie. Gracias por ser el milagro más grande de mi vida y darme tanta dicha.

A mi padre por haberme enseñado todas las cosas buenas de la vida

A mi madre por ser una mujer maravillosa que nunca se da por vencida.

A mi amado Irving, gracias por estar de nuevo en mi vida y compartir conmigo el maravilloso ser que eres.

A mi hermana por ser una magnífica persona que siempre me ha mostrado su cariño.

A mis hermanos por quererme como lo hacen.

A mis maravillosos sobrinos ya que gracias a ustedes he visto la inocencia de nuevo.

A mi cuñado por que siempre se ha preocupado por mi.

A mis cuñadas por soportar a mis hermanos.

A Alma la mejor amiga que la vida me pudo dar.

A esos amigos que siempre han estado ahí aunque estén a un mar de distancia: Roberto, Pedro, Omar y el buen Borri.

A Adriana, que en unos días será mamá, por animarme siempre.

A Su y Kayoko, mis compañeras de aventuras en Auburn.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por su apoyo en la realización de este trabajo.

A los integrantes de mi comité tutorial, el Dr. Gabriel Luna y el Dr. Enrique Saldívar, gracias por todos sus comentarios y por ayudarme en mi desarrollo académico y personal.

Al Dr. Ram Gupta, por darme todo el apoyo durante mi estancia de investigación.

A los integrantes del jurado: el Dr. Enrique Chávez, el Dr. Joaquín Palacios, el Dr. Pastor Rivero y el Dr. Tenorio por sus observaciones y comentarios a este trabajo.

Al CONACYT por la beca de proyecto para mi estancia de investigación y el financiamiento del proyecto de investigación: (CIAM U40259-Y) así como por la beca de doctorado que me otorgaron.

A la DGEP por la beca que recibí durante mis estudios.

A la DGAPA-UNAM por el financiamiento de los proyectos PAPIIT IN 100702 e IN104107

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Preámbulo	17
1.2 Objetivos	20
1.2.1 Objetivos Específicos	20
1.3 Consideraciones del Modelo	21
1.4 Descripción del Trabajo	21
Referencias	26

CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polimerización por crecimiento en cadena	28
2.1.1 Polimerizaciones por Radicales Libres	28
2.1.1.1 Homopolimerización en Dispersión y Emulsión	30
2.1.1.2 Copolimerización en Dispersión y Emulsión	32
2.1.1.3 Polimerización Radicálica Controlada	32
2.1.1.4 Polimerización por Precipitación	33
2.2 Artículos de Revisión	33
2.3 Aplicaciones	35
2.4 Procesamiento de Materiales	35
2.5 Modelado de Polimerizaciones	38
Referencias	39

CAPÍTULO 3 COMPARACIÓN DE MODELOS PARA LA HOMOPOLIMERIZACIÓN DE METACRILATO DE METILO (MMA) Y ESTIRENO EN DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

3.1	Introducción	45
3.2	Parte Experimental	47
3.2.1	Reactivos y Método de Purificación	47
3.2.2	Método de Polimerización	47
3.2.3	Caracterización del Polímero	48
3.3	Modelado	48
3.3.1	Modelo Simple para la Partición de Componentes	51
3.3.2	Modelo con Complejidad Intermedia para la Partición de Componentes	54
3.3.3	Uso de la Ecuación de Sánchez Lacombe	56
3.3.4	Uso de la Ecuación de Sánchez Lacombe y “Modelo de Partición de Radicales”	58
3.3.5	Comentarios sobre la Implementación de los Modelos	59
3.4	Discusión de Resultados	60
3.4.1	Polimerización de MMA	63
3.4.1.1	Caso 1	63
3.4.1.2	Caso 2	66
3.4.1.3	Análisis de Residuales para los Casos 1 y 2	68
3.4.2	Polimerización de Estireno	70
3.4.2.1	Polimerización en Dispersión de Estireno	70
3.4.2.2	Polimerización Homogénea de Estireno	72
3.5	Conclusiones	75

Nomenclatura	76
Referencias	78

**CAPÍTULO 4 MODELADO DE LA CINÉTICA DE LA COPOLIMERIZACIÓN
HOMOGÉNEA POR RADICALES LIBRES DE FLUOROMONÓMEROS EN
DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS**

4.1 Introducción	82
4.2 Sección Experimental	84
4.3 Modelado	85
4.3.1 Esquema de Reacción	85
4.3.2 Ecuaciones Cinéticas del Modelo	87
4.4 Discusión de Resultados	89
4.4.1 Estimación de Parámetros	89
4.4.2 Homopolimerización Homogénea	91
4.4.3 Copolimerización de TFE y VAc	93
4.5 Conclusiones	98
Nomenclatura	99
Referencias	103

**CAPÍTULO 5. MODELADO DE LA CINÉTICA DE LA
COPOLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES CON
ENTRECRUZAMIENTO DE MONÓMEROS VINÍLICOS DIVINÍLICOS EN
DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

5.1 Introducción	108
5.2 Desarrollo del Modelo	110
5.2.1 Esquema de Reacción	110
5.2.2 Descripción del Proceso de Polimerización en Dispersión	111

5.2.3 Descripción General del Modelo Cinético	114
5.2.4 Ecuaciones Cinéticas y de Momentos para el Período pre-gel	118
5.2.5 Pseudo-Constantes Cinéticas y Efectos Difusionales	123
5.2.6 Ecuaciones del Modelo para el Período post-gel	126
5.2.7 Partición de Componentes entre las Fases Continua y Dispersa	127
5.2.7.1 Partición de Monómero Total	129
5.2.7.2 Partición de Iniciador y Monómero Divinílico	131
5.3 Análisis de Resultados	132
5.3.1 Comentarios sobre la Implementación del Modelo, Solución y Sistema de Referencia	132
5.3.2 Análisis de Sensibilidad Paramétrica	136
5.3.2.1 Constantes Cinéticas	136
5.3.2.2 Parámetros Físicos, de Proceso y Formulación	146
5.3.3 Comparación contra Datos Experimentales	161
5.4 Conclusiones	163
Nomenclatura	164
Referencias	168

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Conclusiones	173
--------------	-----

APÉNDICE

1.1 Consideraciones Generales	175
1.2 Modelo para la Homopolimerización de monómeros vinílicos en Condiciones Supercríticas	175
1.2.1 Descripción del Proceso de Dispersión	176
1.2.2 Distribución de Monómero	177

1.2.3 Implementación y Solución del Problema	178
1.2.4 Método de Error en Variables	179
1.3 Modelo de la Copolimerización con Entrecruzamiento	181
1.3.1 Distribución de Componentes	182
1.3.2 Solución del Problema	182
1.4 Modelo para la Homopolimerización y Copolímerización Lineal de Monómeros Fluorados	183
Referencias	183

Lista de Figuras

Figura		Página
1.1	Representación Esquemática de la Región Supercrítica	17
3.1	Representación Esquemática del Proceso de Dispersión	51
3.2	Polimerización de MMA en scCO ₂ a 65 °C y 206.8 bar (3000 psia). (a) Conversión contra tiempo; y (b) Pesos Moleculares promedio en número y peso, M _n y M _w , contra conversión.	64
3.3	Polimerización de MMA en scCO ₂ a 65 °C y 140 bar (presión inicial). (a) Conversión contra tiempo; y (b) Pesos Moleculares promedio en Número y Peso, M _n y M _w , contra conversión.	66
3.4	Distribución entre las fases de (a) monómero (b) solvente	68
3.5	Análisis de Residuales para (a) caso 1 y (b) caso 2	70
3.6	Polimerización de estireno en scCO ₂ a 65°C y 360 bar	71
3.7	Polimerización de estireno en sc CO ₂ a 80°C y 300 bar	72
3.8	Polimerización de estireno en sc CO ₂ a 80°C y 500 bar	73
3.9	Polimerización de estireno en sc CO ₂ a 80°C y 1500 bar	73
3.10	Polimerización de estireno en sc CO ₂ a 60°C y 138 bar	75
4.1	Efecto de k _p y k _t en la rapidez de polimerización para la polimerización de FOA en scCO ₂ , a P= 207 bar y T= 60 °C.	92
4.2	Efecto de k _p y k _t en el desarrollo de pesos moleculares (M _n y M _w) para la polimerización de FOA en scCO ₂ , a P= 207 bar y T= 60 °C.	93
4.3	Efecto de la concentración inicial de fluoromonómero en la rapidez de polimerización para la copolimerización de TFE y VAc a las condiciones experimentales estudiadas por Baradie and Shoichet ²¹ .	94

4.4	Efecto de la concentración inicial de fluoromonómero en la evolución de pesos moleculares para la copolimerización de TFE y VAc a las condiciones experimentales estudiadas por Baradie and Shoichet ²¹ .	96
4.5	Efecto de la concentración inicial de fluoromonómero en el índice de polidispersidad para la copolimerización de TFE y VAc a las condiciones experimentales estudiadas por Baradie and Shoichet ²¹ .	97
4.6	Efecto de la concentración inicial de fluoromonómero en la composición del copolímero para la copolimerización de TFE y VAc a las condiciones experimentales estudiadas por Baradie and Shoichet ²¹ .	98
5.1	Representación esquemática de la copolimerización en dispersión de monómeros vinílicos/divinílicos en scCO ₂ , con énfasis en las especies presentes en cada fase, y en las etapas del proceso.	112
5.2	Efecto de la constante de propagación, k_{11} , en (a) la rapidez de polimerización, (b) Longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento.	138
5.3	Efecto de la constante de terminación bimolecular, k_t , en (a) la rapidez de polimerización, (b) promedio en número y peso de la longitud de cadena, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento.	140
5.4	Efecto de la constante de propagación a través de dobles enlaces colgantes, k_p^* , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción gel, y (d) densidad de entrecruzamiento.	142
5.5	Efecto de la constante cinética de ciclamiento primario, k_{cp} , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	144
5.6	Efecto del parámetro de volumen libre, A_2 , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	146
5.7	Efecto de la conversión crítica, x_s , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	148

5.8	Efecto de la concentración inicial de iniciador, $[I]_0$, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	150
5.9	Efecto de la concentración inicial de monómero, $[M]_0$, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	152
5.10	Efecto de la fracción mol inicial del agente de entrecruzamiento (DVB), f_{20} , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	155
5.11	Efecto de la presión, P, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	157
5.12	Efecto de la Temperatura, T, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	159
5.13	Efecto de la solubilidad del CO_2 en el monómero, K, en la fase dispersa, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento	161
5.14	Comparación de las predicciones de rapidez de polimerización contra el dato experimental de Cooper et al. ^{23,24} para la copolimerización de EVB/DVB a $T= 65\ ^\circ C$, $P= 310\ bar$, $[AIBN]_0= 0.0974\ M$, $[M]_0=1.6025\ M$, en un reactor de 10 mL.	162

Lista de Tablas

Tabla		Página
3.1	Mecanismo de Reacción para la Polimerización en Dispersión en scCO ₂	49
3.2	Diferencias entre los Modelos	50
3.3	Ecuaciones Cinéticas y de Momentos para el Modelo 1	52
3.4	Ecuaciones para los Efectos difusionales usados en la Homopolimerización por Radicales Libres	52
3.5	“Pasos” de Transferencia de Masa asociados a la partición de los componentes entre las dos fases (continua y dispersa) en la polimerización en dispersión en scCO ₂	56
3.6	Implementación en Predici [®] del Mecanismo de la Polimerización en Dispersión en scCO ₂	59
3.7	Condiciones de Reacción para la polimerización de MMA en scCO ₂	60
3.8	Parámetros para la Polimerización de MMA	60
3.9	Condiciones de Reacción para la Polimerización de Estireno en scCO ₂	61
3.10	Parámetros para la Polimerización de estireno en scCO ₂	62
4.1	Mecanismo de Reacción para una Copolimierización Binaria por Radicales Libres	85
4.2	Mecanismo de Reacción para la Homopolimerización por Radicales Libres	86
4.3	Ecuaciones Cinéticas y de Momentos para la Copolimerización Binaria por Radicales Libres	87
4.4	Ecuaciones para Efectos Difusionales usadas en la Copolimerización Binaria por Radicales Libres	88

4.5	Pseudo-Constantes Cinéticas (Suposición Pseudo-Homopolímero) para la Copolimerización Binaria por Radicales Libres	89
4.6	Parámetros Físicos y Cinéticos para la Homopolimerización por Radicales Libres de FOA en scCO ₂	90
4.7	Parámetros Cinéticos para la Copolimerización por Radicales Libres de TFE/VAc en scCO ₂	90
5.1	Mecanismo de Reacción para la Copolimerización por Radicales Libres de Monómeros Vinílicos/divinílicos	114
5.2	Parámetros Cinéticos para la Copolimerización por Radicales Libres con Entrecruzamiento de EVB/DVB en scCO ₂	134
5.3	Parámetros Físicos y de Volumen Libre para la Copolimerización por Radicales Libres con Entrecruzamiento de EVB/DVB en scCO ₂	135

Resumen

En este trabajo se aborda el modelado matemático de la cinética y evolución de pesos moleculares de procesos de homopolimerización y copolimerización (lineal y no lineal) por radicales libres, en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. Primero se aborda el caso más sencillo que es el de la homopolimerización de monómeros vinílicos. El modelo cinético propuesto para la homopolimerización en dispersión por radicales libres se comparó con otros modelos, usando como casos de estudio las homopolimerizaciones de metacrilato de metilo (MMA) y estireno en dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$). Se puso énfasis en las diferentes aproximaciones usadas para modelar la partición de los componentes entre las fases continua y dispersa. Se usaron datos experimentales de la literatura y algunos adicionales generados en nuestro grupo de trabajo para las homopolimerizaciones de estireno y MMA, utilizando diferentes tipos de estabilizadores, para guiar este estudio.

La segunda parte consistió en el desarrollo de un modelo matemático para la copolimerización no lineal por radicales libres con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. Se escogió como caso de estudio la copolimerización de estireno y divinilbenceno. Se estudiaron los efectos que tienen los parámetros físicos y constantes cinéticas sobre la conversión, evolución de pesos moleculares, composición del copolímero, aparición del punto de gelación, fracción de gel y densidad de entrecruzamiento.

Por último, se usó un caso simplificado del modelo anterior para simular la cinética de homopolimerización lineal y copolimerización por radicales libres de fluoromonómeros en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. Se usaron como caso de estudio la homopolimerización homogénea de acrilato de dihidroperfluorooctilo (FOA) y la copolimerización con precipitación sin surfactante de tetra fluoro etileno (TFE) con acetato de vinilo (VAc), en dióxido de carbono supercrítico.

Abstract

Mathematical models for the free radical linear and non linear homo- and copolymerization kinetics and molecular weight development of vinyl/divinyl monomers in supercritical carbon dioxide (scCO₂) have been developed and validated.

The first case addressed in this thesis was the free radical dispersion homopolymerization of vinyl monomers in scCO₂. The proposed kinetic model was compared against the only two other kinetic models reported in the literature, and against experimental data of methyl methacrylate (MMA) and styrene homopolymerizations in scCO₂. Calculation of the partition of components between the continuous and dispersed phases was emphasized. Experimental data from the literature and some data generated in our group for the solution and dispersion polymerizations of styrene and MMA, using different types of stabilizers, were used to guide the study.

In the second part of the thesis, a mathematical model for the free radical copolymerization kinetics with crosslinking of vinyl/divinyl monomers in scCO₂ was developed. The copolymerization of styrene and divinylbenzene was analyzed as a case study. The effects of the physical and kinetic parameters on monomer conversion, molecular weight development, copolymer composition, appearance of the gelation point, gel fraction and crosslinking density were studied.

Finally, a simplified case of the previous model was used to simulate the free radical linear homo- and copolymerization kinetics of fluoromonomers in scCO₂. The homogeneous homopolymerization of dihydroperfluorooctyl acrylate (FOA) and the surfactant-free precipitation copolymerization of tetrafluoroethylene (TFE) with vinyl acetate (VAc) in supercritical carbon dioxide were used as case studies.

CAPÍTULO 1

1.1 PREÁMBULO

En la industria de manufactura de plásticos a nivel mundial, se utilizan cada año más de 7 mil millones de toneladas métricas de disolventes orgánicos y halogenados como auxiliares de procesos, agentes de limpieza y dispersantes. Es por ello que la industria de disolventes está considerando alternativas que puedan reducir o eliminar el impacto negativo que la emisión de disolventes pueda tener sobre el medio ambiente. Para reducir la contaminación por disolventes se tienen que encontrar nuevas maneras de producir plásticos, que sean “amigables” con el ambiente desde el inicio.

Los fluidos supercríticos son considerados frecuentemente como alternativas amigables con el ambiente para ser utilizados como disolventes en varios sectores de la industria de procesamiento químico. Para la mayoría de las aplicaciones se emplea agua o dióxido de carbono.

El agua fue por mucho tiempo un disolvente muy atractivo, pero la necesidad de invertir en procesos costosos y no siempre eficaces de tratamiento de aguas de desecho, reducen este atractivo. El CO₂ supercrítico es una alternativa viable y prometedora para sustituir a los disolventes utilizados en la síntesis de polímeros. Esto resulta de las propiedades especiales de este fluido, sus efectos sobre el polímero y sus ventajas ambientales.

Se dice que un fluido es supercrítico cuando su temperatura y presión exceden la temperatura (T_c) y presión críticas (P_c)¹. La Figura 1.1² muestra una representación esquemática de la organización de las moléculas desde el estado sólido hasta el estado supercrítico.

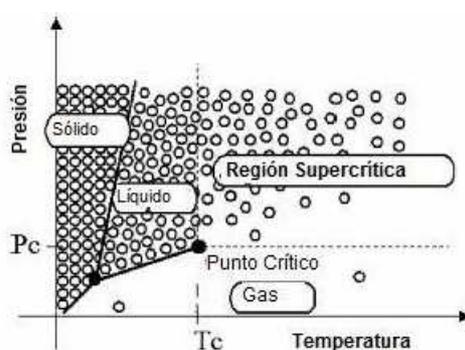


Figura 1.1 Representación Esquemática de la Región Supercrítica

En un fluido supercrítico no se distinguen el estado líquido ni el gaseoso, debido a que ambos desaparecen para formar una sola fase. Tienen lo mejor de dos mundos: pueden tener difusividades como gases 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. Las altas difusividades tienen implicaciones importantes en la cinética de polimerización y en el procesamiento de polímeros, como por ejemplo, la disminución del efecto “jaula” en la cinética de descomposición de iniciadores¹. Otras ventajas específicas del CO₂ supercrítico como disolvente en particular incluyen su abundancia en la naturaleza, su nula toxicidad e inflamabilidad, y su bajo precio, así como su punto crítico fácilmente alcanzable (31.1 °C y 73.8 bar). Dado que es un gas ambiental, puede ser reciclado después de ser utilizado para evitar cualquier contribución al efecto invernadero.

Existen muchas consecuencias importantes sobre el secado, la solubilidad y el plastificado de polímeros cuando se utiliza CO₂ supercrítico como el disolvente para la polimerización. 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 requeridos en la manufactura de polímeros para remover disolventes, y/o representa una potencial disminución de costos y ahorro importante de energía.

La solubilidad juega un papel muy importante en la síntesis de polímeros. Mientras que el CO₂ supercrítico es buen disolvente para la mayoría de los compuestos no polares y algunos compuestos polares de bajo peso molecular¹, es un disolvente pobre para la mayoría de los polímeros de alto peso molecular, a condiciones moderadas (< 100 °C, < 350 bar). Los únicos polímeros que tienen buena solubilidad en CO₂ supercrítico son los fluoropolímeros amorfos y los silicones¹. Los requerimientos de solubilidad dictan los tipos de técnicas de polimerización empleadas.

Muchas reacciones de polimerización en dióxido de carbono a condiciones supercríticas son llevadas a cabo en procesos heterogéneos, como las polimerizaciones en precipitación, dispersión, o emulsión, debido a la insolubilidad de la mayoría de los polímeros en CO₂¹. El tipo de proceso específico depende de las solubilidades del monómero e iniciador en el dióxido de carbono.

El estudio de los procesos de producción de polímeros ramificados y entrecruzados es de gran importancia e interés, dadas sus propiedades especiales y múltiples aplicaciones. Los polímeros entrecruzados tienen una estructura no lineal. Estos materiales tienen una gran resistencia mecánica y química, así como una gran capacidad de absorción de disolventes. Entre las muchas aplicaciones de este tipo de materiales podemos mencionar: mecanismo de curado de resinas para recubrimientos, adhesivos, hidrogeles para uso biomédico y farmacéutico, hidrogeles polielectrolíticos (super-absorbentes), aplicaciones cromatográficas, piezas dentales, lentes de contacto, materiales para separación y ultrafiltración, materiales resistentes a ruido y vibraciones extremas, etc.

El poli(estireno/divinilbenceno) es un copolímero entrecruzado utilizado en aplicaciones cromatográficas y precursor de las resinas de intercambio iónico, además de otros usos. También es un sistema modelo en el estudio de la formación de redes poliméricas vía copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento.

El estudio experimental de la copolimerización en dispersión en condiciones supercríticas de divinilbenceno comercial (una mezcla de etilvinilbenceno y divinilbenceno) fue realizado por Cooper y colaboradores³, reportando la distribución final de tamaños de partícula y las conversiones finales. Se estudiaron aspectos como el efecto de la concentración de monómero, agitación mecánica y concentración de estabilizador sobre la conversión y tamaños de partícula finales. Desafortunadamente, en ese estudio no se tomaron en cuenta los efectos de la temperatura y la presión, ni se investigó la cinética de copolimerización. Sería muy importante conocer el efecto de la presión sobre la cinética de polimerización.

A pesar de la gran relevancia de estos primeros estudios es necesario tener estudios más sistemáticos, así como un mejor entendimiento del fenómeno de formación de redes poliméricas en CO₂ supercrítico.

Debido a lo anterior se tiene especial interés en estudiar la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en dióxido de carbono en condiciones supercríticas, poniendo especial atención al caso de estireno/divinilbenceno, con el propósito de obtener un modelo matemático que permita calcular la conversión total de monómero, los promedios y distribución de pesos moleculares, la densidad de entrecruzamiento y la cantidad de gel producido.

Las propiedades de los fluidos supercríticos y las ventajas ambientales que ofrecen cuando son utilizados como disolventes, han incrementado la atención de la comunidad de ciencia e ingeniería de los polímeros en este tema¹. La literatura sobre el tema es extensa, y continúa creciendo, como se puede apreciar en el artículo de revisión de Kendall y colaboradores¹. Sin embargo, hasta la fecha no se le ha dado mucha atención al modelado del proceso de polimerización en condiciones supercríticas. Las referencias detectadas sobre este tema provienen de los grupos de DeSimone⁴, Kiparissides⁵ y Morbidelli⁶.

Debido a la poca producción en esta área y a los importantes aspectos que aún no se entienden de los procesos de polimerización en condiciones supercríticas, el esfuerzo de este trabajo se centra no sólo en la creación de un modelo tanto para la copolimerización y la homopolimerización, sino también en compararlo con otros modelos encontrados en la literatura (para el caso de homopolimerización lineal) para conocer las ventajas y desventajas que poseen cada uno de ellos.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto fue desarrollar y validar modelos matemáticos para procesos de copolimerización por radicales libres en dióxido de carbono a condiciones supercríticas (proceso de polimerización en dispersión) que brinden información sobre la cinética de reacción, la evolución de pesos moleculares; así como otras propiedades estructurales (densidad de entrecruzamiento y composición del copolímero). Para alcanzar el objetivo global se plantearon los objetivos específicos descritos a continuación.

1.2.1 Objetivos Específicos

1. Proponer un modelo matemático para la homopolimerización en dispersión de monómeros vinílicos (MMA y Estireno) en dióxido de carbono en condiciones supercríticas, utilizando un modelo de complejidad intermedia para el cálculo del equilibrio de fases.

2. Comparar el desempeño del modelo de homopolimerización lineal desarrollado en el punto anterior, contra otros modelos cinéticos disponibles en la literatura.
3. Desarrollar un modelo matemático para la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en condiciones supercríticas, utilizando para ello un modelo simple de equilibrio de fases.
4. Probar el modelo matemático de copolimerización no lineal para un caso simplificado en el cual la copolimerización es homogénea y lineal (sin entrecruzamiento).

1.3 CONSIDERACIONES

El trabajo desarrollado parte de la premisa de que el estudio de homopolimerización de monómeros vinílicos en dióxido de carbono a condiciones supercríticas, y su respectiva copolimerización, entre ellos o con otros monómeros, ocurren por un proceso de polimerización en dispersión. En ese sentido, algunas de las consideraciones de los modelos desarrollados fueron las siguientes:

1. El mecanismo de reacción no se ve modificado por la presencia del dióxido de carbono en estado supercrítico.
2. El único efecto de la presión en el mecanismo de reacción es el de modificar las densidades y propiedades físicas de los componentes, así como los valores de las constantes cinéticas de reacción.

1.4 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

Como se puede apreciar en la sección de preámbulo de este capítulo, la mayor parte de la investigación a nivel mundial sobre polimerización en dióxido de carbono en condiciones supercríticas se ha enfocado a intentar llevar a cabo reacciones conocidas en el nuevo medio de dispersión, buscando la mejora de propiedades o ventajas tecnológicas, o la

síntesis de nuevos productos en este medio de reacción especial. Es muy poca la investigación con enfoque de ingeniería química que busque entender el proceso de polimerización para optimizar las propiedades de los materiales o condiciones de operación, o estudiar el escalamiento a nivel piloto, con una visión global, es decir tanto procesos químicos, físicos y termodinámicos, utilizando modelos matemáticos.

Solo los grupos de DeSimone⁴, Kiparissides⁵, Morbidelli⁶ y el grupo de trabajo del asesor de esta tesis^{7,8} se han abocado al trabajo de modelado y validación experimental de modelos cinéticos para procesos de polimerización en CO₂ supercrítico. No obstante, en el primer caso se concentraron en modelar un proceso heterogéneo como si fuera homogéneo⁴, mientras que los trabajos de los grupos de Kiparissides⁵ y Morbidelli⁶ se enfocaron al caso más simple de homopolimerización lineal convencional por radicales libres de metacrilato de metilo.

La mayoría de los resultados presentados en este trabajo, ya fueron publicados o aceptados para publicación en revistas especializadas en las áreas de ciencia e ingeniería de polímeros. A partir del capítulo 3, cada capítulo representa un artículo. Por lo tanto, cada capítulo presenta una estructura propia (con sus propios objetivos, conclusiones y referencias). Aunque cada capítulo tiene su propia estructura, existe una secuencia y estructura lógica en toda la tesis. Se comienza con una visión general del problema, seguido por la revisión bibliográfica que se hizo durante la realización del trabajo, después se presentan los problemas que se abordaron, iniciando por el más sencillo: homopolimerización de monómeros vinílicos en condiciones supercríticas, copolimerización lineal homogénea de fluoromonómeros en fluidos supercríticos y finalmente, la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en fluidos supercríticos. A continuación se ofrece una explicación más detallada de cada capítulo.

El capítulo uno nos proporciona una descripción general del problema, ofreciendo un panorama global de las motivaciones que nos llevaron a la realización de este proyecto. También se explica la estructura de la tesis, así como el objetivo principal y los específicos de esta investigación.

En el capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica global, enfocada en reportar los adelantos en el área de polimerización en fluidos supercríticos (estado del arte) y la

recopilación de datos experimentales, así como de otros parámetros físicos y cinéticos. Esta búsqueda fue continua durante la realización del trabajo.

Existe una diferencia cronológica entre la secuencia en que se presentan los artículos en esta tesis y su fecha de publicación. Se pudo iniciar con el caso más complejo dadas la experiencia acumulada en el grupo de trabajo del asesor de esta tesis y la formación de la autora de la misma, en aspectos de modelación de cinética de copolimerización no lineal (en fase homogénea, a presiones bajas). Aunque el trabajo se inició abordando el caso de homopolimerización lineal, usando un modelo simple de equilibrio de fases (Modelo 1 del Capítulo 3), ese modelo en sí mismo, en esas condiciones (homopolimerización lineal), no tenía las características suficientes de originalidad para ser publicado (ya se habían reportado el modelo de Kiparissides⁹, que tenía características similares), pero sí permitió obtener una estructura de partida para desarrollar el modelo del caso no lineal con entrecruzamiento, el cual era una contribución original inédita que fue muy bien recibida, y que ya cuenta con varias citas en la literatura científica. Teniendo un modelo general de copolimerización no lineal, resultaba relativamente sencillo estudiar un sistema de menor complejidad (copolimerización lineal), pero para un proceso comercial nuevo, del cual no se tiene mucha información en la literatura abierta (proceso de producción de fluoropolímeros en CO₂ supercrítico, de DuPont[®]). Para poder publicar el modelo sencillo de homopolimerización lineal en CO₂ supercrítico, se realizó un estudio comparativo de las premisas, nivel de complejidad en el modelado y desempeño de los modelos existentes en la literatura, incluyendo el modelo propuesto en este trabajo (Modelo 1 del Capítulo 3), y uno adicional, de complejidad intermedia, también propuesto en el grupo de trabajo en el que participó la autora de esta tesis.

Una vez entendida la cronología del desarrollo de esta tesis, a continuación se describe en forma más específica el contenido de los capítulos 3 a 5, los cuales representan contribuciones originales al campo de la ciencia e ingeniería de polímeros.

Una vez que se tenía un modelo sencillo de partición de componentes entre las fases para una homopolimerización lineal en dispersión (Modelo 1 del Capítulo 3), se escogió como punto de partida para el caso no lineal un modelo para la copolimerización homogénea con entrecruzamiento, desarrollado por Vivaldo-Lima y colaboradores¹⁰. Una vez comprendido este modelo y todas las variables que utiliza, se procedió a realizar las

modificaciones necesarias para poder ser utilizado a condiciones supercríticas, lo cual implicó extender un modelo de copolimerización en masa/solución (una sola fase) a un modelo de copolimerización en dispersión (dos fases). Las ecuaciones resultantes (usando el modelo sencillo de partición de componentes entre las fases), así como las diferentes simulaciones que se realizaron se describen en el Capítulo 5. Los resultados de este capítulo se publicaron en la revista *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Quintero-Ortega et al. 2005, 44, 2823-2844).

Ya con dicho modelo, se procedió a modelar un caso simplificado, como una forma de probar la consistencia y poder predictivo del modelo de copolimerización no lineal. Dicho caso simplificado corresponde a la homopolimerización y copolimerización lineal de monómeros fluorados en condiciones supercríticas. Se obtuvieron los perfiles de conversión contra tiempo, evolución de pesos moleculares y composición del copolímero, y se propusieron valores preliminares para las constantes cinéticas más importantes. Dichos resultados se reportan en el Capítulo 4 y fueron publicados en la revista *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* (Quintero-Ortega et al. 2007, 44, 205-213).

Mientras se realizaron las actividades reportadas en los capítulos 4 y 5, se trabajó en el mejorar el modelo para la homopolimerización lineal de monómeros vinílicos. Se buscaba acoplar al modelo una ecuación de estado rigurosa, para tener una manera más confiable de calcular la partición de componentes entre las fases. Al no obtener mejores resultados preliminares que con el modelo sencillo, y al tener problemas importantes de implementación del modelo (el cual de hecho ya habían propuesto Kiparissides⁵ y Morbidelli⁶), se decidió cambiar de enfoque. Al revisar la literatura, notamos que uno de los aspectos principales de este tipo de polimerización no estaba completamente entendido. Por lo tanto, como se explicó anteriormente, se decidió hacer una comparación de modelos con diferentes grados de complejidad en la manera en que se calcula la distribución de los componentes entre las fases y establecer que tan complejo debe de ser el modelo en cuanto a la partición de componentes entre las fases, para que éste sea efectivo en cuanto a predicciones cinéticas y de evolución de pesos moleculares. Los resultados que se obtuvieron fueron reportado en el Capítulo 3 y aceptados para su publicación en la revista *Macromolecular Reaction Engineering* (Quintero-Ortega et al., in press, 2008).

En el Capítulo 6 se reportan las conclusiones generales a las cuales se llegó con la realización de este trabajo. Por último, en el apéndice se presentan algunos detalles del modelado presentado en este trabajo.

La autora de esta tesis, autora principal de los tres artículos que resultaron de la misma, fue quien realizó la mayor parte del trabajo intelectual y de cálculo. Los coautores tuvieron una participación significativa, ya sea proponiendo algunas estrategias, sugiriendo sistemas a analizar, como revisores, realizando algunos cálculos con herramientas (simuladores) secundarios, llevando a cabo trabajo experimental, o proponiendo agregar algunos detalles.

El Dr. Eduardo Vivaldo Lima, tutor de la autora de este trabajo, definió el enfoque y alcance del proyecto, contribuyó en la formación académica que necesitaba al inicio (cursos de maestría) y proporcionó las herramientas que necesitaba para iniciar el proyecto. El Dr. Gabriel Luna Bárcenas, miembro de mi comité tutorial, propuso el investigar más a fondo el efecto de la presión en el caso de la copolimerización con entrecruzamiento (Capítulo 5), y discutió con la autora de esta tesis muchos aspectos relacionados con las tecnologías de separación y procesamiento en CO₂ supercrítico. Tanto el Dr. Vivaldo como el Dr. Luna sirvieron como “árbitros” internos en la preparación de los artículos que resultaron de esta tesis. Para el artículo en IECR (2005), el Dr. Francisco Louvier me ayudó a entender físicamente el problema de copolimerización en CO₂ supercrítico y discutimos aspectos numéricos asociados a la solución de las ecuaciones. El Dr. Alvarado me proporcionó información importante y asesoría acerca de la termodinámica del sistema, y proporcionó ayuda para tratar de resolver el problema de la forma más rigurosa posible (usando la ecuación de estado de “Sánchez-Lacombe”). Por último el Dr. Isaac Sánchez, quien propuso uno de los modelos más rigurosos que existen para calcular el reparto de componentes en sistemas multifase en presencia de polímeros (la famosa ecuación de “Sánchez-Lacombe”), nos ayudó a escoger y justificar el modelo de reparto de componentes entre las fases.

Respecto al artículo publicado en JMS-PAC (2007) (Capítulo 4 de la tesis), el Dr. Ram B. Gupta (Auburn U., USA) sugirió analizar el caso de polimerización de fluoromonómeros (dada su importancia comercial) y colaboró en la recopilación de datos

cinéticos. El Dr. Alexander Penlidis (U. de Waterloo) proporcionó sugerencias importantes en la selección y forma de presentar los resultados, y en la interpretación de los mismos.

Para el artículo de comparación de modelos (Capítulo 3), aceptado en *Macromolecular Reaction Engineering*, el M. en I. Gabriel Jaramillo colaboró en la implementación del “Modelo 2” y simulaciones usando el simulador comercial Predici[®], el cual había sido desarrollado por la M. en I. Luz Castellanos para el caso de polimerización de MMA. El M. en I. Pedro García Moran llevó a cabo la parte experimental para la homopolimerización de estireno en solución (Caso 7, Capítulo 3). Cabe resaltar que G. Jaramillo, L. Castellanos y P. García son o han sido miembros del grupo de trabajo en la FQ-UNAM del tutor de esta tesis.

REFERENCIAS.

1. Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J.L.; DeSimone, J. M. “*Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide*” *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543-563.
2. Cansell, F.; Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A.; “*Review on Materials Science and Supercritical Fluids*” *Current Opinion in Solid State and Mat. Sci.*, 7, **2003**, 331-340.
3. Cooper, A. I.; Hems, W. P.; Holmes, A. B. “*Synthesis of Highly Cross-linked Polymers in Supercritical Carbon Dioxide by Heterogeneous Polymerization*” *Macromolecules* **1999**, 32, 2156-2166.
4. Charpentier, P. A.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. “*Continuous Precipitation Polymerization of Vinylidene Fluoride in Supercritical Carbon Dioxide: Modeling the Rate of Polymerization*”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4588-4596.
5. Chatzidoukas, C.; Pladis, P.; Kiparissides, C., “*Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide*”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 743-751.
6. Mueller, P. A.; Storti, G.; Morbidelli, M. “*The reaction locus in supercritical carbon dioxide dispersion polymerization. The case of poly(methyl methacrylate)*”. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 377-397.
7. Quintero-Ortega, I. A.; Vivaldo-Lima, E.; Luna-Bárceñas, G.; Alvarado, J. F. J.; Louvier-Hernández, J. F.; Sánchez, I. C. “*Modeling of the Free-radical Copolymerization kinetics with Cross Linking of Vinyl/Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide*”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2823-2844.

8. Quintero-Ortega, I. A.; Vivaldo-Lima, E.; Gupta, R. B.; Luna-Bárcenas, G.; Penlidis, A. “*Modeling of the Homogeneous Free-Radical Copolymerization kinetics of Fluoromonomers in Carbon Dioxide at Supercritical Conditions*” J. Macrom. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem., **2007**, 44, 205-213
9. Kiparissides, C.; Pagalos, N.; Chatzidoukas, C.; Mantelis, C. “*Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Fluids*”, International Conference of High-Pressure Chemical Engineering, **1999**, Germany, March 3-5.
10. Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; and Wood, P. E. “*Batch Reactor Modeling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene up to High Conversions*” Polym. React. Eng. **1994**, 1&2, 87.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para conocer los distintos avances y trabajos recientes en el área, se realizó una revisión bibliográfica de los últimos cuatro años. Para referencias anteriores se puede recurrir al artículo de revisión realizado por Kendall y colaboradores¹, el cual incluye los avances ocurridos en el área de polimerización en CO₂ en condiciones supercríticas así como las síntesis realizadas y los problemas encontrados.

2.1 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO EN CADENA.

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

El uso de CO₂ como medio de polimerización se inició cuando los siloxanos y fluoropolímeros amorfos fueron identificados como material polimérico con alta solubilidad en CO₂, a temperaturas y presiones fácilmente accesibles. Este descubrimiento abrió paso a nuevas áreas de investigación en CO₂, principalmente polimerizaciones homogéneas, pero también en dispersión y emulsión.

2.1.1 Polimerización por Radicales Libres¹.

Las polimerizaciones por radicales libres pueden ser clasificadas como reacciones homogéneas o heterogéneas. En una polimerización homogénea todos los componentes, monómero, iniciador y polímero, son solubles en el disolvente a lo largo de la reacción; una polimerización heterogénea contiene al menos un componente insoluble en algún punto de

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

En una reacción de polimerización con precipitación, una mezcla inicialmente 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 de calor durante la polimerización.

Una polimerización en dispersión comienza como una mezcla homogénea debido a la solubilidad del monómero e iniciador en la fase continua. Una vez que los radicales oligoméricos en crecimiento alcanzan un peso molecular crítico, las cadenas ya no son solubles en el medio de reacción y ocurre una separación de fases. En este sentido, 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. Debido a la buena solubilidad de muchas moléculas pequeñas en CO₂, la polimerización en dispersión constituye el mejor método heterogéneo que se ha desarrollado para producir polímeros de alto peso molecular importantes industrialmente.

En contraste con la polimerización en dispersión, la mezcla de reacción en una polimerización en emulsión es inicialmente heterogénea debido a la baja solubilidad del monómero en la fase continua. Como resultado de la cinética de la polimerización en emulsión, puede producirse polímero de alto peso molecular a altas velocidades. 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 excepciones.

2.1.1.1 Homopolimerización en Dispersión y Emulsión.

Giles y colaboradores² estudiaron la polimerización por radicales libres de metacrilato de metilo (MMA) utilizando nuevos estabilizadores injertados. Estos estabilizadores fueron efectivos a bajas concentraciones de emulsificante, teniéndose altos rendimientos con pesos moleculares considerables. El incremento de la longitud injertada por sólo dos carbonos tiene un efecto sustancial, haciéndolo más eficiente como estabilizador, trabajando a menores concentraciones y produciendo partículas más pequeñas. Fehrenbacher y Ballauf³ presentaron un estudio de polimerización de MMA a 330 bar, en el que se monitoreó la formación de partículas por turbidimetría y los resultados obtenidos están en acuerdo semi-cuantitativo con el modelo propuesto por Paine.

Christian y colaboradores⁴ estudiaron la polimerización en dispersión de metacrilato de metilo en CO₂ supercrítico con un estabilizador comercial monofuncional (Krytox 157FSL) para establecer las interacciones del polímero y el grupo terminal del estabilizador a través del uso de espectroscopía infrarroja. Shiho y DeSimone⁵ reportaron la polimerización exitosa de acrilonitrilo en CO₂ en condiciones supercríticas utilizando un copolímero en bloque como estabilizador, obteniendo partículas de poli(acrilonitrilo) de tamaño submicrónico; se estudiaron los efectos de la concentración inicial de acrilonitrilo, estabilizador y la presión de la reacción. Se observó un aumento en el diámetro de la partícula final conforme se aumentaba la concentración inicial de monómero y se disminuía la concentración de estabilizador añadido. Anteriormente, los mismos autores⁶ reportaron la síntesis de poliestireno en CO₂ utilizando acrilato de polifluorooctilo (PFOA) como estabilizador. Obtuvieron altos rendimientos (>85%) de partículas de poliestireno, esféricas y uniformes, después de 40 horas, a 370 bar. Así mismo, se encontró que el diámetro de la partícula es dependiente de la cantidad de estabilizador añadida.

Carson y colaboradores⁷ estudiaron la polimerización de 1-vinil-2-pirrolidona (VP) utilizando PFOA de bajo peso molecular como estabilizador. También se observó el efecto de la concentración de estabilizador, concentración de monómero y presión del CO₂ sobre el producto obtenido. Observaron que el tamaño de partícula disminuye conforme se aumenta la concentración de estabilizador.

Shiho y DeSimone⁸ reportaron la síntesis exitosa de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) en dióxido de carbono como fase continua y un copolímero en bloque como estabilizador (poliestireno y poli(acrilato de 1,1-dihidroperfluorocilo)). La mezcla fue bien emulsificada con el surfactante y la polimerización se mantuvo estable durante todo el tiempo de reacción. También estudiaron la polimerización en dispersión de estireno en dióxido de carbono en condiciones supercríticas utilizando copolímeros al azar como estabilizadores⁹. Se obtuvo un alto rendimiento de partículas de poliestireno de tamaño micrónico. Se encontró que el diámetro de la partícula depende de la composición del estabilizador, así como del porcentaje en peso del estabilizador añadido. También estudiaron una serie de homopolimerizaciones y copolimerizaciones radicáticas en dióxido de carbono supercrítico¹⁰. La homopolimerización tuvo un buen rendimiento, el producto fue prácticamente insoluble en CO₂ puro. Se estudiaron las copolimerizaciones de metacrilato de propil (trimetilsililo)xilil (SiMA) con metacrilato de metilo, metacrilato de 1,1-dihidroperfluorocilo y estireno con varias relaciones de alimentación de monómero, tanto en masa como en CO₂.

Cooper y colaboradores¹¹ sintetizaron polímeros macroporosos utilizando CO₂ supercrítico logrando obtener un gran control sobre el tamaño de los poros así como de su distribución, variando la densidad del solvente.

Howdle y colaboradores¹² sintetizaron PMMA con un estabilizador nuevo; perfluoropoliéster, obteniéndose un pequeño residuo del estabilizador en el producto final. Rosell y colaboradores¹³ también sintetizaron PMMA con el estabilizador comercial Krytox 157FSL, estudiando el efecto del mezclado en la conversión, pesos moleculares y morfología. El grupo de Morbidelli presentó un procedimiento experimental nuevo para evaluar el coeficiente de partición de los oligómeros en este tipo de polimerización como función de la longitud de cadena¹⁴.

Woods y colaboradores¹⁵ hicieron un estudio para diferentes estabilizadores. Casimiro y colaboradores¹⁶ estudiaron la formación de micropartículas entrecruzadas de P(DEGDMA) mediante una polimerización heterogénea usando Krytox 157FSL como estabilizador. El grupo de trabajo de DeSimone¹⁷ estudió la síntesis de nuevos fluoropolímeros, haciendo énfasis en la influencia de la concentración de iniciador, temperatura y concentración inicial de monómero.

2.1.1.2 Copolimerización en Dispersión y Emulsión.

Wang y colaboradores¹⁸ realizaron la polimerización en dispersión de metacrilato de diglicilo (GMA), utilizando PDMA como estabilizador, obteniéndose un polvo fino de partículas de micropolímero entrecruzado. Se obtuvo alto rendimiento en cortos tiempos de reacción (< 4 h).

Shiho y DeSimone¹⁹ encontraron que un monómero acrílico y uno de silicón pueden copolimerizar en CO₂ de manera homogénea con un alto grado de PDMS incorporado al copolímero. Se describen las copolimerizaciones de metacrilato de 1,1-dihidro perfluorooctilo (FOMA) y polidimetil siloxano terminado en metacriloxipropilo (M-PDMS), así como la homopolimerización de M-PDMS

Baradie y Shoichet²⁰ copolimerizaron tetrafluoroetileno (TFE) y clorotrifluoroetileno (CTFE) con acetato de vinilo (VAc) en CO₂ supercrítico sin el uso de surfactantes, obteniendo alto rendimiento en la copolimerización. Se realizó la síntesis a bajas temperaturas de TFE/PDD en una celda de reacción a 35°C y 2000 psia²¹.

También se sintetizó el sistema estireno-MMA-glicidil MA a 120°C y 350 bar, sin la presencia de estabilizador, obteniéndose altas conversiones²². El grupo de DeSimone sintetizó varios surfactantes en bloque a través de diferentes técnicas para aplicaciones con CO₂.

2.1.1.3 Polimerización Radicálica Controlada.

En 1996, Odell y Hammer²³ patentaron el proceso de polimerización controlada con TEMPO en CO₂ supercrítico.

Xia y colaboradores²⁴ llevaron a cabo la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP) de metacrilatos fluorados en dióxido de carbono a condiciones supercríticas, además de la polimerización en dispersión de metacrilato de metilo en presencia de un surfactante polimérico fluorado como estabilizador, obteniendo partículas de látex con un peso molecular controlado.

Arita y colaboradores²⁵, realizaron la primera polimerización con RAFT para estireno obteniéndose bajas conversiones. El siguiente caso que estudiaron fue la polimerización controlada por RAFT de acrilato de metilo²⁶. Ryan y colaboradores²⁷, sintetizaron poliestireno en una polimerización controlada por nitroxidos, obteniéndose conversiones de hasta el 70%, con una distribución ancha de pesos moleculares. McHale y colaboradores²⁸, también polimerizaron estireno por nitroxidos utilizando SG1 y estabilizador a 110 °C, obteniéndose una distribución cerrada de pesos moleculares.

2.1.1.4 Polimerización en Precipitación.

Debido al reciente interés industrial por utilizar CO₂ supercrítico, se han encontrado serias desventajas de los sistemas por lotes, como son: 1) reactores grandes y costosos, 2) dificultad para separar el polímero del solvente, 3) dificultad para reciclar el monómero sin reaccionar y el CO₂. Para evitar estas posibles desventajas, Charpentier y colaboradores²⁹ desarrollaron un proceso continuo para la polimerización con precipitación de fluoruro de divinilo (VF₂) y ácido acrílico (AA), obteniéndose mejores resultados que con los procesos por lotes. Se realizó una curva de calibración para el peso molecular del poliacrilonitrilo (PAN), utilizando un copolímero estándar.

Saraf y colaboradores³⁰, estudiaron la polimerización continua de fluoruro de vinilideno en un reactor de tanque agitado utilizando un iniciador químico. Se investigó el efecto de la concentración de alimentación de monómero, temperatura, tiempo de residencia, y agitación sobre la rapidez de polimerización.

2.2 ARTÍCULOS DE REVISIÓN.

Cooper³¹ enfocó su artículo de revisión en los avances recientes en la síntesis de polímeros y su procesamiento utilizando CO₂ supercrítico. Las técnicas que se incluyen son la polimerización homogénea, en solución, en precipitación, en dispersión, en emulsión y policondensación en masa. Se estudiaron las mezclas de polímeros y se mencionan las

ventajas de utilizar CO₂ en cada caso. Se revisó su uso como disolvente para procesamiento de polímeros. El objetivo principal era resaltar la amplia variedad de oportunidades disponibles a los químicos en materiales al utilizar CO₂. También realizó otra revisión en 2000,³² reportando los descubrimientos más recientes involucrando CO₂ supercrítico en el área de materiales orgánicos porosos, recubrimientos y litografías, síntesis de nanopartículas metálicas y procesamiento de biomateriales.

Beuermann y Buback³³ hicieron una revisión que considera la literatura hasta diciembre del 2000, el cual se basa principalmente en el material que utiliza la técnica PLP-SEC para obtener la constante cinética de propagación, k_p , para una amplia variedad de homopolimerizaciones y copolimerizaciones, con diferentes solventes incluidos el CO₂. También abarca el uso del método de un solo pulso (SP)-PLP, con espectroscopía infrarroja, para estimar el coeficiente de terminación, k_t .

En el 2001 Behles y DeSimone³⁴ realizaron una revisión sobre los descubrimientos de moléculas pequeñas, así como surfactantes poliméricos, que permiten las polimerizaciones en emulsión y dispersión, así como otros procesos.

En los últimos 10 años ha tenido lugar un gran crecimiento en la investigación que involucra el dióxido de carbono como disolvente inocuo con el ambiente. En su trabajo, Young y DeSimone³⁵ resaltaron los principales trabajos concernientes a la síntesis de polímeros, caracterización y sus aplicaciones desde el punto de vista de la química ambiental.

El uso de dióxido de carbono supercrítico como medio para producir sistemas de recubrimiento ha atraído mucho interés debido a los efectos ambientales de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) en los recubrimientos convencionales. Se puede lograr una gran disminución de estas emisiones si se reemplaza un poco o todo el disolvente orgánico por CO₂. También se obtienen grandes beneficios técnicos y comerciales, incluyendo una mejora en la eficiencia del recubrimiento, así como una disminución de los gastos de operación. Por esta razón Hay y Khan³⁶ realizaron una revisión sobre recubrimientos basados en CO₂, en el cual se mencionan tanto las aplicaciones potenciales como las existentes.

Tomasko y colaboradores³⁷ enfocan su trabajo en el uso de CO₂ como disolvente para el procesamiento físico de material polimérico en aplicaciones como impregnación, formación de partículas, espumado, mezclas e inyección.

Pourmortazovi y Hajimirsadeghi³⁸ revisaron los diferentes procesos (RESS, GAS, PGSS) para la formación de partículas muy finas de explosivos en dióxido de carbono supercrítico (scCO₂). Wood y colaboradores³⁹, hicieron una revisión de la síntesis y procesamiento de fluoropolímeros y materiales porosos en CO₂. Mientras que Cansell y colaboradores⁴⁰ se enfocaron en el procesamiento de materiales relacionado con la síntesis de partículas finas, síntesis de materiales porosos, síntesis de polímeros y modificación de superficies.

2.3 APLICACIONES

En el 2000 Royer y colaboradores⁴¹ construyeron un reómetro para medir la viscosidad de mezclas de polímeros plastificadas con CO₂ líquido y supercrítico. Se realizaron mediciones experimentales de la viscosidad en función de la rapidez de corte, presión, temperatura y concentración de CO₂ para tres mezclas comerciales de poliestireno. El CO₂ mostró ser un plastificante efectivo para el poliestireno, disminuyendo la viscosidad de la mezcla hasta en un 80%, dependiendo de las condiciones del proceso y la concentración de CO₂. Se desarrolló un modelo de volumen libre para predecir los efectos de la concentración de CO₂ y la presión sobre la reología de la mezcla. En el 2001 estudiaron el comportamiento reológico de mezclas de polímeros que contenían dióxido de carbono disuelto (hasta 6% en peso)⁴². En particular se estudió la viscosidad de poli(metacrilato de metilo), polipropileno, polietileno de baja densidad, y poli(fluoruro de divínilo). La viscosidad de todas las muestras mostró una reducción en la presencia de CO₂ dependiendo de la concentración, presión y polímero utilizado. Se desarrollaron dos modelos viscoelásticos para predecir los efectos de la concentración del CO₂ y la presión en la viscosidad de las mezclas de polímeros. La primera aproximación es una serie de ecuaciones análogas a la ecuación de Williams-Landell-Ferry; mientras que la segunda aproximación usa la ecuación de Arrhenius. Posteriormente diseñaron un reómetro para

medir la viscosidad de fluidos expuestos a CO₂ a alta presión⁴³. Las propiedades reológicas de los materiales en especial la viscosidad, pudo ser medida con hasta 5% de precisión.

Se llevó a cabo un proceso de extrusión reactiva para la funcionalización de polipropileno con anhídrido maleico en la presencia de CO₂ supercrítico⁴⁴. Se utilizó el dióxido de carbono para reducir la viscosidad de la mezcla y de esta manera tener un mejor mezclado de los reactivos. Areerat y colaboradores⁴⁵ midieron la viscosidad de una mezcla de polietileno de baja densidad y CO₂ supercrítico utilizando un reómetro capilar.

Gracias a sus propiedades se ha utilizado el CO₂ supercrítico como disolvente para fluoropolímeros utilizados como protecciones para edificios, puentes, monumentos, etc., tanto por los beneficios ambientales, como por los económicos⁴⁶.

Se ha utilizado CO₂ supercrítico como medio de proceso para facilitar la impregnación y subsiguiente polimerización de metacrilato de metilo en polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE),⁴⁷ teniendo una nueva ruta para preparar nanomateriales.

Resinas superabsorbentes preparadas por técnicas de polimerización iniciada por radiación ultravioleta fueron tratadas con dióxido de carbono supercrítico⁴⁸, obteniéndose una gran mejora en las propiedades de absorción de agua. Se estudiaron los efectos del tiempo de tratamiento así como la rapidez de despresurización del CO₂.

Uno de los incentivos ambientales más importantes para la industria de los polímeros es la reducción del monómero residual de los productos. Aunque se tienen varios métodos, éstos resultan largos y costosos. Se ha desarrollado un proceso de polimerización en postemulsión utilizando CO₂ supercrítico,⁴⁹ el cual disminuye la cantidad de monómero residual.

Wind y colaboradores⁵⁰ hicieron estudios experimentales sobre la dilatación de membranas de polimida expuestas a CO₂ a alta presión, haciendo hincapié en el tratamiento químico e hinchamiento de las membranas. Xu y Zhao⁵¹ utilizaron al CO₂ como agente de hinchamiento de una mezcla de poliestireno y poliuretano, caracterizándolo a través de estudios calorimétricos, reológicos e infrarrojos. Baradie y Shoichet⁵² sintetizaron terpolímeros, estudiando sus aplicaciones en recubrimientos. Lin y colaboradores⁵³ se enfocaron en la creación de un nuevo soporte de carbón sintetizado en un fluido en condiciones supercríticas, para las celdas de combustible de metanol.

Kunita y colaboradores⁵⁴ estudiaron el injertado de metacrilato de glicidilo en polipropileno usando CO₂ como el disolvente y agente de hinchamiento. Hicieron experimentos a diferentes presiones (50-180 bar) y temperaturas (50-120° C), encontrando que se puede controlar el nivel de injertamiento al cambiar las condiciones de procesamiento.

Por su parte, Liu y colaboradores⁵⁵, estudiaron el injertado de anhídrido maleico en polipropileno en estado sólido, observando el efecto del CO₂ en la temperatura de transición vítrea. Una de sus conclusiones es que la presión es un parámetro extra para controlar el injertamiento del anhídrido maleico.

Beuermann y colaboradores⁵⁶ realizaron la polimerización homogénea de estireno en CO₂ en un intervalo de temperatura de 40 a 80° C y presión de 300 y 1500 bar para determinar la constante cinética de propagación (k_p).

2.4 PROCESAMIENTO FÍSICO DE MATERIALES

En la industria farmacéutica un gran número de drogas son insolubles o pobremente solubles en agua. La bio-disponibilidad (porcentaje de droga absorbido, comparado con la dosis suministrada) de dichas sustancias está limitada por su solubilidad, la cual depende en gran parte del tamaño de partícula, ya que ésta debe estar disuelta para poder ser absorbida. Se han probado diferentes técnicas para disminuir el tamaño de las partículas, tales como: aplastado, pulverizado, molido, secado con spray, secado con frío y recristalización. Las desventajas de estas técnicas son la degradación térmica y química de los productos.

Los procesos más comunes que eliminan las desventajas encontradas en las técnicas tradicionales para disminuir el tamaño de partícula y obtener una distribución más cerrada de tamaños de partícula, son los procesos GAS (Gas Antisolvent Process) y RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions).

Dixon y Johnston⁵⁷ estudiaron experimentalmente el proceso GAS, haciendo mediciones de solubilidad para el sistema fenantreno-tolueno-CO₂. Para el mismo sistema, Elvassore y colaboradores⁵⁸ estudiaron experimentalmente la cinética de formación de partículas. Muhrer y colaboradores⁵⁹ modelaron la formación de partículas, mientras que

Bakkbakhi y colaboradores primero hicieron un estudio experimental⁶⁰ y después modelaron la distribución de tamaños de partícula con el software comercial Parsival⁶¹.

Tom y Debenedetti⁶² realizaron una investigación del proceso RESS, enfocándose en las características del proceso así como las ventajas que presenta sobre los procesos comunes de procesamiento físico de materiales.

Para el proceso RESS se encontraron varios estudios experimentales, para observar la cinética de cristalización⁶³; así como diferentes procesos para obtener fibras de polímero orgánicos⁶⁴, para estudiar la morfología y los factores que la afectan, como la presión y temperatura^{65,66,67} y, por último, la síntesis de nanocristales de explosivos⁶⁸.

Para el modelado matemático del proceso, se encontraron varios trabajos. Turner y colaboradores⁶⁹, hicieron un estudio experimental y modelaron el sistema como si fuera una nucleación clásica. Kwauk y Denenedetti⁷⁰, no incluyeron el término de coagulación en el modelo y lo resolvieron por el método de elementos finitos. Tanto Berends y colaboradores⁷¹ como Reverchon y colaboradores⁷² modelaron el sistema como si estuviera dividido en tres etapas. Helfgen y colaboradores⁷³ utilizaron la ecuación dinámica general, considerando el término de coagulación. Después hicieron otro modelo considerando la región supersónica como la más importante⁷⁴. Franklin y colaboradores⁷⁵ utilizaron la ecuación de Sánchez-Lacombe como ecuación de estado para conocer la solubilidad del soluto a las distintas condiciones del proceso. Por último Hirunsit y colaboradores⁷⁶, modelaron el sistema en tres etapas, sin considerar coagulación y lo resolvieron con el método de momentos.

2.5 MODELADO DE POLIMERIZACIONES EN CO₂ SUPERCRÍTICO

Como se puede apreciar, la mayor parte de la investigación a nivel mundial en polimerización en dióxido de carbono a condiciones supercríticas se ha enfocado a intentar llevar a cabo reacciones conocidas en el nuevo medio de dispersión, buscando la mejora de propiedades o ventajas tecnológicas, o la síntesis de nuevos productos en ese medio de reacción especial. Es muy poca la investigación con enfoque de ingeniería química que estudie el proceso de polimerización para optimizar las propiedades de los materiales o

condiciones de operación, o el escalamiento a nivel piloto, con una visión global, es decir tanto procesos químicos, físicos y termodinámicos, utilizando modelos, apoyados con herramientas matemáticas.

Solo los grupos de DeSimone⁷⁷, Kiparissides⁷⁸, Morbidelli⁷⁹ y este grupo de trabajo^{80, 81} se han abocado al trabajo de modelado y validación experimental de los mismos. En el primer caso se concentraron en modelar un proceso heterogéneo como si fuera homogéneo, mientras que los trabajos de los grupos de Kiparissides⁷⁸ y Morbidelli⁷⁹ se enfocaron en el caso más simple de homopolimerización convencional por radicales libres de metacrilato de metilo.

REFERENCIAS.

1. Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; and DeSimone, J. M. “*Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide*” *Chemical Reviews*, **1999**, 2, 543-563.
2. Giles, M. R.; O’Connor, S. J.; Hay, J. N.; Winder, R. J.; Howdle, S. M “*Novel Graft Stabilizers for the Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide*” *Macromolecules* **2000**, 33, 1996-1999.
3. Fehrenbacher, U.; Ballauf, M. “*Kinetics of the early stage of dispersion polymerization in supercritical CO₂ as monitored by turbidimetry. 2. Particle formation and locus of polymerization*” *Macromolecules* **2002**, **35**, 9, 3653-3661.
4. Christian, P.; Howdle, S. M.; Irvine, D. J. “*Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in supercritical carbon dioxide with a monofunctional pseudo-graft stabilizer*” *Macromolecules* **2000**, 33, 297-239.
5. Shiho, H.; DeSimone, J. M. “*Dispersion Polymerization of Acrylonitrile in supercritical Carbon Dioxide*” *Macromolecules* **2000**, 33, 1565-1569.
6. DeSimone, J. M.; Shiho, H. J. “*Preparation of Silicone Graft Copolymers by Homogeneous Radical Copolymerization in Supercritical Carbon Dioxide*” *Polym. Sci. Part A- Polym Chem.* **1999**, 37, 14, 2429-2437.

7. Carson, T.; Lizotte, J.; DeSimone, J. M. “*Dispersion Polymerization of 1-vinyl, 2-pyrrolydone in supercritical carbon dioxide*” *Macromolecules* **2000**, 33, 1917-1920.
8. Shiho, H.; DeSimone, J. M. “*Dispersion Polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in supercritical carbon dioxide*” *J. Polym. Sci. Part A-polym. Chem.* **2000**, 38, 3783-3790.
9. Shiho, H.; DeSimone, J. M. “*Dispersion Polymerization of styrene in Supercritical Carbon Dioxide utilizing Random Copolymers containing a Fluorinated acrylate for preparing micron-size polystyrene particles*” *J. Polym. Sci. Part A-polym. Chem.* **2000**, 38, 1146-1153.
10. Shiho, H.; DeSimone, J. M. “*Radical Polymerizations of a Silicone containing Acrylic Monomer in Supercritical Carbon Dioxide*” *J. Polym. Sci. Part A-polym. Chem* **2000**, 38, 3100-3105.
11. Cooper, A. I.; Wood, C. D.; Holmes, A. B. “*Synthesis of Well-Defined Macroporous Polymer Monoliths by Sol-Gel Polymerization in Supercritical CO₂*” *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 12, 4741-4744.
12. Wang, W.; Naylor, A.; Howdle, S. M. “*Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide with a Novel Ester End-Capped Perfluoropolyether Stabilizer*” *Macromolecules* **2003**, 36, 5424-5427.
13. Rosell, A.; Storti, G.; Morbidelli, M.; Bratton, D.; Howdle, S. M. “*Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Pseudo-graft Stabilizer: Role of Reactor Mixing*” *Macromolecules*, **2004**, 37, 2996-3004.
14. Bonavoglia, B.; Storti, G.; Morbidello, M.; “*Oligomers Partitioning in Supercritical CO₂*” *Macromolecules*, **2005**, 38, 5593-5601.
15. Woods, H. M.; Nouvel, C.; Licence, P.; Irvine, D. J.; Howdle, S. M.; “*Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide: An Investigation into Stabilizer Anchor Group*” *Macromolecules*, **2005**, 38, 3271-3282.
16. Casimiro, T.; Banet-Osuna, A. M.; Ramos, A. M.; Nunes da Ponte, M.; Aguilar, R. A. “*Synthesis of highly cross-linked poly(diethylene glycol dimethacrylate) microparticles in supercritical carbon dioxide*” *European Polymer Journal*, **2005**, 41, 1947-1953.
17. Wood, C. D.; Michel, U.; Rolland, J. P.; DeSimone, J. M. “*New Fluoropolymer Materials*” *J. of Fluorine Chemistry*, **2004**, 125, 1671-1676.
18. Wang, W. X.; Griffiths, R. M. T.; Naylor, A.; Giles, M. R.; Irvine, D. J.; Howdle, S. M. “*Preparation of Cross-linked microparticles of poly(glycidil methacrylate) by Dispersion Polymerization of glycidil methacrylate using a PDMS macromonomer as stabilizer in supercritical Carbon Dioxide*” *Polymer* **2002**, 43, 25, 6653-6659.
19. Shiho, H.; DeSimone, J. M. “*Preparation of Silicone-graft Copolymers by Homogeneous Radical Copolymerization in Supercritical Carbon Dioxide*” *J. Polym. Sci. Part A-polym. Chem.* **2000**, 38, 1139-1145.
20. Baradie, B.; Shoichet, M. S. “*Synthesis of Fluorocarbon-Vinyl acetate Copolymers in Supercritical Carbon Dioxide Insight into Bulk Properties*”: *Macromolecules* **2002**, 35, 3569-3575.

21. Michel, U.; Resnick, P.; Kipp, B.; DeSimone, J. M. "Copolymerization of Tetrafluoroethylene and 2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole in Supercritical carbon Dioxide" *Macromolecules* **2004**, 36, 7107-7113.
22. Beuermann, S., Buback, M.; Jürgens, M. "Free-Radical Terpolymerization of Styrene and Two Methacrylates in a Homogeneous Phase Containing Supercritical CO₂" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 6338-6342.
23. Odell P. G.; Hammer, G. K. "Polymerization Process and compositions Thereof" U. S. Patent 5, 552, 502, **1996**.
24. Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J. M. "Atom Transfer Radical Polymerization in Supercritical carbon Dioxide" *Macromolecules* **1999**, 32, 4802-4805.
25. Arita, T.; Beuermann, S.; Buback, M.; Vana, P. "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer polymerization (RAFT) of Styrene in Fluid CO₂" *e-Polymers*, **2004**, 3.
26. Arita, T.; Beuermann, S.; Buback, M.; Vana, P. "RAFT Polymerization of Methyl Acrylate in Carbon Dioxide" *Macromolecular Materials and Engineering*, **2005**, 290, 283-293.
27. Ryan, J.; Aldabbag F.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. "First nitroxide-mediated free radical polymerizations of styrene in supercritical carbon dioxide" *Polymer*, **2005**, 46, 9796-9777.
28. McHale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B., Minami, H.; Okubo, M. "Nitroxide Mediated Radical Dispersion Polymerization of Styrene in supercritical Carbon Dioxide Using a Poly(dimethylsiloxane-b-methyl methacrylate) Stabilizer" *Macromolecules*, **2006**, 39, 6853-6860
29. Charpentier, P. A.; Kennedy, K. A.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. "Continuous Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide: Chain Growth Precipitation Polymerization" *Macromolecules* **1999**, 32, 5973-5975.
30. Saraf, M. K.; Gerard, S.; Wojcinski, L. M.; Charpentier, P. A.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. "Continuous precipitation polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: Formation of polymers with bimodal molecular weight distributions" *Macromolecules* **2002**, 35, 21, 1976-7985.
31. Cooper, A. I. "Recent Developments in Materials Synthesis and Processing using Supercritical CO₂" *Advanced Materials* **2001**, 13, 14, 111-114.
32. Cooper, A. I. "Polymer Synthesis and Processing using Supercritical CO₂" *J. Material Chem.* **2000**, 10, 2.
33. Beuermann, S.; Buback, M. "Rate Coefficients of Free Radical Polymerizations deduced from Pulsed Laser Experiments" *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 191-254.
34. Behles, J. A.; DeSimone, J. M. "Developments in CO₂ Research" *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 1281-1285.
35. Young, J. L.; DeSimone, J. M. "Frontier in green chemistry utilizing carbon dioxide for polymer synthesis and applications" *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72, 1357-1363.
36. Hay, J. N.; Khan, A. J. "Review Environmentally Friendly Coatings using Carbon Dioxide as the carrier medium" *J. Mat. Sc.* **2002**, 37, 22, 4841-4850.

37. Tomasko, D. L.; Li, H.; Liu, D.; Xiangmin, H.; Wingert, M. J.; Lee, L. J.; Koelling, K. W. "A review of CO₂ applications in the Processing of Polymers" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 6431-6456.
38. Pourmortazavi, S. M., Hajimirsadeghi, S. S. «Application of supercritical carbon dioxide in energetic materials processes: A review» *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 6523-6533.
39. Wood, C. D.; Cooper, A. I.; DeSimone, J. M. "Green Synthesis of Polymers using supercritical carbon dioxide" *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2004**, 8, 325-331.
40. Cansell, F.; Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A.; "Review on Materials Science and Supercritical Fluids" *Current Opinion in Solid State and Mat. Sci.* **2003**, 7, 331-340.
41. Royer, J. R.; Gay, Y. J.; DeSimone, J. M.; Khan, S. A. "High Pressure Rheology of Polystyrene Melts Plasticized with CO₂: Experimental Measurement and Predictive Scaling Relationships" *J. Polym. Sci. Part B- Polym. Phys.* **2000**, 38.
42. Royer, J. R.; DeSimone, J. M.; Khan, S. A. "High Pressure Rheology and Viscoelastic Scaling Predictions of Polymer Melts Containing liquid and supercritical carbon Dioxide" *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.* **2001**, 39, 3055-3066.
43. Royer, J. R.; Gay, Y. J.; Adam, M.; DeSimone, J. M.; Kahn, S. A. "Polymer Melt Rheology with High Pressure CO₂ using a novel Magnetically Levitated Sphere Rheometer" *Polymer* **2002**, 43, 2375-2383.
44. Dorscht, B. M.; Tzoganakis, C. «Reactive Extrusion of polypropylene with supercritical carbon dioxide: Free radical grafting of maleic anhydride» *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87.
45. Areerat, S.; Nagata T.; Ohshima, M. "Measurement and Prediction of LDPE/CO₂ solution viscosity" *Polym. Eng. Sci.* **2002**, 42, 2234-2245.
46. Henon, F. E.; Camaiti, M.; Burke, A. L. C.; Carbonell, R. G.; DeSimone, J. M. "Supercritical CO₂ as a solvent for Polymeric Stone Protective Materials" *J. Supercritical Fluids*, **1999**, 15.
47. Cooper, A. I.; Hems, W. P.; Holmes, A. B. "Synthesis of cross-linked polymer microspheres in supercritical carbon dioxide" *Macromol Rapid Commun.* **1998**, 19, 353-357.
48. Ma, L.; Zhang, L.; Yang, J. C.; Xie, J. «Improvement in the water-absorbing properties of superabsorbent polymers in supercritical CO₂» *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86.
49. Kemmere, M.; Cleven, M.; van Schilt, M.; Keurentjes, J. "Process design for the removal of residual monomer from latex products using supercritical carbon dioxide" *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 18, 3929-3937, 2002.
50. Wind, J. D.; Sirard, S. M.; Paul, D. R.; Green, P. F.; Johnston, K. P.; Koros, W. J. "Carbon Dioxide-Induced Plasticization of Polyimide Membranes: Pseudo-Equilibrium Relationships of Diffusion, Sorption and Swelling" *Macromolecules*, **2003**, 36, 6433-6441.
51. Xu, Q.; Zhao, Y. "Supercritical CO₂-Assisted synthesis and Characterization of a Polystyrene/termal Polyurethane Blend" *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 2016-2020.
52. Baradie B.; Shoichet, M. S. "Novel Fluoro-Terpolymers for coating Applications" *Macromolecules*, **2005**, 38, 5560-5568.

53. Lin, Y.; Cui, X.; Yen, C.; Wai, C. M. « *Platinum/Carbon Nanotube Nanocomposite synthesized in Supercritical Fluids as Electrocatalysts for Low Temperature fuel cells* » J. Phys. Chem. B., **2005**, 109, 14410-14415
54. Kunita, M. H.; Rinaldi, A. W.; Giroto, E. M.; Radovanovic, E.; Muniz, E. C.; Rubira, A. C. « *Grafting of glycidil methacrylate onto polypropylene using supercritical carbon dioxide* » European Polymer Journal **2005**, 41, 2176-2182.
55. Liu, T.; Hu, G. H.; Tong, G.; Zhao, L. ; Cao, G. ; Yuan, W. « *Supercritical Carbon Dioxide Assisted Solid State Grafting Process of Maleic Anhydride onto Polypropylene* » Ind. Eng. Chem. Res. **2005**, 44, 4292-4299.
56. Beuermann, S.; Buback, M.; Isemer, C.; Lacik, I.; Wahl, A. Macromolecules, **35**, 3866-3869, 2000.
57. Dixon, D. J.; Johnston, K. P. « *Molecular Thermodynamics of Solubilities in Gas Antisolvent Crystallization* » AIChE Journal, **1991**, 37, 10, 1441-1449.
58. Elvassore, N.; Parton, T.; Bertucco, A.; Noto, V. D. « *Kinetics of Particle Formation in the Gas Antisolvent Process* » AIChE Journal, **2003**, 49, 4, 859-868.
59. Muhrer, G.; Lin, C.; Mazzotti, M. « *Modeling the Gas Antisolvent Recrystallization Process* » Ind. Eng. Chem. Res., **2002**, 41, 3566-3579.
60. Bakkhbakhi, Y.; Rohani, S.; Charpentier, P. « *Micronization of Phenanthrene Using the Gas Antisolvent Process. 1. Experimental Study and Use of FTIR* » Ind. Eng. Che., Res., **2005**, 44, 7337-7344
61. Bakkhbakhi, Y.; Rohani, S.; Charpentier, P. « *Micronization of Phenanthrene Using the Gas Antisolvent Process. 2. Theoretical Study* » Ind. Eng. Che., Res., **2005**, 44, 7345-7351
62. Tom, J. W.; Debenedetti, P. G. « *Particle Formation with Supercritical Fluids. A review* » J. Aerosol Sci., **1991**, 22,55-584
63. Petersen, R. C.; Matson, D. W.; Smith, R. D. « *Rapid Precipitation of Low Vapor Pressure Solids from Supercritical Fluid Solutions. The formation of thin films and powders* » J. Am. Chem. Soc., **1986**, 108, 2100-2102
64. Petersen, R. C.; Matson, D. W.; Smith, R. D. « *The formation of Polymer Fibers from Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions* » Polym. Eng. Sci., **1987**, 27, 22, 1693-1697
65. Lele, A. K.; Shine, A. D. « *Morphology of Polymers Precipitated from a Supercritical Solvent* » AIChE J., **1992**, 38, 742-752
66. Shaub, G. R.; Brennecke, J. F.; McCready, M. J. « *Radial Model for Particle Formation from the Rapid Expansion of Supercritical Solutions* » J. Supercriticals Fluids, **1995**, 8, 318-328
67. Kayrak, D.; Akman, U.; Hortaçsu, O. « *Micronization of Ibuprofen by RESS* » J of Supercritical Fluids **2003**, 26, 17-31
68. Stepanov, V.; Kransoperov, L. N.; Elkina, I. B.; Zhang, X. « *Production of nanocrystalline RDX by Rapid Expansion od Supercritical Solutions* » Propellants, Explosives, Pyrotechnics **2005**, 30, 178-183.

69. Turner, J. R.; Kodas, T. T.; Friedlander, S. K. "Monodisperse Particle Production by Vapor Condensation in Nozzles" *J. Chem. Phys.*, **1988**, 22, 457-465.
70. Kwaux, X.; Debenedetti, P. G. "Mathematical Model of Aerosol Formation by Rapid Expansion of Supercritical Solutions in a Converging Nozzle" *J. Aerosol Sci.*, **1993**, 24, 445-469
71. Berends, E. M.; Bruinsman, D. S. L.; van Rosmalen, G. M. "Nucleation and Growth of fine crystals from supercritical carbon dioxide" *J. Crystal Growth*, **1993**, 128, 50-56
72. Reverchon, E.; Pallado, P. "Hydrodynamic Modeling of the RESS Process" *J. Supercritical Fluids*, **1996**, 9, 216-221
73. Helfgen, B.; Hils, P.; Holzknicht, C.; Turk, M.; Schaber, K. "Simulation of Particel Formation during the Rapid Expansion of Supercritical Solutions" *J. Aerosol Sci.* **2001**, 32, 295-319
74. Helfgen, B.; Turk, M.; Schaber, K. J. "Hydrodynamic and Aerosol Modeling of the Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS-Process)" *J. Supercritical Fluids*, **2003**, 26, 225-242
75. Franklin, R. K., Edwards, J. R.; Chernyak, Y.; Gould, R. D.; Henon, F.; Carbonelli, R. C. "Formation of Perfluoropolyether Coatings by the Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) Process. Part 2: Numerical Modeling" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 6127-6139
76. Hirusint, P.; Huang, Z.; Srinophakun, T.; Charoenchaitrakool, M.; Kawi, S. "Particle Formation of ibuprofen-supercritical CO₂ System from Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS). A Mathematical Model" *Powder Technology*, **2005**, 154, 88-94
77. Charpentier, P. A.; Kennedy, K. A.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. "Continuous Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide: Chain Growth Precipitation Polymerization", *Macromolecules* **1999**, 32, 5973-5975.
78. Chatzidoukas, C.; Pladis, P.; Kiparissides, C., "Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 743-751.
79. Rosell, A.; Storti, G.; Morbidelli, M.; "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in supercritical carbon dioxide" 7th Workshop on Polymer React. Eng.; Hamburg, **2001**, 8-10 October, 467-474.
80. Quintero-Ortega, I. A.; Vivaldo-Lima, E.; Luna-Bárcenas, G.; Alvarado, J. F. J.; Louvier-Hernández, J. F.; Sánchez, I. C. "Modeling of the Free-radical Copolymerization kinetics with Cross Linking of Vinyl/Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide" , *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**,
81. Quintero-Ortega, I. A.; Vivaldo-Lima, E.; Gupta, R. B.; Luna-Bárcenas, G.; Penlidis, A.; "Modeling of the Homogeneous Free-radical Copolymerization Kinetics of Fluoromonomers in Carbon Dioxide at Supercritical Conditions" , *J. Macrom. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.* **2007**, 44, 205-213

CAPÍTULO 3

Comparación de Modelos para la Homopolimerización de Metacrilato de Metilo (MMA) y Estireno en Dióxido de Carbono Supercrítico

Resumen

En este trabajo se presenta una comparación de modelos cinéticos para la homopolimerización en dispersión de metacrilato de metilo (MMA) y estireno en dióxido de carbono supercrítico (scCO₂). El caso límite de la polimerización en una sola fase (solución) también se estudia como una simplificación de los modelos para la homopolimerización en dispersión. Se pone énfasis en las diferentes aproximaciones usadas por los diferentes autores para modelar la partición de los componentes entre las fases continua y dispersa. La dependencia de la rapidez de polimerización en el tipo y concentración de iniciador se explica en términos de esta partición. Se usaron datos experimentales de la literatura y algunos adicionales generados por nuestro grupo para la homopolimerización en dispersión y solución de estireno y MMA, utilizando diferentes tipos de estabilizadores, para guiar este estudio. Aunque todos los modelos analizados se pueden considerar “adecuados” para representar el comportamiento de este sistema, en términos de rapidez de polimerización y desarrollo del peso molecular, se resaltan algunas de sus ventajas y desventajas.

3.1 Introducción

El dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) es un medio atractivo para los procesos de polimerización por su baja toxicidad, costo razonablemente bajo, punto crítico moderado ($T_c = 31.1$ °C, $P_c = 73.8$ bar), y naturaleza benigna con el ambiente^[1,2]. Otra ventaja es que el polímero puede ser sintetizado y aislado fácilmente en forma seca y pura^[3]. Se han sintetizado muchos polímeros en scCO₂, incluyendo fluoropolímeros, polisiloxanos, poli(metacrilato de metilo), poliestireno, y policarbonatos^[4-6]. La literatura en química de polímeros en scCO₂ es extensa y continua creciendo, como se evidencia del review de Kendall y colaboradores^[5]. Específicamente, la homopolimerización de estireno^[7-12] y MMA^[13-24] en scCO₂ se han estudiado con profundidad en la literatura, desde una perspectiva experimental.

Traducción del Artículo aceptado para su publicación en Macromolecular Reaction Engineering

El modelado de los procesos de polimerización en fluidos en condiciones supercríticas se ha mantenido rezagado en intensidad de investigación, aunque ya se encuentran disponibles algunos

artículos de modelado. Hasta donde sabemos, el primer artículo donde se reportó la homopolimerización heterogénea por radicales libres en $scCO_2$ lo presentó Charpentier y colaboradores^[25], quienes modelaron un proceso heterogéneo (la homopolimerización en precipitación de VDF) como homogéneo. En otros artículos del mismo grupo^[26, 27] aquella primera aproximación de modelado se estudio con más detalle para el VDF. Los grupos de Kiparissides^[28] y Morbidelli^[29] modelaron la homopolimerización en dispersión de MMA en $scCO_2$. El grupo de Morbidelli^[30] también modelo la homopolimerización de VDF como un proceso heterogéneo, siendo capaces de describir situaciones con distribución bimodal del peso molecular como lo observaron Saraf y colaboradores^[26]. Se estudió experimentalmente el efecto de usar una mezcla de iniciadores en la terpolimerización por radicales libres de estireno, MMA y metacrilato de glicidilo en un reactor tubular, en la presencia de $scCO_2$ a 120 y 180 °C y simuló el proceso usando el software Predici[®]^[31]. El modelado de la copolimerización en dispersión con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en $scCO_2$ ^[32] y el modelado de la producción homogénea de fluoropolímeros^[33] han sido estudiados por nuestro grupo de trabajo.

En un artículo reciente del grupo de DeSimone^[34] se compararon tres modelos cinéticos para la polimerización en precipitación de ácido acrílico (AA) en $scCO_2$, difiriendo en las consideraciones relacionadas al sitio (locus) de la polimerización. En uno de ellos (el que hemos llamado “modelo de polimerización en solución”) se considera que la polimerización procede únicamente en la fase continua. En el segundo modelo (“modelo de polimerización superficial”), se asume que la iniciación ocurre en la fase continua, y la propagación y terminación toman lugar en una “zona fina” sobre la superficie de las partículas de polímero. En el tercer modelo, el “modelo de polimerización interior”, consideran que la iniciación ocurre en la fase continua, y la propagación/terminación procede uniformemente en cada partícula de polímero, en la fase dispersa.

En esta contribución, se presenta una comparación del desempeño de diferentes modelos cinéticos propuestos en la literatura (y otra aproximación propuesta en este trabajo) para la polimerización en dispersión de estireno y MMA en $scCO_2$. Se comparan los modelos presentados por los grupos de Kiparissides^[28] y Morbidelli^[29] para MMA y nuestro modelo para la copolimerización de estireno/DVB (donde la partición de los componentes entre las fases se tomó de una propuesta previa del grupo de Kiparissides^[35]), junto con otra aproximación propuesta en este trabajo e implementada en el software Predici[®] de CiT. Las diferencias entre los modelos están relacionadas con la partición de los componentes entre las dos fases.

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Reactivos y Métodos de Purificación

El estireno (Aldrich Chemical Co. Inc., 99%, S4972-4L), se lavó, secó y destiló usando métodos de purificación estándar^[36]. El 2, 2'-azobisisobutironitrilo (AIBN, Akzo Novel Chemicals) se recrystalizó dos veces con etanol^[37]. El Envirogem AD01 (Air Products) fue utilizado como se recibió, es un surfactante líquido 100% activo basado en la tecnología Gemini. Contienen 2 partes hidrofílicas y al menos 2 hidrofóbicas en una sola molécula. El dióxido de carbono también se usó como se recibió (Praxair, 99.99% de pureza).

3.2.2 Método de Polimerización

Las polimerizaciones en scCO₂ se llevaron a cabo en una celda de alta presión de 22.5 mL, equipada con dos ventanas de zafiro (Crystal Systems, Inc) que permiten la observación de la mezcla de reacción. El reactor se cargó con monómero, iniciador y surfactante. Luego se purgó con un flujo lento de CO₂. Se usó una bomba dual tipo jeringa de Teledyne ISCO®, modelo 260D, para presurizar el reactor con CO₂ hasta cierta presión, menor a la presión de reacción. Entonces, se calentó el reactor a la temperatura de reacción. Una vez que se alcanzó esta temperatura, se incrementó la presión hasta la presión deseada, añadiendo lentamente CO₂. Las condiciones de reacción de los experimentos realizados en nuestro laboratorio para este estudio, fueron 60° C y 138 bar. Se usó una barra magnética cubierta con teflón para agitar la mezcla de reacción.

La reacción procedió hasta el tiempo deseado. En ese momento se enfrió la celda de alta presión, sumergiéndola en un baño de agua fría y hielo. Se venteó lentamente el CO₂ de la celda a través de una válvula, y el polímero producido se removió de la celda. El producto fue lavado con metanol.

3.2.3 Caracterización del Polímero

La conversión de monómero se determinó gravimetricamente. La evolución de pesos moleculares se midió por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC/GPC). Se usó un equipo Waters Alliance 2695 con detector de índice de refracción Waters 2414, viscosímetro Viscotek (modelo 270), y detectores de UV Waters 2996. Se usaron cuatro columnas en serie en el montaje del equipo (Shodex KF802, KF803, KF804 y KF806). El THF fue filtrado y usado como efluente a una velocidad de flujo de 1 mL/min. Las soluciones de polímero de aproximadamente 0.2 % en peso se

prepararon y dejaron reposar por 12-24 horas hasta disolución total y se usaron volúmenes de inyección de entre 100 y 200 microlitros. La temperatura en la columna fue de 35° C. Se usó una curva de calibración con estándares de poliestireno (Polymer Standard, Inc) con pesos moleculares de 947 a 375,000 g mol⁻¹.

3.3 Modelado

El mecanismo de reacción considerado en este trabajo corresponde al de una homopolimerización por radicales libres típica: iniciación, propagación de monómero, transferencia de cadena al monómero, y terminación bimolecular (por combinación o desproporción). Todas las reacciones pueden llevarse a cabo en las dos fases, Si esto sucede, el proceso de polimerización es una polimerización en dispersión. Si las condiciones son tales, que la polimerización sólo procede en la fase continua, entonces se tiene una polimerización en solución. Por lo tanto, la polimerización en solución se puede considerar un caso límite de la polimerización en dispersión. Estas reacciones se resumen en la Tabla 3.1, para cada fase. El subíndice j se refiere a la fase considerada, 1 para la continua y 2 para la dispersa.

Tabla 3.1 Mecanismo de Reacción para la Polimerización en Dispersión en scCO₂

Reacción	Pasos de Reacción
Iniciación Química	$I_{(j)} \xrightarrow{k_d(j)} 2R_{in(j)}^{\bullet}$ $R_{in(j)}^{\bullet} + M_{(j)} \xrightarrow{k_{i1}(j)} R_{1(j)}^{\bullet}$
Propagación	$R_{r(j)}^{\bullet} + M_{(j)} \xrightarrow{k_p(j)} R_{r+1(j)}^{\bullet}$
Transferencia de Cadena al Monómero	$R_{r(j)}^{\bullet} + M_{(j)} \xrightarrow{k_{tm}(j)} P_{r(j)} + M_{(j)}^{\bullet}$
Terminación por Combinación	$R_{r(j)}^{\bullet} + R_{s(j)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}(j)} P_{r+s(j)}$
Terminación por Desproporción	$R_{r(j)}^{\bullet} + R_{s(j)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}(j)} P_{r(j)} + P_{s(j)}$

Las diferencias entre los cuatro modelos analizados en este trabajo están relacionadas principalmente a la manera en que se calcula la partición de los componentes entre las fases dispersa y continua, y el grado de detalle en el cálculo de la evolución de los pesos moleculares (ya sean los promedios o la distribución completa de pesos moleculares, MWD). Las principales diferencias entre los modelos,

relacionados a las consideraciones, reacciones participantes, efectos difusionales, partición de especies de bajo peso molecular y consideraciones en el cálculo de el MWD, están resumidas en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Diferencias entre los Modelos

	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Consideraciones	Mezcla homogénea al inicio con la posterior aparición de la segunda fase a una solubilidad límite.	Dos fases desde el inicio de la reacción.	Dos fases desde el inicio de la reacción.	Dos fases desde el inicio de la reacción.
Loci de Reacción	La polimerización procede solo en la fase continua hasta que se alcanza la conversión, x_s . Entonces la polimerización procede en ambas fases, hasta la conversión x_c . Después la polimerización procede solo en la fase dispersa.	Fase continua y dispersa.	Fase continua y dispersa.	Fase continua y dispersa.
Reacciones	Iniciación, propagación, transferencia de cadena al monómero y terminación, en ambas fases.	Iniciación, propagación, transferencia de cadena al monómero y terminación, en ambas fases.	Iniciación, propagación, transferencia de cadena al monómero y terminación, en ambas fases.	Iniciación, propagación, transferencia de cadena al monómero y terminación, en ambas fases.
Efectos Difusionales (DC)	Se consideran efectos difusionales solo en la propagación y terminación en la fase dispersa.	Iniciación, Propagación, transferencia de cadena al monómero y terminación en ambas fases.	Propagación y terminación en ambas fases.	Iniciación, propagación y terminación en ambas fases.
Partición de especies de bajo peso molecular	Expresión semi-empírica que relaciona la solubilidad y la conversión.	Controlada por los coeficientes de partición y las consideraciones de equilibrio.	Las concentración de monómero, iniciador y solvente se calculan con la Ec. de estado de Sanchez-Lacombe.	Las concentración de monómero, iniciador y solvente se calculan con la Ec. de estado de Sanchez-Lacombe.
Concentraciones de Especies Poliméricas	Oligoradicales en la fase continua; cadenas de polímero (vivo y muerto) en la fase dispersa.	Los propagación de radicales a la fase dispersa se da tan pronto alcanzan la longitud de cadena límite.	El polímero se encuentra en equilibrio. Las concentraciones se evalúan con la EdE de Sanchez-Lacombe.	Modelo de Partición de radicales ^[29] .
Cálculo de MWD	Los promedios de M_n y M_w se calculan de los momentos de la MWD (Método de momentos).	Se calcula la distribución completa MWD usando el método Galerkin ^[38] .	Los promedios de M_n y M_w se calculan de los momentos de la MWD (Método de momentos).	Se calcula la distribución completa MWD usando el método de discretización de Kumar y Ramkrishna (ver referencias en [29]).

Debe enfatizarse que los denominados Modelos 1 y 2 fueron implementados o resueltos en esta tesis. En el caso de los Modelos 3 y 4 no realizamos los cálculos, sino que tomamos los perfiles reportados en la literatura y comparamos sus resultados contra los que obtuvimos de los Modelos 1 y 2. A continuación se describen los aspectos más importantes de cada modelo.

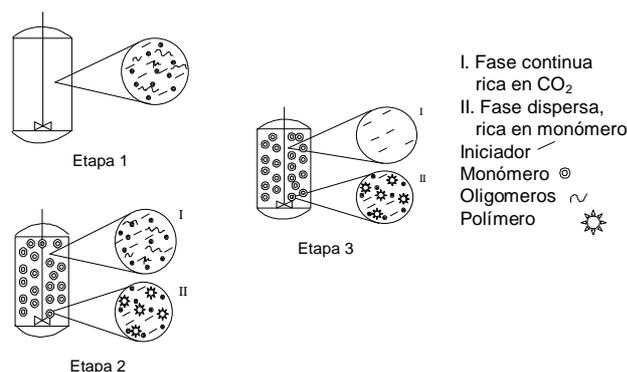


Figura 3.1 Representación Esquemática del Proceso de Polimerización en Dispersión

3.3.1 Modelo Simple para la Partición de Componentes (Modelo 1)

Muchas de las reacciones de polimerización en dióxido de carbono en condiciones supercríticas se llevan a cabo en procesos heterogéneos, ya sea polimerizaciones en precipitación, dispersión o emulsión, debido a la inherente insolubilidad de la mayoría de los polímeros en dióxido de carbono. El tipo específico de proceso heterogéneo dependerá de las solubilidades del monómero y el iniciador en el dióxido de carbono^[5].

La homopolimerización por radicales libres en condiciones supercríticas procede como un proceso de polimerización en dispersión, comienza como una sola fase, con la posterior aparición de la segunda fase. Es un proceso heterogéneo donde se forman partículas de látex en la presencia de un estabilizador adecuado, con una mezcla de reacción homogénea al inicio de la polimerización. Este proceso puede ser descrito en tres etapas^[35]. La Figura 3.1 muestra una representación esquemática de esta situación.

Las ecuaciones cinéticas del “Modelo 1” se resumen en la Tabla 3.3, y las ecuaciones de volumen libre y efectos difusionales en la Tabla 3.4. La evolución de pesos moleculares en el Modelo 1 se calcula en término de los promedios de la

distribución de pesos moleculares (MWD). Por lo tanto, son necesarias las ecuaciones de momentos, también mostradas en la Tabla 3.3. Se considera que el polímero muerto sólo se produce en la fase dispersa. La fase continua puede contener polímero vivo (radicales libres oligoméricos). Las ecuaciones en la Tabla 3.3 corresponden al caso de homopolimerización lineal.

Tabla 3.3 Ecuaciones Cinéticas y de Momentos para el Modelo 1

Especies	Ecuaciones de Balance de Masa
Monómero	$\frac{1}{V_j} \frac{d([M]_j V_j)}{dt} = -(k_{p,j} + k_{fm,j}) [M]_j Y_{o,j}$
Iniciador	$\frac{1}{V_j} \frac{d([I]_j V_j)}{dt} = -k_{d,j} [I]_j$
Momento "i" de la población de radicales de polímero vivo	$\frac{dY_{i,j}}{dt} = 2fk_{d,j} [I]_j \frac{V_j}{V_t} + k_{fm,j} [M]_j Y_{0,j} \frac{V_j}{V_t} + k_{p,j} [M]_j \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} Y_{k,j} \frac{V_j}{V_t} - \left\{ (k_{p,j} + k_{fm,j}) [M]_j + k_{t,j} Y_{0,j} \right\} Y_{i,j} \frac{V_j}{V_t}$
Momento "i" para polímero muerto	$\frac{dQ_i}{dt} = \sum_{j=1}^2 (k_{fm,j} [M]_j + k_{td,j} Y_{0,j}) Y_{i,j} \frac{V_j}{V_t} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 k_{tc,j} \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} Y_{k,j} Y_{i-k,j} \frac{V_j}{V_t}$

Tabla 3.4 Ecuaciones para los efectos difusionales usados en la Homopolimerización por Radicales Libres (Modelos 1 y 2)

Reacción	Expresión
Eficiencia del iniciador	$f = f_0 e^{-D(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}})}$
Propagación	$k_{p,ij} = k_{p,ij}^0 e^{-B(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr2}})}$
Terminación	$\bar{k}_{tcn,ij} = k_{tcn,ij}^0 e^{-[A(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}})]} + k_{tcrd}$ $\bar{k}_{tcw,ij} = k_{tcw,ij}^0 \left[\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_w} \right]^x e^{-[A(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}})]} + k_{tcrd}$
Volumen libre	$V_f = \sum_{i=1}^N [0.025 + \alpha_i (T - T_{g_i}) \frac{V_i}{V_t}] \quad i = \text{monómero/polímero}$ <i>solvente</i>

La partición de monómero entre las dos fases fue modelada siguiendo la aproximación propuesta por Kiparissides^[35], y también usada por Quintero-Ortega y colaboradores^[32]. En esta aproximación, se considera que el proceso se lleva a cabo en tres etapas. Los

detalles de la derivación del modelo se describen en Kiparissides y colaboradores^[35]. Aquí solo se mostrarán las ecuaciones resultantes para cada etapa, es decir, las ecuaciones (1) a (6).

Etapa 1 ($0 < x < x_s$): Esta etapa procede como una polimerización en solución, y va desde el inicio de la polimerización hasta una conversión límite, x_s , la cual esta asociada a la solubilidad del polímero. Esta etapa termina con la aparición de la segunda fase. La cantidad de monómero en la fase continua, durante la etapa 1, está dada por la ecuación (1). Ya que no hay fase dispersa en la etapa 1, la cantidad de monómero en dicha fase es cero, como se indica en la ecuación (2).

$$G_{m_1} = G_{m_0} (1 - x) \quad (1)$$

$$G_{m_2} = 0 \quad (2)$$

Etapa 2 ($x_s < x < x_c$): Polimerización en dos fases. Esta etapa dura desde la aparición de la segunda fase, hasta el momento en que el monómero en la fase continua se consume completamente. La cantidad total de monómero en las fases continua y dispersa, durante la etapa 2, está dada por los correspondientes balances de materia, mostrados en las ecuaciones (3) y (4), respectivamente.

$$G_{m_1} = G_{m_0} \left(1 - x - \frac{x}{x_c(1+K)} + \frac{x}{1+K} \right) \quad (3)$$

$$G_{m_2} = G_{m_0} [x] \left(\frac{\frac{1}{x_c} - 1}{1+K} \right) \quad (4)$$

K en las ecuaciones (3) y (4) se define como la relación de masa de CO_2 a masa del monómero, en la fase dispersa (35). Debe notarse que si $K \ll 1$, lo cual es razonable, las ecuaciones (3) y (4) se transforman en las ecuaciones (5) y (6).

Etapa 3 ($x_c < x < 1$): La polimerización procede solo en la fase dispersa. La cantidad total de polímero en las fases continúa y dispersa, durante la etapa 3, está dada por las ecuaciones (5) y (6).

$$G_{m_1} = 0 \quad (5)$$

$$G_{m_2} = G_{m_0} (1 - x) \quad (6)$$

Se considera^[32] que la relación de iniciador y concentración total de monómero es la misma para ambas fases, a cualquier tiempo, lo cual lleva a las ecuaciones (7) y (8).

$$[I]_1 = \frac{[I]}{\frac{[M]_2}{[M]_1} + 1} \quad (7)$$

$$[I]_2 = [I] - [I]_1 \quad (8)$$

3.3.2 Modelo con Complejidad Intermedia para la Partición de Componentes

(Modelo 2)

El mecanismo de reacción está dado de nuevo por las reacciones de la Tabla 3.1. En lugar de resolver las ecuaciones de momentos para las poblaciones de polímero vivo y muerto, como en el Modelo 1, se consideró en este caso el cálculo para la distribución completa en el Modelo 2. Esto se hace aproximando la distribución de longitud de cadenas de las poblaciones de polímero vivo y muerto, representado por R_r^\bullet y P_r en las ecuaciones (9) y (10), como una expansión de polinomios ortogonales y resolviendo el sistema resultante de ecuaciones diferenciales. Para ello, se usa el método de Galerkin, contenido en el software Predici[®]. Los detalles del uso del método “h-p” Galerkin para sistemas de polireacción, así como los fundamentos teóricos de los métodos numéricos contenidos en Predici[®], han sido bien documentados por Wulkow^[38]. Es importante hacer notar que la descripción de momentos usada en el Modelo 1 también se pudo usar aquí, pero necesitábamos llevar a cabo los cálculos para la distribución completa de pesos moleculares (MWD) para poder modelar la transferencia de radicales poliméricos de tamaño crítico, de la fase continua a la dispersa, como se explica más adelante en este trabajo.

$$\frac{d(V_j [R_r^\bullet])}{V_j dt} = \delta(r-1)k_{ij} [R_{in}^\bullet]_j [M]_j + k_{pj} [M]_j \{ [R_{r-1}^\bullet]_j - [R_r^\bullet]_j \} - k_{fmj} [M]_j [R_r^\bullet]_j - (k_{tcj} + k_{tdj}) [R_r^\bullet]_j [R^\bullet]_j \quad (9)$$

$$\frac{d(V_j [P_r])}{V_j dt} = k_{fmj} [M]_j [R_r^\bullet]_j + k_{tdj} [R_r^\bullet]_j \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^\bullet]_j + \frac{1}{2} k_{tcj} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^\bullet]_j [R_{r-s}^\bullet]_j \quad (10)$$

Aunque en una polimerización en dispersión real el proceso comienza como una solución homogénea de monómero, iniciador y dispersante en un solvente (scCO₂), en este estudio se considera que las dos fases están presentes desde el inicio de la polimerización. Es una consideración razonable en un proceso por radicales libres ya que se pueden formar rápidamente macromoléculas de alto peso molecular, y el tamaño crítico para que la segunda fase se forme se puede alcanzar a conversiones muy bajas.

La transferencia de masa de monómero entre las fases continua y dispersa se puede representar con la ecuación (11). En condiciones de equilibrio, la rapidez de transferencia del monómero de la fase continua a la dispersa, r_{M_c} , será igual a la rapidez de transferencia de monómero de la fase dispersa a la continua, r_{M_d} , resultando las ecuaciones (12) y (13).



$$r_{M_c} = -k_{pe}([M]_c - [M]_d) \quad (12)$$

$$r_{M_d} = k_{pe}([M]_c - [M]_d) \frac{V_c}{V_d} \quad (13)$$

Se pueden escribir ecuaciones similares a las (11) a (13) para el solvente (scCO₂) e iniciador. Las concentraciones iniciales de los componentes de la formulación que aparecen en las ecuaciones (11) a (13) y los correspondientes (no mostrados) para el solvente e iniciador fueron calculados utilizando coeficientes de partición. Los coeficientes de partición para el monómero, solvente (scCO₂) e iniciador están definidos por las ecuaciones (14) a (16), respectivamente.

$$\zeta_M = \frac{[M]_c}{[M]_d} \quad (14)$$

$$\zeta_{CO_2} = \frac{[CO_2]_c}{[CO_2]_d} \quad (15)$$

$$\zeta_I = \frac{[I]_c}{[I]_d} \quad (16)$$

Respecto a las especies de polímero, se considera que la terminación bimolecular de radicales libres poliméricos ocurre solo en la fase dispersa, y que las moléculas de polímero muerto permanecen en esa fase. Se hace la suposición de que los radicales

poliméricos producidos en la fase continua migran a la fase dispersa una vez que se alcanza un tamaño de cadena crítico, pero los radicales producidos en la fase dispersa o aquellos que migraron de la fase continua y crecieron posteriormente en la fase dispersa se considera que se mantienen ahí (no hay transferencia de moléculas de polímero de la fase dispersa a la continua). Esta transferencia se modela con el paso de “terminación dependiente de $k(s)$ ” en Predici[®], y está representada por las ecuaciones (17) a (19) [39].



Los pasos de transferencia de masa descritos en los párrafos previos, los cuales regulan la partición de componentes entre las dos fases para el Modelo 2, se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 “Pasos” de Transferencia de Masa asociados a la partición de los componentes entre las dos fases (continua y dispersa) en la polimerización en dispersión en scCO_2

Reacción	Paso(s) de Reacción
Partición entre las fases de las especies de bajo peso molecular	$I_{(1)} \xrightleftharpoons{k_{pe_I}} I_{(2)}$ $M_{(1)} \xrightleftharpoons{k_{pe_M}} M_{(2)}$ $CO_{2(1)} \xrightleftharpoons{k_{pe_{CO_2}}} CO_{2(2)}$
Transferencia de Radicales	$R_r^\bullet(1) \xrightarrow{k_{\text{transfer}}} R_r^\bullet(2)$

3.3.3 Uso de la ecuación de estado de Sánchez-Lacombe (S-L) (Modelo de Kiparissides) (Modelo 3)

Para el Modelo 3, se usó el mismo esquema de polimerización de la Tabla 3.1 (excepto por las reacciones de inhibición consideradas por Chatzidoukas y colaboradores^[28], y no mostradas en la Tabla 3.1). Las ecuaciones cinéticas y de momentos para cada fase son básicamente las mismas que las usadas en el Modelo 1, las cuales se resumen en la Tabla

3.3. Los efectos difusionales (DC) para las reacciones de propagación y terminación fueron calculados usando la teoría de volumen libre.

La partición de componentes (monómero, CO₂ y polímero) entre las dos fases en el Modelo 3 se calculó asumiendo que el equilibrio se alcanza muy rápidamente. Por lo tanto es posible igualar los potenciales químicos de cada componente para las dos fases, y calcular dichos potenciales utilizando la ecuación de estado de S-L.

La ecuación de estado de Sánchez-Lacombe está dada por la ecuación (20), donde P_{red}, T_{red} y ρ_{red} son la presión, temperatura y densidad reducida de una sustancia pura, respectivamente. El número de sitios (mers), ocupados por una molécula en la red, r, puede ser relacionado al peso molecular del componente puro.

$$P_{red} = T_{red} \left[\ln \left(\frac{1}{r} - 1 \right) \rho_{red} - \ln(1 - \rho_{red}) \right] - \rho_{red}^2 \quad (20)$$

El potencial químico del componente i de un sistema multicomponente gobernado por la ecuación de S-L está dado por la ecuación (21)^[40], disponible en Chatzidoukas y colaboradores^[28] y Mueller y colaboradores^[29], para los Modelos 3 y 4 respectivamente.

$$\begin{aligned} \mu_i = RT \left[\ln \varphi_i + \left(1 - \frac{r_i}{r} \right) \right] + r_i \left[-\rho_{red} \left[\frac{2}{v^*} \left(\sum_{j=1} \varphi_j v_{ij}^* \varepsilon_{ij}^* - \varepsilon^* \sum_{j=1} \varphi_j v_{ij}^* \right) + \varepsilon^* \right] \right] + \\ \frac{RT}{\rho_{red}} \left[(1 - \rho_{red}) \ln(1 - \rho_{red}) + \frac{\rho_{red}}{r_i} \ln \rho_{red} \right] + \frac{P}{\rho_{red}} \left(2 \sum_{j=1} \varphi_j v_{ij}^* - v^* \right) \end{aligned} \quad (21)$$

El sistema algebraico de ecuaciones para el potencial químico de los componentes para cada fase, acoplado con los balances de masa general y por componente, permite el cálculo de las composiciones (partición de componentes) de las dos fases (un típico problema de equilibrio de fases).

3.3.4 Uso de la ecuación de S-L y el “Modelo de Partición de Radicales” (Modelo de Morbidelli) (Modelo 4)

Mueller y colaboradores^[29] consideraron el mismo mecanismo de reacción de la Tabla 3.1 para desarrollar su modelo cinético. Las ecuaciones cinéticas para moléculas pequeñas y de polímero (vivo y muerto) son esencialmente las mismas que en el Modelo 1 (las ecuaciones para monómero e iniciador de la Tabla 3.3, y las ecuaciones (9) y (10)). Muller y colaboradores^[29] evaluaron dos modelos relacionados a la partición de radicales poliméricos, el llamado modelo de segregación de radicales (RS), y el modelo de partición de radicales (RP). En el modelo RS se considera que las cadenas activas pasan toda su vida en la misma fase donde nacieron, mientras que en el modelo RP se asume que los radicales poliméricos pueden migrar de una fase a otra. Los perfiles utilizados en este trabajo corresponden al modelo RP de Mueller y colaboradores^[29].

Para el monómero y el solvente, la partición se calcula igualando los potenciales químicos de cada componente en cada fase, considerando el monómero y CO₂ en la fase continua, y monómero, CO₂ y polímero en la fase dispersa. Los potenciales químicos se calcularon utilizando la ecuación de estado de S-L. Para el iniciador, se usó un coeficiente de partición. Las concentraciones de polímero en las dos fases en el modelo RP se calcularon mediante constantes de equilibrio de partición, m_r , la cual depende de la longitud de cadena, como se indica en la ecuación (22). Se asumió que el coeficiente de partición interfacial, m_r , está dado por la ecuación (23), la cual se propuso en un estudio experimental para poliestireno de Kumar y colaboradores^[41].

$$\frac{[R_{r,1}^{\bullet}]}{[R_{r,2}^{\bullet}]} = \frac{[P_{r,1}]}{[P_{r,2}]} = m_r \quad (22)$$

$$\log(m_r) = \log(m_1) + \alpha(r - 1) \quad (23)$$

Como en el caso del Modelo 2, en el Modelo 4 se calcula la distribución completa de longitudes de cadenas a partir de los balances de materia para especies poliméricas (ecuaciones (9) y (10)). Para resolver el sistema infinito de ecuaciones algebraicas-diferenciales resultantes, Mueller y colaboradores^[29] usaron el método de discretización de Kumar y Ramkrishna (KR).

3.3.5 Comentarios sobre la Implementación de los Modelos

El Modelo 1 fue implementado en el lenguaje de programación Fortran. Se utilizó la subrutina LSODE para integrar el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. El Modelo 2 se implementó en el software comercial Predici[®]. Los “pasos” de Predici[®] que se usaron para representar el Modelo 2 se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Implementación en Predici[®] del Mecanismo de la Polimerización en Dispersión en scCO₂

Paso en Predici	Nombre del Paso	Constante Cinética (equivalente)
$I_c \longleftrightarrow I_d$ $Mc \longleftrightarrow Md$ $CO_2c \longleftrightarrow CO_2d$	Cambio de Fase	transfer I transfer M transfer CO ₂
$I_c \longrightarrow 2R^*c$ $R^*c + Mc \longrightarrow R(1)c$	Reacción elemental Iniciación (anion)	kd(1) kp(1)
$I_d \longrightarrow 2R^*d$ $R^*d + Md \longrightarrow R(1)d$	Reacción elemental Iniciación (anion)	kd(2) kp(2)
$R(s)c + Mc \longrightarrow R(s+1)c$	Propagación	kp(1)
$R(s)d + Md \longrightarrow R(s+1)d$	Propagación	kp(2)
$R(s)d + Md \longrightarrow Pd + R(1)d$	Transferencia	kfm(2)
$R(s)c \longrightarrow R(s)d$	k(s)-Terminación	transfer
$R(s)d + R(r)d \longrightarrow P(s+r)d$ $R(s)d + R(r)d \longrightarrow P(s)d + P(r)d$	Combinación/ Desproporción	ktc(2) ktd(2)

Como se explicó anteriormente, los Modelos 3 y 4 no fueron resueltos por nosotros. Lo que se hizo fue usar los Modelos 1 y 2 para simular los mismos sistemas a las mismas condiciones de operación estudiadas por Chatzidoukas y colaboradores^[28] y Mueller y colaboradores^[29], utilizando los Modelos 3 y 4, respectivamente, e incluir los perfiles que reportaron estos autores en nuestras Figuras, para poder compararlos contra nuestros cálculos con los Modelos 1 y 2.

3.4 Discusión de Resultados

Se analizaron 7 casos experimentales. Los primeros dos corresponden a la polimerización de MMA en dispersión y los restantes cinco a la polimerización de estireno. Los dos sistemas para la polimerización en dispersión de MMA en scCO₂, “Casos 1 y 2” corresponden a los condiciones estudiadas experimentalmente por O’Neill y colaboradores^[21] y Mueller y colaboradores^[29], respectivamente. Las condiciones de polimerización para los casos 1 y 2 está resumidas en la Tabla 3.7, y los parámetros utilizados en las simulaciones con los Modelos 1 y 2 están enlistados en la Tabla 3.8.

Tabla 3.7 Condiciones de Reacción para la Polimerización de MMA en scCO₂

	Caso 1 (ref. 21)	Caso 2 (ref. 29)
Presión, bar	206.8	140 (inicial), 160 (final)
Temperatura, °C	65	65
Volumen, mL	~2.25	580
Estabilizador	(PDMS-mMA), ~5 % en peso PDMS-mMA/MMA	Krytox 157 FSL (DuPont), 0.33 g
Iniciador	AIBN, 1 wt.-% AIBN/MMA	AIBN, 0.33 g
Monómero (MMA)	25-30% MMA/CO ₂	30 g
CO ₂	1.134 g	320 g

Tabla 3.8 Parámetros para la Polimerización de MMA

Parámetro	Caso 1 (P= 206.8 bar)		Caso 2 (P= 140 bar)	
	Model 1	Modelo 2	Modelo 1	Modelo 2
f	0.83 ^[37]	0.83 ^[37] , 0.5 ^[29] (fase continua (c), dispersa(d))	0.83 ^[37] , 0.5 ^[29] (c, d)	0.83 ^[37] , 0.5 ^[29] (c, d)
k _d , s ⁻¹	8.6 x 10 ⁻⁶ ^[37]	8.6 x 10 ⁻⁶ ^[37]	6.8x10 ⁻⁶ ^[37] 1.6x10 ⁻⁵ ^[43] (c,d)	6.8x10 ⁻⁶ ^[37] 1.6x10 ⁻⁵ ^[43] (c,d)
k _p , L mol ⁻¹ s ⁻¹	407 ^[45,50,51]	407 ^[45,50,51]	678 ^[44] , 830 ^[45] (c, d)	678 ^[44] , 830 ^[45] (c, d)
k _{fm} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.01143 ^[46]	0.01143 ^[46]	0.042 ^[47]	0.042 ^[47]
k _t , L mol ⁻¹ s ⁻¹	1.24x10 ⁸ ^[51]	1.24x10 ⁸ ^[51]	3.3x10 ⁷ ^[51]	3.3x10 ⁷ ^[51]
k _{tc} /k _{td}	4.37 ^[48]	4.37 ^[48]	4.37 ^[48]	4.37 ^[48]
A ₁	0	0	0	0
A ₂	0.7449 (EVM ^a)	0.42 (Fitted)	0.7433 (EVM ^a)	0.5 (ajustado)
X _s	0.0438 (EVM ^a)	No se usa	0.0578 (EVM ^a)	No se usa
X _c	0.4 ^[35]	No se usa	0.4 ^[35]	No se usa
k _{transfer}	No se usa	1x10 ⁷ (ajustado ^b)	No se usa	1x10 ⁷ (ajustado ^b)
k _{pe} (“fast”)	No se usa	2x10 ⁵ (ajustado ^b)	No se usa	1x10 ³ (ajustado ^b)
ζ _M	Calculado con las Ecs. (1-6)	0.4 (ajustado ^b)	Calculado con las Ecs. (1-6)	0.4 (ajustado ^b)
ζ _I	ver Ecs. (7)-(8)	0.5 (ajustado ^b)	ver ecs. (7)-(8)	0.5 (ajustado ^b)
ζ _{CO2}	Usado a través de K de ecs. (3)-(4); K= 0.0088	0.25 (ajustado ^b)	Usado a través de K de ecs. (3)-(4); K= 0.0088	0.25 (ajustado ^b)

^aEVM significa “Método de Error en Todas las Variables” que es un procedimiento de regresión no lineal multivariable. ^bCombinación de análisis de sensibilidad de parámetros y simple búsqueda de variación

Los parámetros A_1 y A_2 en la Tabla 3.8 toman en cuenta el efecto de auto-aceleración. El valor de A_2 es siempre cero debido a que no se consideran efectos difusionales en la fase continua. El Caso 3, lidia con la polimerización en dispersión de estireno en $scCO_2$ a las condiciones estudiadas por Canelas y colaboradores^[11]. Los Casos 4 a 6 corresponden a la polimerización en solución de estireno en $scCO_2$, a diferentes presiones y utilizando CBr_4 como agente de transferencia de cadena, estudiado experimentalmente por Beuermann y colaboradores^[42], Finalmente, el Caso 7 considera una polimerización en solución de estireno en $scCO_2$, el estudio experimental se llevo a cabo en nuestro laboratorio. La Tabla 3.9 resume las condiciones de polimerización para los Casos 3 a 7, y los parámetros utilizados en las simulaciones con los Modelos 1 y 2 se encuentran en la Tabla 3.10.

Todas las constantes cinéticas fueron tomadas de la literatura y corregidas por presión si era necesario.

Tabla 3.9 Condiciones de Reacción para la Polimerización de Estireno en $scCO_2$

	Caso3 (ref. 11)	Caso 4 (ref. 42)	Caso 5 (ref. 42)	Caso 6 (ref. 42)	Caso 7
Presión, bar	360	300	500	1500	138
Temperatura, °C	65	80	80	80	60
Estabilizador	PS-PDMS	Ninguno	Ninguno	Ninguno	AD01, 4.2 % en peso
Iniciador	AIBN, 0.012 mol L ⁻¹	AIBN, 0.0376 mol L ⁻¹	AIBN, 0.0393 mol L ⁻¹	AIBN, 0.0425 mol L ⁻¹	AIBN, 0.012 mol L ⁻¹
Monómero (STY)	1.92 mol L ⁻¹	4.88 mol L ⁻¹	5.18 mol L ⁻¹	5.56 mol L ⁻¹	1.93 mol L ⁻¹
Agente de transferencia de cadena(CBr_4)	0	0.99 % en mol	0.98 % en mol	1.01 % en mol	0
CO ₂	17.95 mol L ⁻¹	38.2 % en peso	38.8 % en peso	43.4 % en peso	9.8 mol L ⁻¹

Tabl 3.10 Parámetros para la Polimerización de Estireno en scCO₂

Parámetro	Caso 3 (P= 360 bar)		Caso 4 (P= 300 bar)		Caso 5 (P= 500 bar)		Caso 6 (P= 1500 bar)		Cas 7 (P= 138 bar)	
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 1	Modelo 2
k_p	0.526 (EVM)	0.526 (EVM)	0.69 ^[42]	0.69 ^[42]	0.675 ^[42]	0.675 ^[42]	0.592 ^[42]	0.592 ^[42]	0.7	0.7
k_t s ⁻¹	5.06 x 10 ⁻⁶ (EVM)	5.06 x 10 ⁻⁶ (EVM)	1.222x10 ⁻⁴ ^[42]	1.222x10 ⁻⁴ ^[42]	1.175x10 ⁻⁴ ^[42]	1.175x10 ⁻⁴ ^[42]	9.67x10 ⁻⁵ ^[42]	9.67x10 ⁻⁵ ^[42]	3.4x10 ⁻⁴	3.4x10 ⁻⁴
k_{tr} L mol ⁻¹ s ⁻¹	424 (EVM)	424 (EVM)	767 ^[42]	767 ^[42]	828 ^[42]	828 ^[42]	1217 ^[42]	1217 ^[42]	480	480
k_{tm} L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.0149 ^[49]	0.0149 ^[49]	0.0332 ^[49]	0.0332 ^[49]	0.0332 ^[49]	0.0332 ^[49]	0.0332 ^[49]	0.0332 ^[49]	0.01143 ^[49]	0.01143 ^[49]
k_{t0} L mol ⁻¹ s ⁻¹ (k _t = 0)	1.12x10 ⁹ ^[51]	1.12x10 ⁹ ^[51]	8.51x10 ⁸ ^[42]	8.51x10 ⁸ ^[42]	9.09x10 ⁸ ^[42]	9.09x10 ⁸ ^[42]	4.13x10 ⁸ ^[42]	4.13x10 ⁸ ^[42]	1x10 ⁹ ^[51]	1x10 ⁹ ^[51]
k_{tr0} L mol ⁻¹ s ⁻¹	0	0	0.05 ^[42]	0.05 ^[42]	0.05 ^[42]	0.05 ^[42]	0.05 ^[42]	0.05 ^[42]	0	0
A_{tr}	0 (ver texto)	0 (ver texto)	0 (ver texto)	0 (ver texto)	0 (ver texto)	0 (ver texto)	0 (ver texto)	0 (ver texto)	0	0
A_{tr0}	0.465 (EVM)	0	0.465 (EVM)	0	0.465 (EVM)	0	0.465 (EVM)	0	0	0
X_{tr}	0.043(EVM)	No se usa	0.9 (ver texto)	No se usa	0.9 (ver texto)	No se usa	0.9 (ver texto)	No se usa	0.9 (ver texto)	No se usa
X_{tr0}	0.4 (35)	No se usa	0.99 (ver texto)	No se usa	0.99 (ver texto)	No se usa	0.99 (ver texto)	Not used	0.99 (ver texto)	No se usa
$k_{transfer}$	No se usa	1x10 ³	No se usa	No se usa ^a	No se usa	No se usa ^a	No se usa	No se usa ^a	No se usa	No se usa ^a
k_{fast} (“fast”)	No se usa	1x10 ⁷	No se usa	No se usa ^a	No se usa	No se usa ^a	No se usa	No se usa ^a	No se usa	No se usa ^a
ζ	Ecs. (1-6)	1.43	Ecs. (1-6)	No se usa ^a	Ecs. (1-6)	No se usa ^a	Ecs. (1-6)	No se usa ^a	Ecs. (1-6)	No se usa ^a

^aEstos casos fueron simulados usando una implementación más simple (Polimerización en una fase) en Predici[®].

3.4.1 Polimerización de MMA

3.4.1.1 Caso 1: Uso de PDMS-mMA como estabilizador

La Figura 3.2 muestra una comparación de los datos experimentales y las simulaciones resultantes de los Modelos 1, 2 y 3; para la polimerización en dispersión de MMA en $scCO_2$, a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y 206.8 bar, utilizando AIBN como iniciador y PDMS-mMA como estabilizador, que corresponde al “Caso 1” de este trabajo. Aunque los tres modelos muestran un comportamiento significativamente diferente entre ellos, su desempeño es razonable y bueno en términos de concordancia con los datos experimentales^[21] para conversión contra tiempo (Figura 3.2a) y desarrollo del peso molecular (Figura 3.2b). El Modelo 1 parece mostrar mejor acuerdo con los datos experimentales disponibles^[21] que los otros dos modelos, pero la discontinuidad en el perfil de conversión contra tiempo alrededor de los 42 minutos y la posterior baja predicción de la conversión límite, no están de acuerdo con los datos experimentales, o con las predicciones de los Modelos 2 y 3. Ya que el cálculo de la partición de componentes en el Modelo 1 está dividido en tres etapas, cada una representada por diferentes ecuaciones del modelo, no es sorprendente que se observen discontinuidades en los perfiles. También se observa que la conversión a la que aparece la segunda fase, juega un papel muy importante en la rapidez de polimerización y desarrollo del peso molecular. En el caso del desarrollo del peso molecular, el Modelo 3 describe mejor la forma de los perfiles pero la concordancia no es buena, ya que los perfiles de M_n y M_w contra conversión están sobreestimados con el modelo.

En el caso del Modelo 2, las predicciones de conversión contra tiempo son sistemáticamente mayores que los datos experimentales en el intervalo completo de conversión, pero muestran la misma tendencia. Las predicciones de M_n con el Modelo 2 son significativamente mayores que los datos experimentales. Las predicciones de M_w son mucho mayores en el intervalo de conversión baja e intermedia, alrededor del 50%, y después empieza a disminuir. Del 70% de conversión de monómero y en adelante, las predicciones de M_w son menores que los datos experimentales.

Aunque el Modelo 3 nos da predicciones razonables de rapidez de polimerización y peso molecular promedio en número, las predicciones de M_w parecen estar sobreestimadas. Para poder discriminar entre los modelos, se necesitan más datos

experimentales en la región de 80% de conversión (donde se encuentran mayores discrepancias entre los modelos).

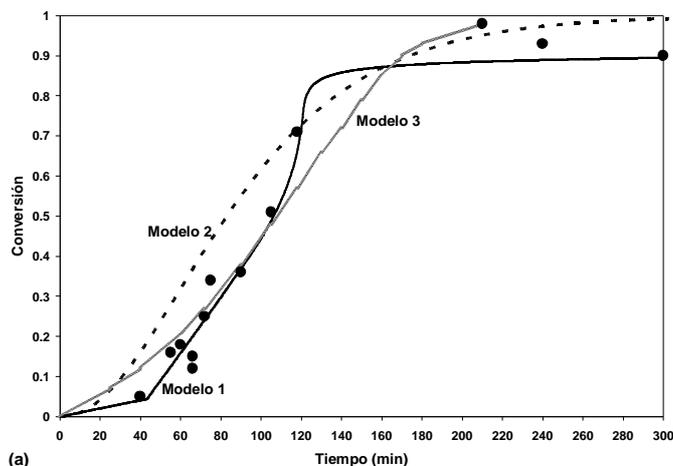


Figura 3.2 Polimerización de MMA en $scCO_2$ a $65\text{ }^{\circ}C$ y 206.8 bar (3000 psia) (Caso 1): comparación con datos experimentales^[21] para (a) conversión contra tiempo

Aunque los resultados mostrados en la Figura 3.2 parecen indicar que el Modelo 1 da mejores predicciones que el Modelo 2, debe enfatizarse que los parámetros relacionados a terminación controlada por difusión y la partición de componentes fueron estimados usando una técnica rigurosa de regresión no lineal, llamada, “el método de error en variables” (EVM)^[52], mientras que las ecuaciones del Modelo 2 (estimación de la distribución completa de pesos moleculares con el método de colocación tipo Galerkin^[38,39]) hacen uso de esta impracticable técnica, debido al excesivo tiempo computacional. Por lo que se puede considerar que los parámetros de partición del Modelo 2 para el caso 1 no son los óptimos.

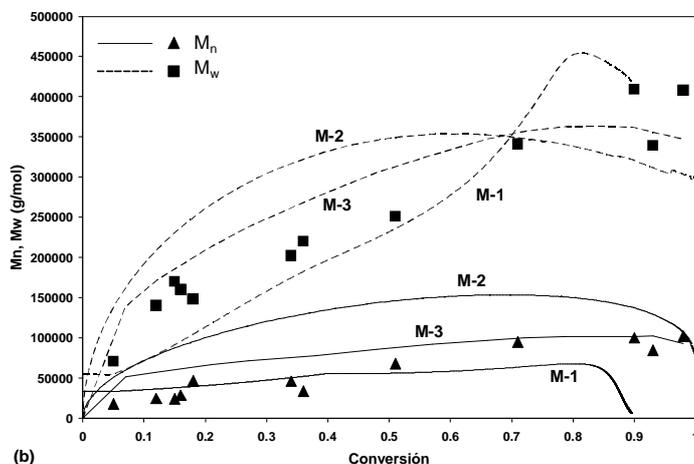


Figura 3.2 Polimerización de MMA en $scCO_2$ a $65\text{ }^{\circ}C$ y 206.8 bar (3000 psia) (Caso 1): comparación con datos experimentales^[21] para (b) pesos moleculares promedio en número y en peso, M_n y M_w , contra conversión.

La Figura 3.3, muestra los perfiles calculados para las concentraciones de monómero (a) y CO₂ (b) contra tiempo utilizando los Modelos 1, 2 y 3 (a) o los Modelos 1 y 2 (b). Hay buena concordancia entre los Modelos 1, 2 y 3 en los perfiles predichos de concentración de monómero en la fase continua, pero hay diferencias significativas en los perfiles de concentración de monómero en la Fase dispersa (ver Figura 3.3a). Los perfiles de concentración de monómero en las fase dispersa, calculados en el Modelo 1, se desvían completamente de los perfiles calculados con los Modelos 2 y 3. Las discontinuidades en los perfiles obtenidos con el Modelo 1 en la Figura 3.3a no son sorprendentes, dado el uso de diferentes ecuaciones para la partición de componentes para cada etapa de la reacción. Sin embargo, el hecho de que las concentraciones calculadas de monómero en la fase dispersa durante la etapa 2 sean tres veces mayores que las calculadas con los Modelos 2 y 3, causa cierta preocupación acerca de los poderes predictivos del Modelo 1. Ya que no hay disponible información experimental de la partición de monómeros entre las dos fases a las condiciones del Caso 1, es difícil decir cual modelo es mejor en este aspecto.

La Figura 3.3b, muestra los perfiles obtenidos con los Modelos 1 y 2 para la evolución de la concentración de dióxido de carbono en ambas fases. Se observa que la concentración de CO₂ aumenta ligeramente, en ambas fases, conforme procede la polimerización. Este incremento de la concentración en ambas fases puede ser explicado por el hecho de que el volumen de la fase dispersa varía no sólo por la transferencia de oligoradicales de la fase continua a la dispersa, y por la partición de monómero, iniciador y CO₂, sino también por la contracción de volumen debido a las diferencias de densidad entre el monómero y el polímero. Como en el caso de la concentración de monómero, la concordancia entre las predicciones de la concentración de CO₂ en la fase continua es aceptable, pero pobre en la fase dispersa. Además la naturaleza de las discontinuidades del Modelo 1, es posible que la no tomada en cuenta dependencia de la temperatura y presión de los parámetros K y x_s del Modelo 1 puede causar desviaciones en el comportamiento predicho en la fase dispersa. Ya que los perfiles de concentración de CO₂ contra tiempo no fueron reportados por Chatzidoukas y colaboradores^[28], por lo que no fue posible compararlos con el Modelo 3 en la Figura 3.3b.

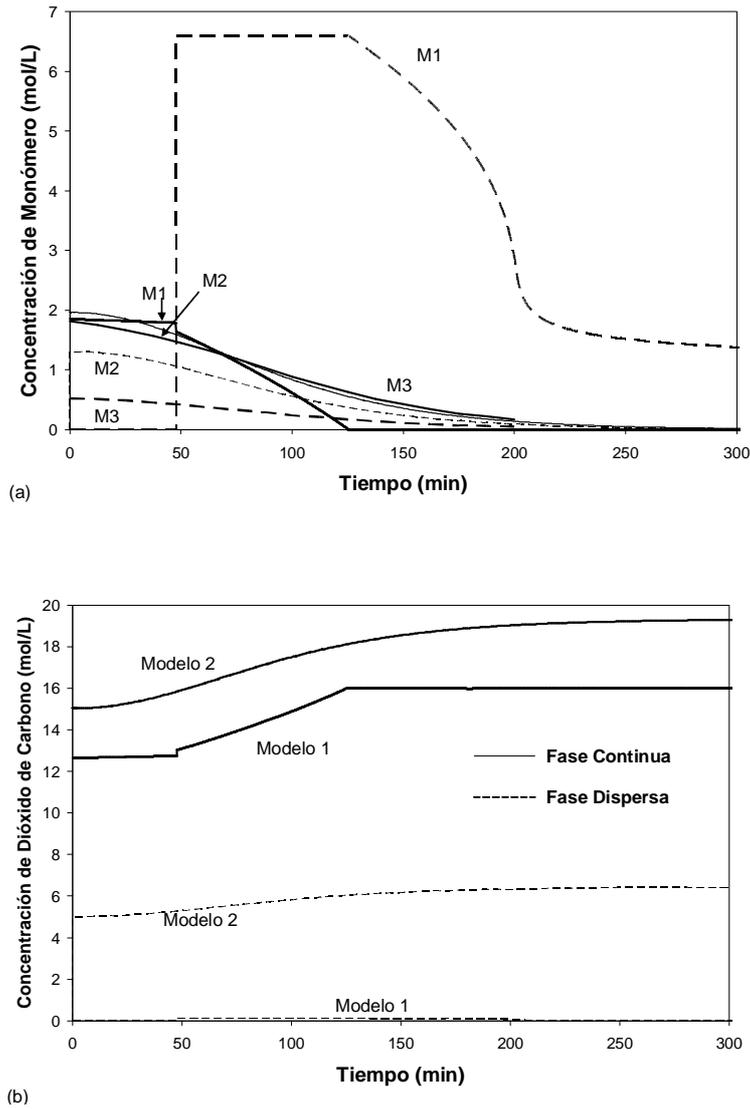


Figura 3.3 Polimerización de MMA en $scCO_2$ a $65^\circ C$ y 206.8 bar (3000 psia) (Caso 1): perfiles de concentración de (a) monómero y (b) solvente (CO_2) en cada fase

3.4.1.2 Caso 2: Uso of Krytox 157 FSL como estabilizador

La Figura 3.4 muestra una comparación de las predicciones de conversión de monómero (Figura 3.4a) y desarrollo de pesos moleculares (Figura 3.4b) obtenidas con los Modelos 1, 2 y 4 a las condiciones del Caso 2. Las diferencias entre el Caso 1 y 2, se muestran en la Tabla 3.7, y son la presión, y el tipo y concentración de estabilizador.

En este caso, el único modelo que muestra resultados aceptables (y aún significativamente desviados de los datos experimentales) es el propuesto por el grupo de Morbidelli^[29] (Model 4). Dado que la principal diferencia entre los Casos 1 y 2 es el tipo y cantidad de estabilizador, variables que no están directamente incluidas en los Modelos 1 y 2, el efecto esperado en el Modelo 1 debió ser capturado al cambiar el

valor de x_s (en simulaciones no reportadas aquí, se observa que la rapidez de polimerización y el desarrollo del peso molecular no son sensibles al valor de K), sin tener que realizar de nuevo el procedimiento de regresión no lineal EVM. Sin embargo, los resultados obtenidos fueron pobres, (ver los Perfiles del “Modelo 1” en la Figura 3.4a), y muy bajas predicciones de M_n y M_w (Perfiles “M-1” en Figura 3.4b).

Para el Modelo 2, no hay discontinuidades para el perfil de conversión contra tiempo, pero el perfil claramente sobreestima la rapidez de polimerización (Figura 3.4a) y el desarrollo de los pesos moleculares (Figura 3.4b), al compararlos con los datos experimentales. Aunque hay 5 parámetros del Modelo 2 relacionados a la partición de componentes entre las dos fases (ver las últimas filas de la Tabla 3.8), solo uno de ellos (parámetro k_{pe} , también referido como “fast” en la implementación en Predici[®] del Modelo 2) fue utilizado para tratar de ajustar el modelo a los datos experimentales^[29], dejando los otros parámetros con el mismo valor que para el Caso 1. La concordancia no es muy buena pero no se realizaron posteriores intentos para mejorar el ajuste, ya que cada simulación en Predici[®] (que fue implementada en el modo “full MWD mode” para poder tener la formación de la segunda fase cuando se alcance una longitud de cadena crítica) toma varias horas para ser completada.

Como se menciono antes, el mejor desempeño para el Caso 2 se obtuvo con el Modelo 4. La concordancia entre las predicciones del modelo y los datos experimentales^[29] es aceptable, pero no lo suficientemente buena (ver perfiles “Modelo 4” y “M-4” en las Figuras 3.4a y 3.4b, respectivamente). Más aún, Mueller y colaboradores^[29] ajustaron varios parámetros termodinámicos (asociados al modelo de equilibrio de fases de Sánchez-Lacombe), y probaron su modelo sólo contra una serie de condiciones experimentales (Caso de este trabajo). Por lo que, el poder predictivo del Modelo 4 para interpolación o extrapolación no fue probado. Como se observó en el Caso 1, los Modelos 1, 2 y 3 también proveerían similar desempeño si los parámetros fueran ajustados adecuadamente.

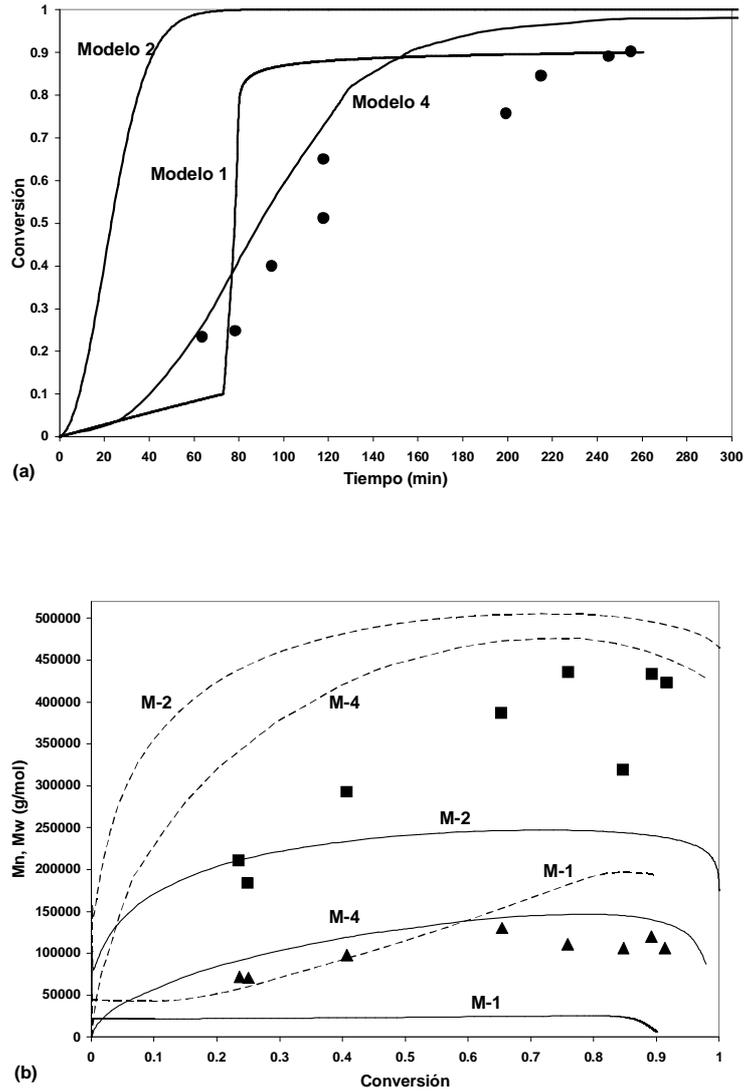


Figura 3.4 Polimerización de MMA en $scCO_2$ a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y 140 bar (presión inicial) (Caso 2): comparación con datos experimentales^[29] de (a) conversión de monómero contra tiempo y (b) pesos moleculares promedio en número y peso, M_n y M_w , contra conversión.

3.4.1.3 Análisis de Residuales para los Casos 1 y 2

La Figura 3.5 muestra una gráfica de los residuales de conversión de monómero contra tiempo para los Casos 1 (Figura 3.5a) y 2 (Figura 3.5b). Idealmente, el “mejor” modelo de los analizados debería ser aquel que produce los menores valores de residuales, y muestre una variación aleatoria con el tiempo. Interesantemente, se observa que para el Caso 1 el mejor modelo de los tres comparados es el Modelo 1, ya que este produce los menores residuales, y varían en forma aleatoria. El Modelo 3 tiene un comportamiento similar, excepto por uno de los residuales alrededor de 115 minutos. Si esto estuviera fuera de lugar, se podrían considerar igual de buenos los Modelo 1 y 3. De los tres

modelos probados, el Modelo 2 tuvo los mayores residuales, pero no muestran una variación aleatoria, lo que sugiere una “tendencia” que puede estar asociada a un fenómeno que no está adecuadamente explicado.

Para el caso 2, la gráfica de residuales (Figura 3.5b) muestra que ninguno de los modelos es lo suficientemente bueno. Todos muestran una variación no aleatoria y pobre desempeño en la región de 100 a 200 minutos (correspondiente a la etapa 2, principalmente). De los tres, el Modelo 4 es el “mejor”. El Modelo 1 produce menores residuales que el Modelo 2 pero la forma del perfil claramente sugiere que la transición de la etapa 1 a la 2 de la polimerización no está bien capturada, y se predijeron exagerados efectos difusionales. Esto puede sugerir que el buen ajuste obtenido con el Modelo 1 para el Caso 1 pudo ser causado por un muy marcado efecto de auto-aceleración (ver que en la Tabla 3.6 es mayor el valor usado para A_2 comparado con los parámetros usados por el Modelo 2), lo que pudo haber compensado el no tener valores adecuados y confiables de K y x_s .

Aunque el cálculo de la partición de especies entre las dos fases es tratado de manera más rigurosa en los Modelos 3 y 4 que en los Modelos 1 y 2, al usar la ecuación de estado de Sánchez-Lacombe, y considerando el mejor descripción (menores residuales) con los datos experimentales disponibles (rapidez de polimerización y promedios de los pesos moleculares) es posible con dichos modelos (3 y 4), el hecho es que el relativamente pobre modelo (Modelo 1) puede dar predicciones igualmente buenas, si se estiman los parámetros utilizando las técnicas adecuadas (EVM). Así mismo, el hecho de no llevar a cabo un procedimiento adecuado de estimación de parámetros puede predisponer nuestro juicio hacia una descalificación de los modelos matemáticos (como el Modelo 2 en nuestro caso). Estos temas no son raros en el campo de ingeniería de reacción de polímeros, y más generalmente en las ciencias química y física.

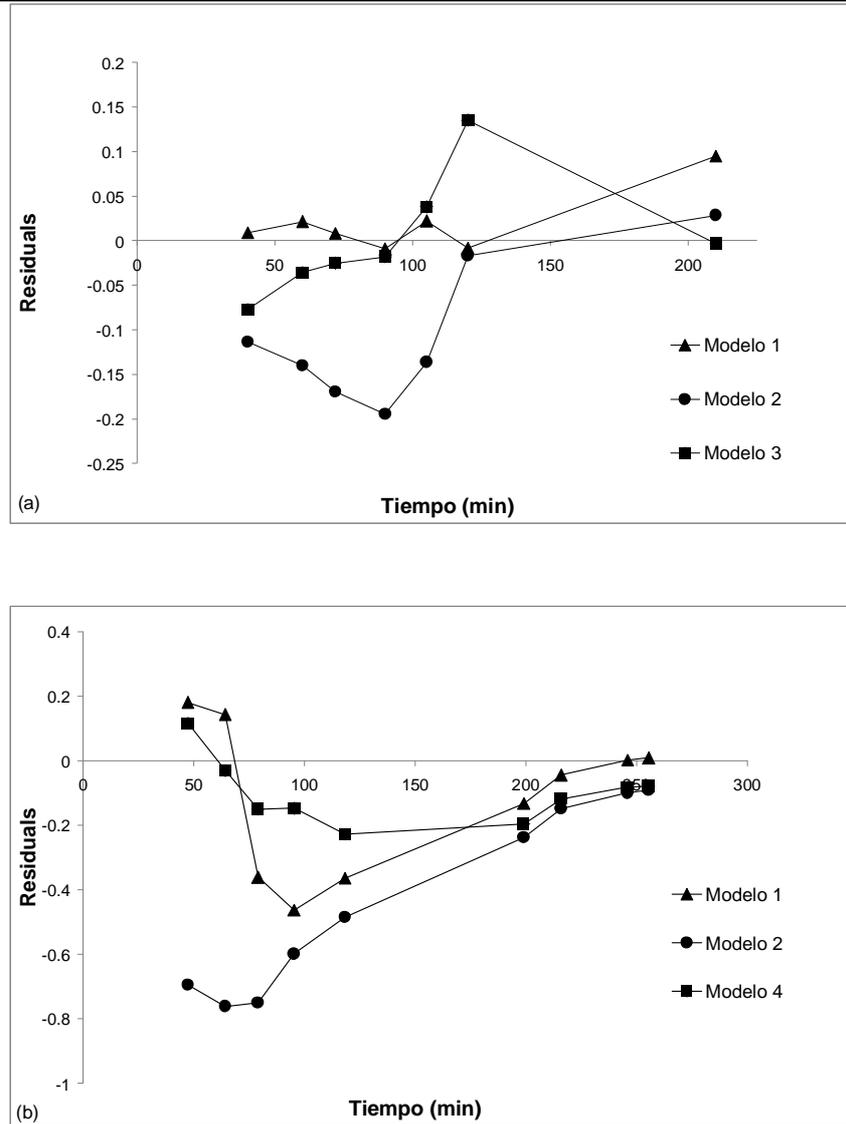


Figura 3.5 Análisis de Residuales a) Caso 1, b) Caso 2.

3.4.2 Polimerización de Estireno

3.4.2.1 Polimerización en Dispersión de Estireno

La Figura 3.6 muestra una comparación de los perfiles de conversión contra tiempo (Figure 3.6a) y pesos moleculares promedio contra conversión (Figura 3.6b), obtenidos con los Modelos 1 y 2, contra los datos experimentales de Canelas y DeSimone ^[11] (Caso 3 en esta capítulo). De nuevo, los parámetros del Modelo 1 fueron estimados utilizando la técnica EVM, para el Modelo 2 solo k_{pe} y ζ_M fueron ajustados (mediante una aproximación combinada de sensibilidad de parámetros/búsqueda individual), considerando que los restantes parámetros de transferencia de fase para estireno son los

mismo que para MMA (comparar los valores utilizados en la Tabla 3.8 y 3.10). Aunque los perfiles obtenidos con el Modelo 1 están generalmente más cercanos a los datos experimentales, se puede observar en la Figura 3.6a que el efecto gel predicho, caracterizado por una curva en forma de S es exagerado. Como se mencionó en la sección 3.4.1.3 para MMA, parece que el parámetro de auto-aceleración, A_2 , fue sobreestimado, para compensar la incertidumbre de los parámetros relacionados a la partición de componentes. El perfil predicho de conversión contra tiempo obtenido con el Modelo 2 (Figura 3.6a) cae arriba de los datos experimentales en todo el intervalo de conversión, pero muestra la misma tendencia que los datos experimentales. Sin embargo, como se observa en la Figura 3.6b, las predicciones de M_n y M_w contra conversión obtenidas con el Modelo 2 son menores que los datos experimentales a conversiones medias y altas. Esto fue causado por el hecho de no tomar en cuenta el efecto gel al usar el Modelo 2 en el Caso 3 (en la Tabla 10, el valor de A_2 es cero en este caso), con lo que las simulaciones en Predici[®] corrieran más rápido.

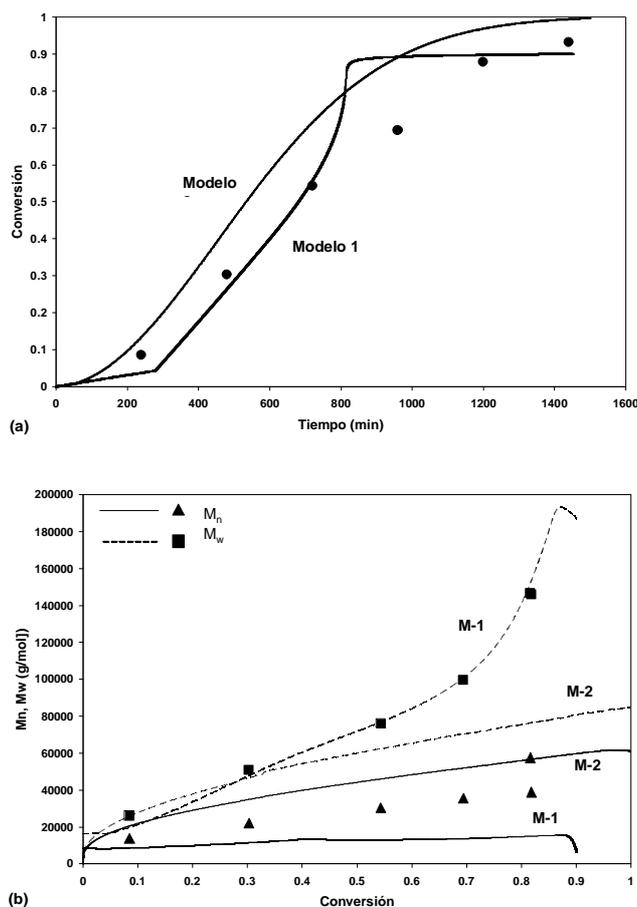


Figure 3.6 Polimerización de estireno en $scCO_2$ a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y 360 bar (Caso 3): comparación contra datos experimentales^[11] de (a) conversión de monómero contra tiempo y (b) pesos moleculares promedio en número y peso, M_n y M_w , versus conversión, against predicted profiles obtained with Models 1 and 2. Polymerization conditions and kinetic parameters for Figures 5-9 are listed in Tables 8 and 9, respectively.

3.4.2.2 Polimerización Homogénea (solución) de Estireno

El efecto sobre la rapidez de polimerización y M_n al incrementar la presión de 300 (Figura 3.7) a 500 (Figure 3.8), y el posterior incremento a 1500 bar (Figure 3.9), en la polimerización en solución de estireno en $scCO_2$ en la presencia de 1% en mol de CBr_4 , también fue capturada por los Modelos 1 y 2. Los perfiles obtenidos con los Modelos 1 y 2 casi se traslapan para el caso 4 (Figure 3.7). Se observa una pequeña diferencia entre las predicciones de M_n contra conversión obtenidos con los dos modelos, como se observa en la Figura 3.8b para el Caso 5. Para el caso con la mayor presión estudiada por Beuermann y colaboradores^[42] (Caso 6), mostrado en la Figura 3.9, se observa una mayor discrepancia en las predicciones de conversión contra tiempo y M_n contra conversión obtenidos con los Modelos 1 y 2. Sin embargo, dada la incertidumbre experimental (el dato experimental de M_n contra conversión mostrado en la Figura 3.9b no sigue la tendencia esperada de aumento, lo que provee una idea de que tan gran puede ser el error experimental), el acuerdo entre los dos modelos es bueno aún a altas presiones, y ambos describen bastante bien los datos experimentales cuando se lleva a cabo una polimerización en una sola fase.

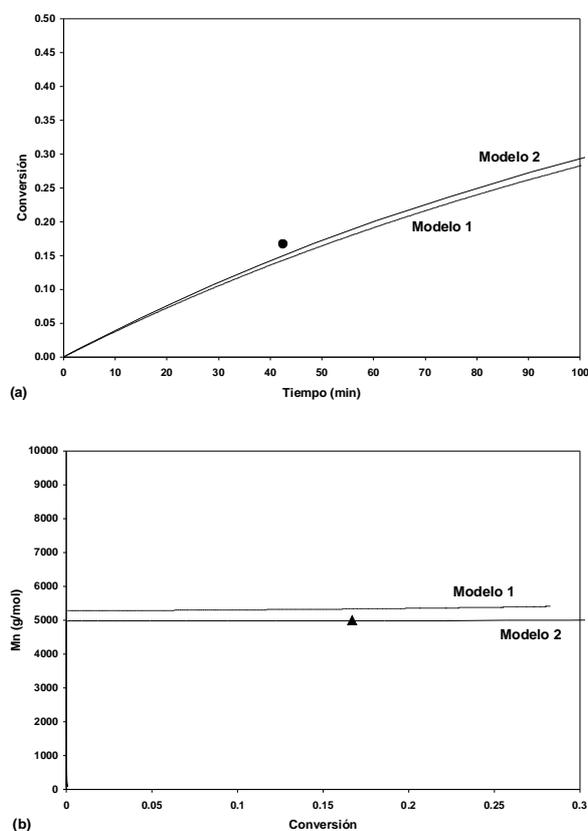


Figure 3.7 Polimerización de estireno en $scCO_2$ a 80 °C y 300 bar (Caso 4): comparación contra datos experimentales^[42] de (a) conversión de monómero contra tiempo y (b) pesos moleculares promedio en número y en peso.

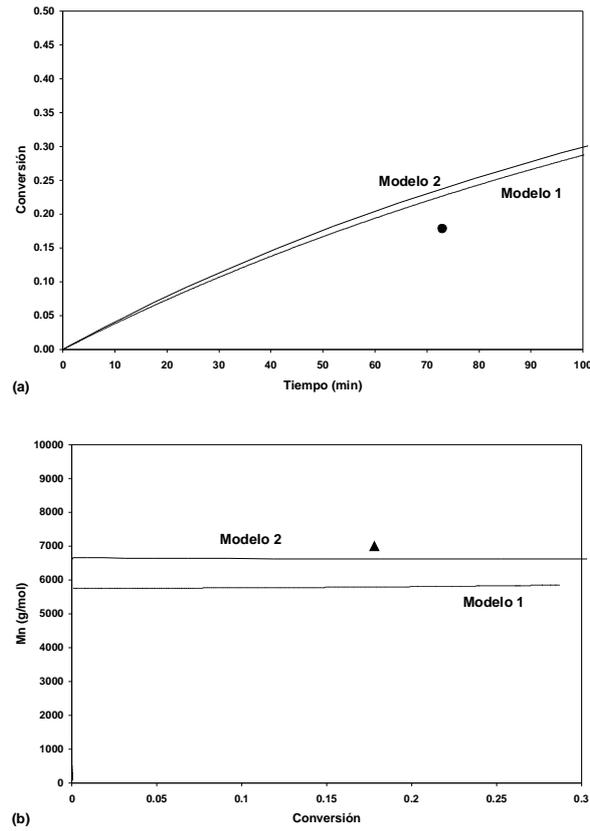


Figure 3.8 Polimerización de estireno en $scCO_2$ a $80\text{ }^{\circ}C$ y 500 bar (Caso o): comparación contra datos experimentales ^[42] de (a) conversión de monómero contra tiempo y (b) pesos moleculares promedio en número y en peso.

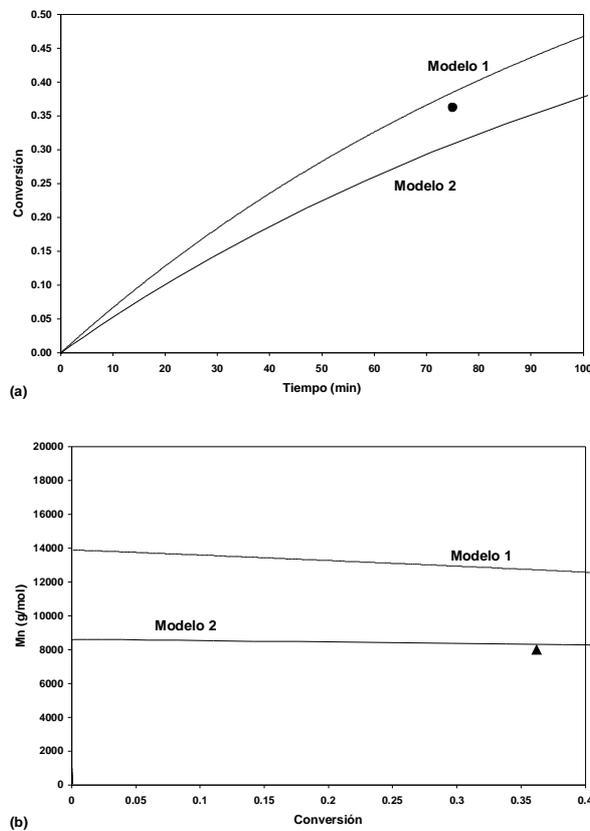


Figure 3.9 Polimerización de estireno en $scCO_2$ a $80\text{ }^{\circ}C$ y 1500 bar (Caso 6): comparación contra datos experimentales ^[42] de (a) conversión de monómero contra tiempo y (b) pesos moleculares promedio en número y en peso.

En un intento por mejorar el desempeño del sistema de polimerización se usó el estabilizador comercial (AD01) para sistemas dispersos basados en agua (del tipo de polimerización en emulsión), lo que nos llevó al diseño de la formulación descrita en la Tabla 3.9 como Caso 7. El uso de este estabilizador no fue exitoso, y no se produjeron partículas en las corridas experimentales asociadas al Caso 7 (la inspección visual de la celda de reacción durante las 6 horas de reacción mostró una sola fase), pero se obtuvieron datos experimentales para la polimerización en solución de estireno en $scCO_2$ para validación de modelos.

La Figura 3.10 muestra los valores obtenidos para conversión contra tiempo (Figura 3.10a) y M_n contra tiempo (Figura 3.10b). Ambos modelos (Modelos 1 y 2) produjeron una descripción adecuada de los datos experimentales; sin embargo, el perfil de conversión obtenido con el Modelo 1 cae ligeramente debajo de los datos experimentales, y el perfil de conversión del Modelo 2 está por debajo de los datos experimentales. La discrepancia de los modelos es aún más significativa para los perfiles de desarrollo de pesos molecular (Figure 3.10b).

El comportamiento de la polimerización en una sola fase, Casos 4-7 fue modelado con los Modelos 1 al asumir arbitrariamente altos valores a los parámetros x_s y x_c (ver Tabla 3.10), lo que determina la formación de la segunda fase, y el completo agotamiento del monómero de la fase continua, respectivamente. En el caso del Modelo 2, la polimerización en solución puede ser modelada fijando los coeficientes de partición y de transferencia de masa iguales a cero (o valores negligibles, para evitar problemas numéricos). Sin embargo, crear un modelo más simple en una sola fase en Predici[®] sería más sencillo.

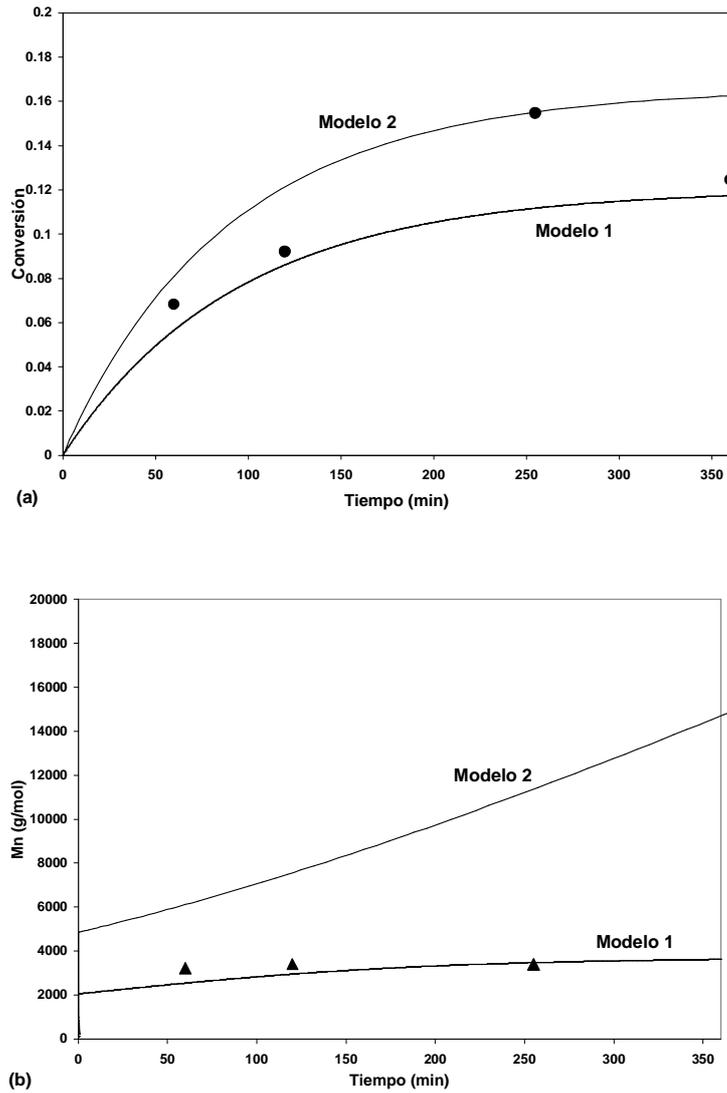


Figure 3.10 Polimerización de estireno en scCO₂ a 60 °C y 138 bar (Caso 7): comparación contra datos experimentales (generado por el grupo de trabajo) de (a) conversión de monómero contra tiempo y (b) pesos moleculares promedio en número y en peso.

3.5 Conclusiones

Aunque el desempeño general de los modelos comparados en este trabajo, medidos en termino de predicciones de rapidez de polimerización y desarrollo de pesos moleculares, puede ser considerado aceptable si se utilizan parámetros adecuados y confiables, es claro que existen diferencias importantes, y que el estudio de la partición de los componentes entre las fases en la polimerización en dispersión de monómeros vinílicos está lejos de ser completada.

El hecho de que nuestras predicciones de la polimerización en solución de estireno concuerden muy bien con los datos experimentales de otros grupos y los nuestros,

sugiere que los parámetros cinéticos asociados al mecanismo de polimerización son adecuados, y que el desacuerdo con lo observado en algunos casos de polimerización en dispersión está relacionado con los estimados inadecuados o inadecuado modelado de la partición de los componentes entre las fases.

La mejor manera de escoger un modelo matemático para la polimerización en dispersión (y por cualquier otro proceso físico o químico) es el usar técnicas de “discriminación de modelos” como el método de los cuadrados mínimos, pesos estadísticos o distribución de los residuales. Debido a la naturaleza del modelo, se escogió el análisis de la distribución de residuales para saber cual era el mejor modelo. Sin embargo, la complejidad de los modelos cuando se calcula la distribución total de pesos moleculares, como con los Modelos 2 y 4, hace que la estimación de parámetros sea impracticable cuando se usan herramientas computacionales estándar debido al gran tiempo computacional consumido por la simulación. También, para que estas técnicas sean útiles, se necesitan datos experimentales adicionales, más directamente relacionados a las concentraciones de las diferentes especies químicas en las dos fases.

Nomenclatura

A_1	Factor de eficiencia que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los radicales en la fase 1
A_2	Factor de eficiencia que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los radicales en la fase 2
B	Parámetro para la dependencia del volumen libre con el tiempo de relajación
$[CO_2]_c$	Concentración de dióxido de carbono en la fase continua, mol L ⁻¹
$[CO_2]_d$	Concentración de dióxido de carbono en la fase dispersa, mol L ⁻¹
crd	Factor proporcional para la constante de terminación controlada por difusión reactiva, L mol ⁻¹
D	Factor de efectividad que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los segmentos de moléculas
f	Eficiencia del iniciador
Gm ₀	Masa inicial de monómero, g
Gm ₁	Masa de monómero en la fase continua, g

G_{m_2}	Masa de monómero en la fase dispersa, g
I	Iniciador
[I]	Concentración de iniciador, mol L ⁻¹
[I] _c	Concentración de iniciador en la fase continua, mol L ⁻¹
[I] _d	Concentración de iniciador en la fase dispersa, mol L ⁻¹
K	Constante de solubilidad del solvente (dióxido de carbono) en el monómero
$k_{d,j}$	Constante cinética de rapidez de descomposición de iniciador en la fase j, s ⁻¹
$k_{fm,j}$	Constante cinética de rapidez de transferencia de cadena al monómero en la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{p,j}$	Constante cinética de rapidez de propagación en la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{pe}	Constante de rapidez de transferencia de fase de las especies de bajo peso molecular, s ⁻¹
$k_{tc,j}$	Constante cinética de rapidez de terminación por combinación en la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{td,j}$	Constante cinética de rapidez de terminación por desproporción en la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{t,j}$	Constante cinética de rapidez de terminación total en la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{transfer}$	Constante de rapidez de transferencia de fase de cadenas de polímero, L mol ⁻¹ s ⁻¹
M	Monómero
M_d	Monómero en la fase dispersa
M_c	Monómero en la fase continua
[M] ₀	Concentración inicial de monómero, mol L ⁻¹
[M] _j	Concentración de monómero en la fase j, mol L ⁻¹
P	Presión, bar
P_r	Moléculas de polímero con longitud de cadena r
P_{red}	Presión reducida
R	Constante universal de los gases, cal mol ⁻¹ K ⁻¹
[R [*] ₁] _j	Concentración de radicales poliméricos de tamaño 1, en la fase j, mol L ⁻¹
[R [*]] _j	Concentración total de radicales poliméricos en la fase j, mol L ⁻¹
T	Temperatura, °C
T_{g_i}	Temperatura de transición vítrea para la especie i, °C.
T_{red}	Temperatura reducida
V_c	Volumen de la fase continua, L
V_d	Volumen de la fase dispersa, L
V_f	Fracción de volumen libre

V_{fcr2}	Fracción crítica de volumen libre para efecto vítreo
V_j	Volumen en la fase j, L
V_0	Volumen inicial, L
V_t	Volumen total, L
x	Conversion
x_c	Conversión crítica
x_s	Conversión de límite de solubilidad
$Y_{i,j}$	Momento i para la distribución de radicals en la fase j, mol L ⁻¹

Letras griegas

α	Parámetro de partición de cadena
δ	Delta de Kronecker
ρ_{red}	Densidad reducida
ζ_{CO_2}	Coeficiente de partición del solvente
ζ_I	Coeficiente de partición del iniciador
ζ_M	Coeficiente de partición del monómero
μ_i	Potencial químico para la especie i
ϕ_j	Fracción volumétrica de la especie j
v^*	Volumen molar, L mol ⁻¹
ϵ^*	Energía de interacción, J mol ⁻¹

Referencias

- [1] C. A. Eckert, B. L. Knutson, P. G. Debenedetti, *Nature (London)* **1996**, 373, 313.
- [2] W. Leitner, *Nature (London)* **2000**, 405, 129.
- [3] U. Michel, P. Resnick, B. Kipp, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **2003**, 36, 7107.
- [4] D. A. Canelas, J. M. DeSimone, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 133, 103.
- [5] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543.
- [6] P. A. Charpentier, K. A. Kennedy, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **1999**, 3, 5973.
- [7] R. Wang, H.M. Cheung, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 545.

- [8] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, I. Lasik, A. Wahl, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3866.
- [9] H. Shiho, J. M. DeSimone, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1146.
- [10] H. Shiho, J. M. DeSimone, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2429.
- [11] D.A. Canelas, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5673.
- [12] D.A. Canelas, D.E. Betts, J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 2818.
- [13] H.S. Hwang, Y.-S. Gal, K.P. Johnston, K.T. Lim, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 121.
- [14] H.M. Woods, C. Nouvel,; P. Licence,; D.J. Irvine,; S.M. Howdle, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3271.
- [15] S. Deniz, N. Baran, M. Akgün, I.N. Uzun, S. Dincer, *Polym. Int.* **2005**, *54*, 1660.
- [16] A. Rosell, G. Storti, M. Morbidelli, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2996.
- [17] W. Wang, R.M.T. Griffiths, M.R. Giles, P. Williams, S.M. Howdle, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 423.
- [18] U. Fehrenbacher, M. Ballauff, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3653.
- [19] P. Christian, S.M. Howdle, *Macromolecules* **2000**, *33*, 237.
- [20] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchka, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1209.
- [21] M.L. O'Neill, M.Z. Yates, K.P. Johnston, C.D. Smith, S.P. Wilkinson, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2838-2847.
- [22] A.M. van Herk, D.A. Canelas, M.A. Quadir, J.M. DeSimone, B.G. Manders, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4780.
- [23] K.A. Shaffer, T.A. Jones, D.A. Canelas, J.M. DeSimone, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2704.
- [24] Y.L. Hsiao, E.E. Maury, S. Mawson, K.P. Johnston, J.M. DeSimone, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8159.
- [25] P.A. Charpentier, J.M. DeSimone, G.W. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4588.
- [26] M.K. Saraf, S. Gerard, L.M. Wojcinski II, P.A. Charpentier, J.M. DeSimone, G.W. Roberts, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7976.
- [27] T.S. Ahmed, J.M. DeSimone, G.W. Roberts, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 5139.
- [28] C. Chatzidoukas, P. Pladis, C. Kiparissides, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 743.
- [29] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 377.

- [30] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, M. Apostolo, R. Martin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7150.
- [31] S. Beuermann, M. Buback, M. Gadermann, M. Jürgens, F. Günzler, *Macromol. Symp.* **2004**, *206*, 229.
- [32] I.A. Quintero-Ortega, E. Vivaldo-Lima, G. Luna-Bárceñas, J.F.J. Alvarado, J.F. Louvier-Hernández, I.C. Sanchez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2823.
- [33] I.A. Quintero-Ortega, E. Vivaldo-Lima, R.B. Gupta, G. Luna-Barceñas, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.* **2007**, *44*, 205.
- [34] T. Liu, J.M. DeSimone, G.W. Roberts, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 3129.
- [35] C. Kiparissides, N. Pagalos, C. Chatzidoukas, C. Mantelis, Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Fluids, *International Conference of High-Pressure Chemical Engineering* **1999**, Karlruhe, Germany, March 3-5.
- [36] N.T. McManus, A. Penlidis, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 237.
- [37] Z. Guan, J.R. Combs, Y.Z. Menceloglu, J.M. DeSimone, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2663.
- [38] M. Wulkow, *Macromol. Theory Simul.* **1996**, *5*, 393.
- [39] M. Wulkow, “*Predici simulation package for polyreactions (User’s manual)*”, Computing in Technology GmbH: Rastede, Germany, 2003, 17-99 – 17-101.
- [40] M. A. McHugh, V. A. Krukonis, *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2nd edition; Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, **1994**
- [41] S.K. Kumar, S.P. Chhabria, R.C. Reid, U.W. Suter, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2550.
- [42] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, A. Wahl, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 26.
- [43] G. Odian, “*Principles of Polymerization*”, McGraw-Hill, New-York, 1970.
- [44] M.A. Quadir, J.M. DeSimone, A.M. van Herk, A.L. German, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6481.
- [45] S. Beuermann, M. Buback, G.T. Russell, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 351.
- [46] R. A. Hutchinson, *Polym. React. Eng.* **1993**, *1*, 521.
- [47] D. Kukulj, T.P. Davis, R.G. Gilbert, *Macromolecules* **1998**, *31*, 994.
- [48] M.D. Zammit, T.P. Davis, D.M. Haddleton, K.G. Suddaby, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1915.

- [49] A.W.T. Hui, *M.Eng. Thesis* 1967, Department of Chemical Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada,.
- [50] S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 191.
- [51] S. Beuermann, Proceedings of the “Polymer Reaction Engineering IV” Conference, Engineering Foundation Conferences, Palm Coast, FL, March 19-24, 2000.
- [52] A.L. Polic, L.M.F. Lona, T.A. Duever, A. Penlidis, *Macromol. Theory Simul.* **2004**, 13, 115.

CAPÍTULO 4

Modelado de la Cinética de la Copolimerización Homogénea por Radicales Libres de Fluoromonómeros en Dióxido de Carbono en Condiciones Supercríticas

Resumen

Se realizaron simulaciones de la cinética de homopolimerización y copolimerización por radicales libres de fluoromonómeros en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. Se usaron como caso de estudio la homopolimerización homogénea de dihidroperfluorooctil acrilato (FOA) y la copolimerización con precipitación sin surfactante de tetrafluoroetileno (TFE) con acetato de vinilo (VAc) en dióxido de carbono supercrítico. Se obtuvo concordancia aceptable entre los datos experimentales reportado en la literatura y las predicciones del modelo de conversión contra tiempo, pesos moleculares promedio en número y peso contra conversión, y composición del copolímero contra conversión, para los sistemas mencionados anteriormente.

4.1 Introducción

Los fluoropolímeros son sintetizados típicamente en sistemas de polimerización acuosos (emulsión y suspensión), sistemas no acuosos (Freon-113), o sistemas híbridos (Freon-113/acuoso). Tales procesos requieren el uso de grandes cantidades de agua, clorofluorocarbonos (CFCs) (para la polimerización no acuosa), y surfactantes fluorados para la polimerización en emulsión. Muchos de los surfactantes fluorados que se emplean típicamente en las polimerizaciones acuosas en emulsión y suspensión están actualmente bajo escrutinio debido a su bio-acumulación y persistencia en el ambiente. Estas cuestiones han motivado y promovido el interés y sentido de urgencia para la transición de síntesis convencionales de fluoropolímeros a alternativas que satisfagan los requerimientos de las demandas públicas y regulaciones emergentes¹.

Traducción del artículo publicado en la revista *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* (Quintero-Ortega et al. 2007, **44**, 205-213).

El dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) se ha convertido en un medio atractivo para los procesos de polimerización debido a su baja toxicidad, costo razonablemente bajo, punto crítico medio ($T_c = 31.1^\circ \text{C}$, $P_c = 73.8 \text{ bar}$), y su naturaleza benigna con el ambiente^{2,3}. Otra ventaja es que el polímero puede ser sintetizado y aislado fácilmente en una forma seca y pura⁴. Muchos polímeros han sido sintetizados en scCO_2 , incluyendo fluoropolímeros, polisiloxanos, poli(metacrilato de metilo), poliestireno y policarbonatos⁵⁻⁸. Desafortunadamente, además de los fluoropolímeros y polisiloxanos, los polímeros de alto peso molecular no muestran una apreciable solubilidad en scCO_2 , lo que reduce las aplicaciones de la polimerización homogénea a unos cuantos materiales⁹⁻¹⁹. La mayoría de los fluoropolímeros disponibles comercialmente son preparados de un grupo relativamente pequeño de olefinas incluyendo tetrafluoroetileno (TFE), clorotrifluoroetileno (CTFE), fluoruro de vinilideno (VDF), hexafluoropropileno (HFP), etileno, y éteres de prefluoroalquil-vinilo (PAVEs). Muchos de estos monómeros son inflamables y algunos explosivos¹.

Los copolímeros basados en tetrafluoroetileno (TFE) se han convertido en materiales de alto desempeño para una gran gama de aplicaciones¹. Estos materiales se sintetizan en solventes no acuosos para evitar algunos de los problemas asociados al uso de agua como solvente, como es el incremento de grupos carboxílicos terminales, además de las ventajas que puedan existir en almacenar el TFE con CO_2 , y los muchos peligros que se pueden evitar, como es la autopolimerización²⁰ Baradie y Shoichet²¹ reportaron la primera síntesis de una serie de copolímeros de fluorocarbono –Vac en scCO_2 en una polimerización libre de surfactante.

La literatura en química de polímeros en scCO_2 es extensa y continua creciendo, como se evidencia en la review de Kendall⁵. Sin embargo, el modelado de los procesos de polimerización en fluidos a condiciones supercríticas ha permanecido detrás en intensidad de investigación. Hasta donde sabemos, el primer artículo que reporta el modelado de la polimerización heterogénea por radicales libres en scCO_2 viene del grupo de DeSimone²², quienes modelaron un proceso heterogéneo (la homopolimerización con precipitación de VDF) como homogéneo. Los grupos de Kiparissides²³ y Morbidelli²⁴ modelaron la homopolimerización en dispersión de MMA en scCO_2 . El grupo de Morbidelli²⁵ también modeló la homopolimerización de VDF como un proceso heterogéneo, siendo capaces de describir la distribución bimodal de pesos moleculares. El modelado de la copolimerización en dispersión con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en scCO_2 ha sido abordado por nuestro propio grupo²⁶.

El primer proceso comercial para la producción de polímeros utilizando tecnología basada en scCO_2 está relacionado a la polimerización homogénea/con precipitación de fluoromonómeros. Se han manufacturado nuevos tipos de Teflon[®], con un mejor desempeño y mayor facilidad de procesamiento en la planta de Dupont, en Fayetteville, Carolina del Norte, una instalación de 40 millones de dólares que arrancó a finales del 2000²⁷. Aunque la polimerización con precipitación de VDF se ha abordado en la literatura abierta, considerando el proceso como homogéneo²² (con buenos resultados) o heterogéneo²⁵ (la verdadera naturaleza del proceso), el modelado de la polimerización de otros fluoromonómeros importantes (procediendo como procesos homogéneos o en precipitación) no se ha reportado.

El objetivo de este trabajo es el modelado de la homo- y copolimerización de fluoromonómeros en dióxido de carbono supercrítico. Se usaron como casos de estudio la homopolimerización de acrilato de dihidroperfluorooctilo (FOA) (verdadero proceso homogéneo) y la copolimerización de tetrafluoretileno (TFE) con acetato de vinilo (VAc) (proceso por precipitación, libre de surfactante, con solubilidad del copolímero mejorada por la presencia del TFE) en dióxido de carbono supercrítico. En el primer caso, el modelo fue específico para el sistema estudiado. En el segundo caso, el modelo es una aproximación, ya que la copolimerización de TFE/VAc no es completamente homogénea. Estas polimerizaciones se modelaron como casos simplificados del modelo matemático para la copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos en scCO_2 recientemente presentado por nuestro grupo²⁶. Las simulaciones obtenidas con el modelo se compararon contra algunos de los limitados datos experimentales sobre cinética de polimerización de estos monómeros en scCO_2 disponibles en la literatura.

4.2 Sección Experimental

Aunque el enfoque de este trabajo es el modelado de la homo- y copolimerización homogénea de fluoromonómeros en scCO_2 , los simulaciones obtenidas se compararon con datos experimentales de la literatura^{9,21}.

Se usó como caso de estudio la homopolimerización homogénea de FOA en scCO_2 a las mismas condiciones que las reportadas por DeSimone⁹ ($T = 60^\circ \text{C}$, $P = 207 \text{ bar}$, $m_{\text{FOA}} = 5 \text{ g}$, $m_{\text{AIBN}} = 50 \text{ mg}$, y la cantidad necesaria de CO_2 para llenar el reactor del 10 mL usado en sus experimentos).

La copolimerización de TFE y VAc en scCO₂ a las condiciones reportadas por Baradie y Shoichet²¹ (T= 45° C, P= 200 bar, m_{TFE}+m_{VAc}= 20 g, y la cantidad necesaria de CO₂ para llenar el reactor de 50 mL usado en sus experimentos) se usó como caso de estudio para la polimerización libre de surfactante, aproximada como un proceso homogéneo.

4.3 Modelado

4.3.1 Esquema de Reacción

El sistema químico estudiado en este capítulo es la homopolimerización y copolimerización por radicales libres de monómeros fluorados en scCO₂. El esquema de reacción completo para una copolimerización binaria por radicales libres, el cual incluye las reacciones más importantes que toman lugar en dicho sistema, está resumido en la Tabla 4.1. Este mecanismo de reacción es una versión simplificada del caso de copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos previamente estudiada en nuestro grupo^{26,28}. En el mecanismo de reacción de la Tabla 4.1, la reacción de propagación a través de dobles enlaces colgantes estudiada previamente^{26,28} (entrecruzamiento tipo “x” –ligaduras de corta longitud) fue eliminada, ya que en este trabajo no se estudian monómeros divinílicos. Si no hay un comonómero presente en el sistema, el mecanismo de reacción se reduce a la homopolimerización convencional por radicales libres (mostrado en la Tabla 4.2). Todos los símbolos utilizados en las tablas están definidos en la sección de Nomenclatura de este trabajo.

Tabla 4.1 Mecanismo de Reacción para una Copolimerización Binaria por Radicales Libres

Iniciación	$I \xrightarrow{kd} 2R_{in}^*$ $R_{in}^* + M_1 \xrightarrow{k_1} R_{1,0,1}^*$ $R_{in}^* + M_2 \xrightarrow{k_2} R_{0,1,2}^*$
Inhibición	$R_{m,n,1}^* + Z \xrightarrow{k_{z1}} P_{m,n}$ $R_{m,n,2}^* + Z \xrightarrow{k_{z2}} P_{m,n}$
Propagación	$R_{m,n,1}^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} R_{m+1,n,1}^*$ $R_{m,n,1}^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} R_{m,n+1,2}^*$ $R_{m,n,2}^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} R_{m+1,n,1}^*$ $R_{m,n,2}^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} R_{m,n+1,2}^*$

Transferencia al Monómero	$R_{m,n,1}^* + M_1 \xrightarrow{kf_{11}} P_{m,n} + R_{1,0,1}^*$ $R_{m,n,1}^* + M_2 \xrightarrow{kf_{12}} P_{m,n} + R_{0,1,2}^*$ $R_{m,n,2}^* + M_1 \xrightarrow{kf_{21}} P_{m,n} + R_{1,0,1}^*$ $R_{m,n,2}^* + M_2 \xrightarrow{kf_{22}} P_{m,n} + R_{0,1,2}^*$
Transferencia a Moléculas Pequeñas(solvente o agente de transferencia)	$R_{m,n,1}^* + T \xrightarrow{kft_1} P_{m,n} + T^*$ $R_{m,n,2}^* + T \xrightarrow{kft_2} P_{m,n} + T^*$
Transferencia al Polímero	$R_{m,n,1}^* + P_{r,s} \xrightarrow{kfp_1} P_{m,n} + R_{r,s,1}^*$ $R_{m,n,2}^* + P_{r,s} \xrightarrow{kfp_2} P_{m,n} + R_{r,s,2}^*$
Terminación por Desproporción	$R_{m,n,1}^* + R_{r,s,1}^* \xrightarrow{ktd_{11}} P_{m,n} + P_{r,s}$ $R_{m,n,1}^* + R_{r,s,2}^* \xrightarrow{ktd_{12}} P_{m,n} + P_{r,s}$ $R_{m,n,2}^* + R_{r,s,1}^* \xrightarrow{ktd_{21}} P_{m,n} + P_{r,s}$ $R_{m,n,2}^* + R_{r,s,2}^* \xrightarrow{ktd_{22}} P_{m,n} + P_{r,s}$
Terminación por Combinación	$R_{m,n,1}^* + R_{r,s,1}^* \xrightarrow{ktd_{11}} P_{m+r,n+s}$ $R_{m,n,1}^* + R_{r,s,2}^* \xrightarrow{ktd_{12}} P_{m+r,n+s}$ $R_{m,n,2}^* + R_{r,s,1}^* \xrightarrow{ktd_{21}} P_{m+r,n+s}$ $R_{m,n,2}^* + R_{r,s,2}^* \xrightarrow{ktd_{22}} P_{m+r,n+s}$

Tabla 4.2 Mecanismo de Reacción para la Homopolimerización por Radicales Libres

Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2I^\bullet$ $I^\bullet + M \xrightarrow{k_i} R_1^\bullet$
Propagación	$R_x^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{x+1}^\bullet$
Transferencia al Monómero	$R_x^\bullet + M \xrightarrow{k_{fm}} P_x + R_1^\bullet$
Transferencia al Polímero	$R_x^\bullet + P \xrightarrow{k_{fp}} P_x + R_1^\bullet$
Terminación por Desproporción	$R_x^\bullet + R_y^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_x + P_y$
Terminación por Combinación	$R_x^\bullet + R_y^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{x+y}$

4.3.2 Ecuaciones Cinéticas del Modelo

Las tablas 4.3 a 4.5 muestran las ecuaciones principales del modelo, incluyendo las ecuaciones cinéticas y de momentos (Tabla 4.3), las ecuaciones de volumen libre para efectos de control por difusión (Tabla 4.4), y la definición de las pseudo-constantes cinéticas (Tabla 4.5). El modelo para la copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos^{26,28}, del cual se obtuvieron las ecuaciones simplificadas mostradas en las Tablas 4.3 a 4.5, está basado en el modelo de Tobita-Hamielec^{29,30}, el cual ya ha sido documentado en detalle²⁸, y también resumido en breves formatos en la literatura.^{26,31} Debe enfatizarse que la forma simplificada del modelo para la copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos obtenido en este trabajo, de la cual se suprimió el entrecruzamiento, es equivalente al bien conocido modelo para polimerización multicomponente basado en el método de las pseudo-constantes cinéticas³²⁻³⁴, o aproximación de pseudo-homopolímero³⁵. Los parámetros usados para los cálculos en este trabajo están resumidos en las Tablas 4.6 y 4.7. Los símbolos utilizados en las Tablas 4.1 a 4.7 se definen en la sección de nomenclatura. Las ecuaciones del modelo se resolvieron utilizando un código desarrollado en el lenguaje de programación Fortran^{26,28}.

Tabla 4.3 Ecuaciones Cinéticas y de Momentos para la Copolimerización Binaria por Radicales Libres

Iniciación	$\frac{d(V[I])}{Vdt} = -k_d[I]$
Conversión Global	$\frac{dx}{dt} = (k_p + k_{fm})(1-x)[R^*]$
Ecuaciones de Momentos para Radicales Poliméricos	$\frac{d(VY_0)}{Vdt} = 2fk_d[I] - (\bar{k}_{tcn} + \bar{k}_{td})Y_0^2$ $\frac{d(VY_1)}{Vdt} = 2fk_d[I] + (k_{fm}[M] + k_{fT}[T]) + k_p[M]Y_0$ $- \{k_{fm}[M] + k_{fT}[T] + (\bar{k}_{tcn} + \bar{k}_{td})Y_0 + k_{fp}([Y_1 + Q_1] - Y_1)\} Y_1$
Ecuaciones de Momento para la Concentración Total de Polímero	

	$\frac{d(V[Y_0+Q_0])}{Vdt} = 2fk_d[I] + (k_{fm}[M] + k_{fT}[T])Y_0 - \frac{1}{2}\bar{k}_{tcn}Y_0^2$ $\frac{d(V[Y_1+Q_1])}{Vdt} = 2fk_d[I] + (k_{fm}[M] + k_{fT}[T])Y_0 + k_p[M]Y_0$ $\frac{d(V[Y_2+Q_2])}{Vdt} = 2fk_d[I] + (k_{fm}[M] + k_{fT}[T])Y_0 + k_p[M]Y_0$ $+ 2k_p[M]Y_1 + \bar{k}_{tcw}Y_1^2$
Consumo de Monómero 2	$\frac{df_2}{dt} = \left(\frac{f_2 - F_2}{1 - x} \right) \frac{dx}{dt}$
Composición Acumulada de Copolímero	$\bar{F}_2 = \frac{f_{20} - f_2(1-x)}{x}$
Transferencia a Moléculas Pequeñas	$\frac{d(V[T]_i)}{Vdt} = -k_{fTi}[T_i][R^*]$

Table 4.4 Ecuaciones para Efectos Difusionales usadas en la Copolimerización Binaria por Radicales Libres

Reacción	Expresión
Eficiencia del Iniciador	$f = f_0 e^{-D(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}})}$
Propagación	$k_{p_{ij}} = k_{p_{ij}}^0 e^{-B(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr2}})}$
Terminación translacional	$\bar{k}_{tcn_{ij}} = k_{tcn_{ij}}^0 e^{-[A(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}})]} + k_{tcrd}$ $\bar{k}_{tcw_{ij}} = k_{tcw_{ij}}^0 \left[\frac{P_n}{P_w} \right]^2 e^{-[A(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}})]} + k_{tcrd}$
Terminación por difusión reactiva	$k_{tcrd} = crd k_{p_{pse}}(1-x)$
Fracción de volumen libre	$V_f = \sum_{i=1}^N [0.025 + \alpha_i(T - T_{g_i})\frac{V_i}{V_i}] \quad i = \text{monómero 1, monómero 2, polímero, solvente, CTA}$

Tabla 4.5 Pseudo-Constantes Cinéticas (Suposición Pseudo-Homopolímero) para la Copolimerización Binaria por Radicales Libres

Reacción	Constante Pseudo-Cinética
Propagación	$k_p = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{ij} \phi_i^{\bullet} f_j$
Inhibición	$k_z = \sum_{i=1}^2 k_{zi} \phi_i^{\bullet}$
Transferencia de cadena al Monómero	$k_{fm} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{fmi} \phi_i^{\bullet} f_j$
Transferencia de cadena a Moléculas Pequeñas	$k_{fT} = \sum_{i=1}^2 k_{fTi} \phi_i^{\bullet}$
Transferencia de cadena al Polímero	$k_{fp} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{fpij} \phi_i^{\bullet} \bar{F}_j$
Transferencia de cadena al Inhibidor	$k_{fi} = \sum_{i=1}^2 k_{fi} \phi_i^{\bullet}$
Terminación por Desproporción	$k_{td} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{tdij} \phi_i^{\bullet} \phi_j^{\bullet}$
Terminación por Combinación	$k_{tc} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 k_{tcij} \phi_i^{\bullet} \phi_j^{\bullet}$

4.4 Discusión de Resultados

4.4.1 Estimación de Parámetros

Todos los parámetros usados en nuestros cálculos fueron tomados de la literatura, aunque la cinética de polimerización de estos monómeros no se ha estudiado tan extensamente como la de los monómeros estirénicos, metacrílicos y acrílicos. Los valores numéricos de los parámetros utilizados en este trabajo se enlistan en la Tabla 4.6 para el caso de la homopolimerización de FOA, y en la Tabla 4.7 para el caso de la copolimerización de TFE/VAc. El modelo fue probado comparando los perfiles simulados con datos experimentales de conversión total de monómero, evolución de pesos moleculares, y composición del copolímero, en el caso de la copolimerización. Para la homopolimerización de FOA solo se tenía disponible un punto experimental correspondiente al peso molecular después de 48 horas de reacción (65% de conversión de monómero).

Tabla 4.6 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Homopolimerización por Radicales Libres de FOA en scCO₂

Parámetro, unidades	Valor, Caso 1	Valor, Caso 2	Valor, Caso 3	Referencia
k_p , L mol ⁻¹ s ⁻¹	7400 ^a	7400 ^a	2960 ^b	38
k_d , s ⁻¹	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	9
k_{fm} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	1.14×10^{-2}	1.14×10^{-2}	1.14×10^{-2}	26
k_t , L mol ⁻¹ s ⁻¹	1.8×10^{8c}	740 ^d	740 ^d	26, 38
F, adimensional	0.83	0.83	0.83	9

^a k_p para TFE a 40° C; ^b k_p para TFE a 40° C, corregido por presión (tomado como 40% del valor a las condiciones normales); ^c k_t para Estireno; ^dValor para TFE a 40° C, corregido por presión (tomado como diez veces el valor a las condiciones normales).

Tabla 4.7 Parámetros Cinéticos para la Copolimerización por Radicales Libres de TFE/VAc en scCO₂

Parámetro	Valor	Referencia
f_0 , adimensional	0.7	10
k_d , s ⁻¹	$k_d = 1.053 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{30660}{RT}\right)$	28
k_{11} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	3258	37
k_{22} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	2968	36
k_{f1} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$0.18k_{11}$	28
k_{fm} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{fm} = 2.31 \times 10^6 \exp\left(-\frac{12671}{RT}\right)$	28
k_{fp} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.0	28
k_t , L mol ⁻¹ s ⁻¹	5.8×10^9	36
k_{f1}, k_{f2} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$0.0133 k_{11}$	28
r_1 , adimensional	$\left(\frac{k_{11}}{k_{12}}\right) = 1.03$	21
r_2 , adimensional	$\left(\frac{k_{22}}{k_{21}}\right) = 0.051$	21

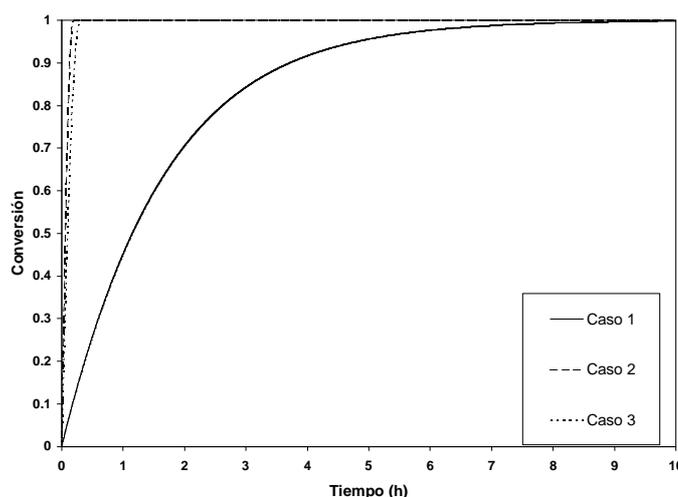
4.4.2 Homopolimerización Homogénea

El primer caso analizado fue el de la homopolimerización homogénea de acrilato de dihidroperfluorooctilo (FOA) en dióxido de carbono a las mismas condiciones reportadas por DeSimone⁹. Una vez que se implementó el modelo, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrico. El primer objetivo fue probar la implementación del modelo, buscando que los perfiles simulados mostraran un comportamiento consistente para este sistema. El segundo objetivo de este análisis de sensibilidad paramétrica fue determinar los valores límite de las constantes cinéticas de propagación y terminación, k_p y k_t , respectivamente, en caso de que fuera necesario utilizarlas como parámetros de ajuste para explicar los datos experimentales de la literatura que se tenían disponibles. Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran algunas de las simulaciones más representativas de conversión contra tiempo y peso molecular promedio en número y peso contra conversión, respectivamente, del estudio de sensibilidad de parámetros. Los valores de k_p y k_t utilizados en estas simulaciones, mostrados en la Tabla 4.6, son los valores correspondientes a la polimerización de TFE, ya que no pudimos encontrar información de las constantes cinéticas para FOA en la literatura abierta, y dado el hecho de que TFE y FOA son ambos monómeros fluorados. El “Caso 1” es una simulación utilizando el valor de k_p para la polimerización de TFE a 40 °C y 1 bar, y el valor de k_t para estireno a las condiciones simuladas para FOA. En el “Caso 2”, se usó el mismo valor de k_p que en el Caso 1, pero el valor de k_t es el de TFE a 40 °C, corregido por presión (considerando que el valor a alta presión es estrictamente diez veces el valor a 1 bar, como en el caso del estireno³⁹). El “Caso 3” es la simulación usando ambos valores de k_p y k_t de la polimerización de FOA a 40 °C, pero corregidos por presión considerando los volúmenes de activación y efectos del solvente similares a los de otros monómeros vinílicos en $scCO_2$ ³⁹. En todos los casos simulados, al incluirse los efectos difusionales no se modificaron significativamente los perfiles de la rapidez de polimerización y la evolución de pesos moleculares, una situación típica de las polimerizaciones en solución, dada la gran contribución del solvente al volumen libre disponible.

Los perfiles de conversión contra tiempo mostrados en la Figura 4.1 muestran el comportamiento esperado dados los valores de k_p y k_t usados. El Caso 1 corresponde a cadenas propagándose muy rápido (mayor k_p), pero con mayor k_t , produciendo una polimerización más lenta (dado el efecto inverso de k_t sobre la concentración de radicales poliméricos). El valor de k_t utilizado en los Casos 2 y 3 fue muy bajo, comparado a los valores típicos de las polimerizaciones de estireno u otros monómeros vinílicos, lo que produce concentraciones mucho mayores de

radicales de polímero que aquellos del Caso 1 y, consecuentemente, una rapidez de polimerización más alta.

La Figura 4.2 muestra las simulaciones para peso molecular promedio en número y en peso, M_n y M_w , contra conversión para los Casos 1, 2 y 3 (ver tabla 4.6). Para una serie de curvas identificadas con la misma línea, la más baja corresponde a M_n , y la superior a M_w . De nuevo, los resultados obtenidos están en perfecto acuerdo con los que se esperaban de la bien conocida teoría de polimerización por radicales libres. El caso con la mayor rapidez de terminación (Caso 1) produce polímero con la menor longitud de cadena (más bajo peso molecular). De los dos casos con el mismo valor de k_t , el de mayor k_p (Caso 2) produce polímero con el más alto peso molecular. También se muestra en la Figura 4.2 una medida experimental de M_n para este sistema de polimerización. El valor reportado se obtuvo a las 48 horas de polimerización, pero no se reporta la conversión a ese tiempo. Dado que las simulaciones de la Figura 4.2 muestran que el monómero se consumió por completo antes de 10 horas en el caso más lento, se consideró que el valor de M_n a las 48 horas reportado por el grupo de DeSimone⁹ corresponde al 99% de conversión de monómero. Si este no fuera el caso, el valor estaría localizado a la izquierda en la gráfica. A pesar de la conversión de monómero utilizada, la mejor aproximación al valor experimental de M_n fue la obtenida con los parámetros usados en el Caso 1. La concordancia entre el perfil simulado y el único dato experimental disponible no fue muy buena. Es desafortunado que no se encuentren disponibles más datos experimentales en la literatura. De otra manera, se podría realizar una estimación de



parámetros para determinar las constantes cinéticas.

Figura 4.1 Efecto de k_p y k_t en la rapidez de polimerización para la polimerización de FOA en $scCO_2$, a $P= 207$ bar y $T= 60$ °C.

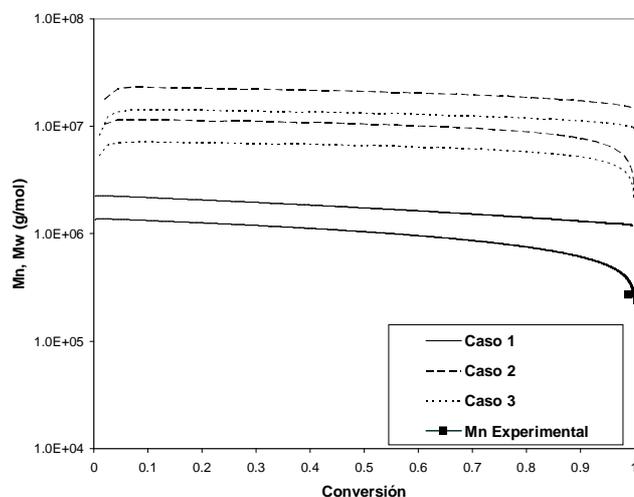


Figura 4.2 Efecto de k_p y k_t en el desarrollo de pesos moleculares (M_n y M_w) para la polimerización de FOA en $scCO_2$, a $P=207$ bar y $T=60$ °C. El valor experimental de M_n y la conversión fueron tomados de DeSimone et al.⁸

4.4.3 Copolimerización de TFE y VAc

El segundo caso modelado fue la copolimerización por precipitación libre de surfactante de TFE/VAc (considerada homogénea) en dióxido de carbono supercrítico. La suposición de polimerización homogénea es razonable, ya que la copolimerización procede mayormente en una sola fase debido a que el monómero actúa como cosolvente, aumentando la solubilidad del polímero producido durante la reacción²¹. En ese estudio la composición inicial de fluoromonómero se incrementó de 13.1 a 83.3%, en base molar, en cinco casos (13.1%, 34.5%, 50%, 67.7% y 83.3%). Se simuló los cinco casos con nuestro modelo, obteniéndose los perfiles mostrados en las Figuras 4.3 a 4.6 para conversión contra tiempo, índice de polidispersidad (PDI) contra conversión, y composición de copolímero contra conversión, respectivamente. En las simulaciones, el monómero 1 fue el acetato de vinilo, y el TFE el monómero 2. Se despreciaron los efectos difusionales, ya que la polimerización procede principalmente como una polimerización en solución. En todos los casos simulados sólo se tiene un dato experimental. Los datos experimentales fueron obtenidos después de 24 horas de polimerización²¹.

La Figura 4.3 muestra el efecto de la concentración inicial de fluoromonómero, de 13.1 a 83.3% en mol de la mezcla total de monómero, sobre la rapidez de polimerización, expresada como conversión total de monómero contra tiempo. Se observa que tanto la rapidez de polimerización

como la conversión límite se incrementan conforme se aumenta la cantidad de monómero 2 (TFE). Dado que se usaron las constantes de propagación para la homopolimerización (k_{11} y k_{22}), y la constante de propagación cruzada entre los radicales poliméricos con monómero 1 en su extremo y el monómero 2 son muy diferentes, la mayor rapidez de polimerización observada en la Figura 4.3 conforme el monómero 2 se aumenta en la formulación puede ser explicada en términos del cociente de reactividad r_2 , que es muy bajo. El bajo valor de r_2 indica que los radicales poliméricos que terminan en monómero 2 son extremadamente reactivos hacia el monómero 1. El efecto neto es que la rapidez de polimerización general aumenta. El efecto de incremento de la conversión límite de monómero al aumentar la cantidad de TFE, mostrado claramente en las simulaciones de la Figura 4.3, también se obtuvo experimentalmente por Baradie y Shoichet²¹, aunque el intervalo de valores para la conversión límite fue diferente. En las simulaciones, el valor de conversión límite va de 84 a 99% cuando f_{TFE} va de 13.1 a 83.3%, mientras que el intervalo obtenido experimentalmente (a 48 horas de reacción)²¹ fue de 75 a 83%. Una explicación posible para esta discrepancia es que el valor de k_{22} utilizado en nuestras simulaciones fue el de TFE a 60 °C (corregido por presión), y la temperatura de copolimerización simulada era de tan sólo 45 °C. El verdadero valor de k_{22} debería ser significativamente menor, lo que produciría menores rapidezces de polimerización, y conversiones límite más pequeñas.

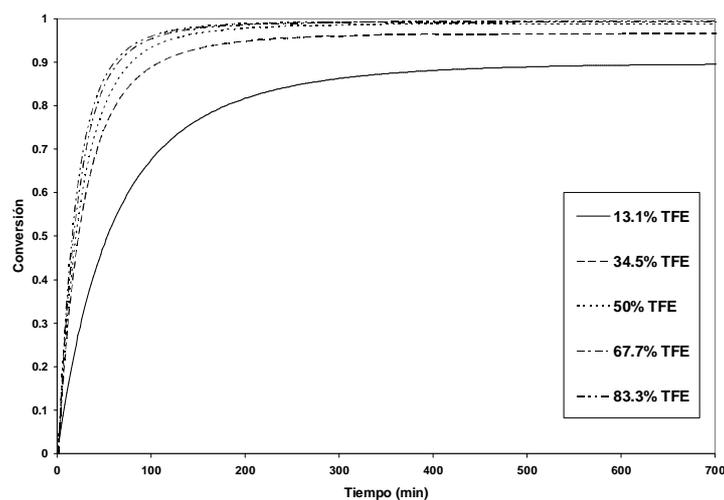


Figura 4.3 Efecto de la concentración inicial de fluoromonómero en la rapidez de polimerización para la copolimerización de TFE y VAc a las condiciones experimentales estudiadas por Baradie and Shoichet²¹.

La Figura 4.4 muestra el efecto de cantidad inicial de TFE sobre la evolución de pesos moleculares, M_n y M_w . Se observa que hay pares de perfiles identificados con el mismo tipo de línea. En cada par, el perfil menor corresponde a M_n , y el superior a M_w . Considerando que k_t se asumió constante e independiente de la unidad monomérica al final de cada radical polimérico (una consideración dada por el valor utilizado de k_t usado, y no necesariamente una limitación del modelo), los diferentes valores de M_n y M_w obtenidos son causados por los diferentes valores totales de k_p (pseudo-constante cinética de propagación). Como se explicó antes, el hecho de que los radicales terminados en unidades monoméricas de TFE son extremadamente reactivos con VAc (debido al bajo valor de r_2) provoca que las moléculas de polímero crezcan más rápidamente, alcanzando mayores pesos moleculares conforme se aumenta la cantidad de TFE. También se observa en la Figura 4.4 que el comportamiento ideal de la polimerización en solución (peso molecular muy bajo, disminuyendo conforme la polimerización procede, mostrando valores casi constantes de M_n y M_w) se observa hasta alrededor del 80% de conversión de monómero. Después del 85% de conversión, los perfiles de M_n parecen traslaparse y después revertir su comportamiento, y los perfiles de M_w parecen disminuir su diferencia, pero no llegan a traslaparse. Se puede atribuir este comportamiento a los moderados efectos difusionales cuando la polimerización está cerca de completarse. Cabe mencionar que los cálculos con bajo contenido de TFE (13.1 y 34.5%) se llevaron a cabo considerando efectos difusionales. Los valores experimentales de M_n reportados por Baradie y Shoichet²¹ (no mostrados en la gráfica) muestran las mismas tendencias predichas por el modelo (M_n a altas conversiones se incrementa con la cantidad inicial de TFE), pero los valores numéricos fueron casi un orden de magnitud mayor a los que se predijeron. De nuevo, el hecho de usar un valor mayor de k_p (el valor de k_{22} válido a 60 °C, en lugar de a 45 °C) produce rapidez de polimerización muy altos (Figura 4.3) y bajos pesos moleculares promedio en número.

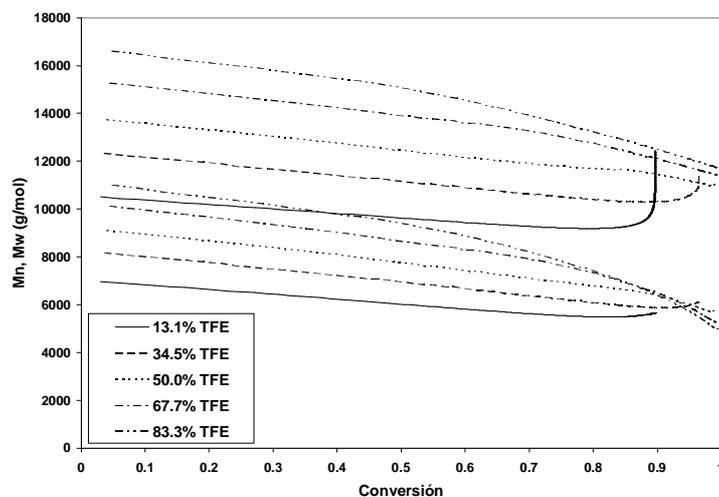


Figura 4.4 Efecto de la concentración inicial de fluoromonómero en la evolución de pesos moleculares para la copolimerización de TFE y VAc a las condiciones experimentales estudiadas por Baradie and Shoichet²¹.

El efecto del contenido de TFE sobre el desarrollo del peso molecular es mostrado posteriormente en la Figura 4.5 como índice de polidispersidad (PDI) contra conversión. Se observa que el PDI se incrementa lentamente conforme la polimerización procede, pero no hay diferencia entre los 5 perfiles arriba del 60% de conversión de monómero. A partir de ahí, la polidispersidad se incrementa conforme la cantidad inicial de TFE aumenta. Sólo el perfil de 13.1% TFE muestra un comportamiento diferente, al de los casos previos, ya que predice que PDI se incrementara continuamente hasta alrededor de 89% de conversión de monómero. Como se explicó anteriormente, este comportamiento puede ser atribuido a haber desconectado los cálculos de efectos difusionales en este caso y en el de 34.5% de TFE. La tendencia a aumentar del PDI conforme la cantidad inicial de TFE aumenta puede ser racionalizada en términos de la mayor reactividad hacia VAc de los radicales poliméricos terminados en TFE. Los valores experimentales de PDI medidos por Baradie y Shoichet²¹ caen en el mismo intervalo de PDI observado en la Figura 4.5 (de 1.62 a 2.14), pero estos valores fueron obtenidos en el intervalo de conversión de 70 a 83%, mientras que este intervalo se obtuvo con nuestro modelo a mayores conversiones (aproximadamente 95% de conversión).

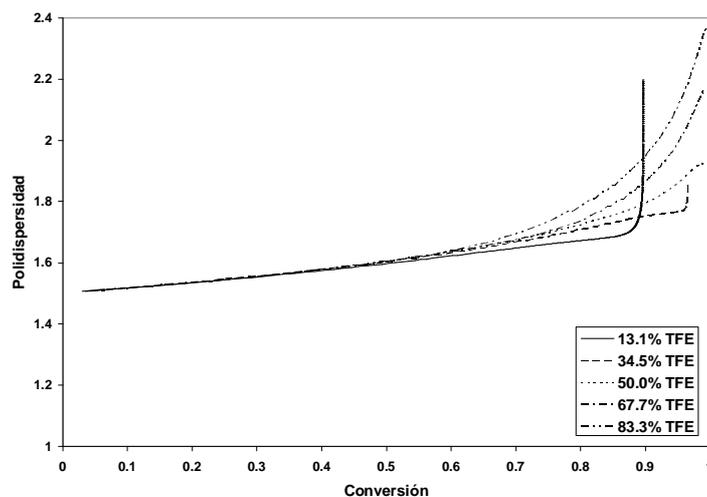


Figure 4.5 Efecto de la concentración inicial de fluoromonómero en el índice de polidispersidad para la copolimerización de TFE y VAc a las condiciones experimentales estudiadas por Baradie and Shoichet²¹.

La última característica de la copolimerización de TFE y VAc estudiada en este trabajo fue la composición de copolímero, expresada como la fracción mol de TFE incorporada al copolímero. Como era de esperarse, cuando la cantidad de TFE aumenta, el contenido de TFE en el copolímero también aumenta, como se observa en la Figura 4.6. Lo que es interesante notar en la Figura 4.6 es la buena concordancia entre los perfiles calculados con nuestro modelo y los datos experimentales reportados por Baradie y Shoichet²¹ a 48 horas de polimerización. Este resultado es una indicación de que aunque los valores individuales de k_{11} y k_{22} pueden estar sobreestimados (de acuerdo con los análisis de las Figuras 4.3 a 4.5), los cocientes de reactividad, que determinan la composición del copolímero, son bastante buenos para este sistema de copolimerización.

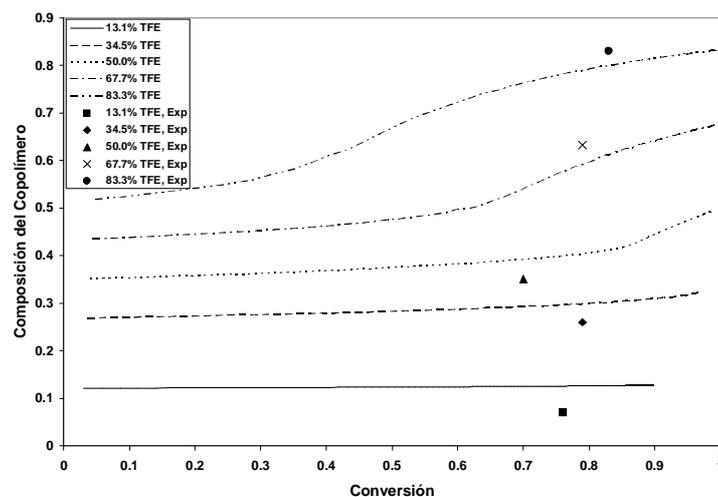


Figure 4.6 Efecto de la concentración inicial de fluoromonómero en la composición del copolímero para la copolimerización de TFE y VAc a las condiciones experimentales estudiadas por Baradie and Shoichet²¹.

4.5 Conclusiones

En este trabajo se estudiaron la homopolimerización homogénea de FOA y la copolimerización de TFE y VAc (considerada homogénea) en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. El modelo usado puede ser considerado como “estándar” en la comunidad de ingeniería de reacciones de polimerización, pero el sistema específico de polimerización (homopolimerización de FOA y copolimerización de TFE y VAc en $scCO_2$) no se había modelado antes.

La principal limitación al modelar la polimerización homogénea de fluoromonómeros en $scCO_2$ es la falta de mediciones experimentales confiables de las constantes cinéticas, y la disposición en la literatura abierta de sólo unos cuantos estudios cinéticos que puedan usarse para propósitos de estimación de parámetros. Sin embargo, los dos sistemas mencionados previamente fueron modelados utilizando la mejor serie de constantes cinéticas disponibles (parámetros a diferentes condiciones de reacción, o de monómeros similares pero no los mismos). El comportamiento cualitativo del sistema está bien descrito, lo que ciertamente no es sorprendente, ya que la copolimerización en solución de monómeros vinílicos es un proceso bien entendido en el campo de ingeniería de reacciones de polimerización. Para el caso de la homopolimerización de FOA el error con respecto al dato experimental es del 30% y para la copolimerización de TFE y VAc el

error fluctúa entre el 3 y el 15% aumentado conforme aumenta el contenido de TFE. Se debe considerar que la mayoría de los parámetros usados no corresponden a las condiciones experimentales, si se tuvieran parámetros cinéticos más confiables, el desempeño del modelo sería mejor. Aún cuando los parámetros usados fueron solo aproximados al sistema actual, la concordancia entre los perfiles que se calcularon con el modelo y los limitados datos experimentales disponibles, fue bueno.

Nomenclatura

A	Factor de eficiencia que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los radicales
B	Parámetro para la dependencia del volumen libre con el tiempo de relajación
C_m	Concentración de monómero, mol L ⁻¹
C_{m_0}	Concentración inicial de monómero, mol L ⁻¹
$C_{p_i}^*$	Relación de k_p^* y k_p
C_{p_i}	Relación de k_{ip} y k_p
C_{rd}	Factor de proporcionalidad para la constante de terminación por difusión reactiva, L mol ⁻¹
D	Factor de efectividad que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los segmentos de moléculas
f	Eficiencia del iniciador
F_0	Eficiencia inicial del iniciador
f_1	Concentración relativa de monómero 1
f_2	Concentración relativa de monómero 2
F_2	Composición instantánea relativa de monómero 2 en el polímero
\overline{F}_2	Composición acumulada del copolímero (contendio molar relativo del monómero 2 en el copolímero)

f_{20}	Concentración inicial de monómero 2
F_2	Composición instantánea de monómero 2 en el polímero
G_{m_0}	Masa inicial del monómero, g
G_m	Masa de monómero, g
$[I]_0$	Concentración inicial del iniciador, mol L ⁻¹
$[I]$	Concentración de iniciador, mol L ⁻¹
K	Constante de solubilidad del disolvente (dióxido de carbono) en la mezcla de monómeros
k_{cp}	Constante de Proporcionalidad entre la densidad de ciclamiento primario y la fracción de monómero divinílico incorporado a las cadenas de polímero
k_{cs}	Constante de Proporcionalidad entre la densidad de ciclamiento secundario y la fracción de dobles enlaces colgantes incorporado a las cadenas de polímero
k_d	Constante cinética de descomposición, s ⁻¹
k_{fm}	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena al monómero, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{fp}	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena al polímero, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{fT}	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena a moléculas pequeñas, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{fz}	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena al inhibidor, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_p	Pseudo-constante cinética de propagación, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_p^*	Pseudo-constante cinética para la propagación a través de dobles enlaces colgantes, L mol ⁻¹ s ⁻¹
\bar{k}_{pij}	Constante Cinética efectiva para la propagación entre radicales tipo I con monómero j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{pij}^0	Constante Cinética de Propagación intrínseca, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{tc}	Pseudo-constante cinética para la terminación por combinación, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$\bar{k}_{tc_{nij}}$	Constante Cinética de Terminación por combinación promedio en número entre radicales tipo i y j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$\bar{k}_{tc_{wij}}$	Constante Cinética de Terminación por Combinación promedio en peso entre radicales tipo i y j, L mol ⁻¹ s ⁻¹

k_{tcnij}^0	Constante cinética de terminación por combinación efectiva, promedio en número entre radicales i y j, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{tcwij}^0	Constante cinética de terminación por combinación efectiva, promedio en peso entre radicales i y j, $L mol^{-1} s^{-1}$
\bar{k}_{tcrd}	Constante cinética de terminación controlada por difusión reactiva, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{td}	Pseudo-constante cinética para la terminación por desproporción, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_z	Pseudo-constante cinética para inhibición, $L mol^{-1} s^{-1}$
M	Monómero Total
$[M]_0$	Concentración inicial de monómero, $mol L^{-1}$
M_1	Monómero 1
M_2	Monómero 2
M_1^*	Radicales monoméricos de tipo 1
M_2^*	Radicales monoméricos de tipo 2
$[M]$	Concentración Total de Monómero, $mol L^{-1}$
M_{av}	Peso molecular de la unidad repetitiva en el copolímero, $g mol^{-1}$
MW_i	Peso Molecular del monómero i, $g mol^{-1}$
PDI	Indice de polidispersidad
$P_{m,n}$	Molécula de Polímero con m unidades de monómero 1 y n unidades de monómero 2
\bar{P}_n	Longitud de cadena promedio en número
\bar{P}_w	Longitud de cadena promedio en peso
P_r	Moléculas de polímero muerto con longitud de cadena r
$[P_r]$	Concentración de polímero con longitud de cadena r, $mol L^{-1}$
q_i	Momento i normalizado

Q_i	Momento i de polímero muerto, mol L ⁻¹
R	Constante Universal de los Gases, cal mol ⁻¹ K ⁻¹
r_1	Cociente de reactividad
r_2	Cociente de reactividad
$[R^*_i]$	Concentración de radicales poliméricos de tamaño i , mol L ⁻¹
$[R^*]$	Concentración Total de Radicales Poliméricos, mol L ⁻¹
R_{fm}	Rapidez de transferencia de cadena al monómero, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_{fp}	Rapidez de transferencia de cadena al polímero, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_{ft}	Rapidez de transferencia de cadena a moléculas pequeñas, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_{in}^*	Radicales primarios de la descomposición del iniciador
$R_{m,n,i}^*$	Radicales poliméricos con m unidades de monómero 1, n unidades de monómero 2, con el centro activo localizado en la unidad monomérica i
R_p	Rapidez de polimerización, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_r^*	Radical Polimérico de tamaño r
R_{tc}	Rapidez de terminación por combinación, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_{td}	Rapidez de terminación por desproporción, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_z	Rapidez de inhibición, mol L ⁻¹ s ⁻¹
$[T]$	Concentración de moléculas pequeñas, mol L ⁻¹
Tg_i	Temperatura de Transición vítrea para la especie i , °C.
V	Volumen Total, L
V_0	Volumen Total Inicial
V_i	Volumen de la especie i , L
V_f	Fracción de volumen libre
V_{fc2}	Fracción crítica de volumen libre
X	Conversión Total
x_c	Conversión crítica

x_s	Límite de solubilidad
Y_i	Momento i de la distribución de radicales poliméricos, mol L ⁻¹
$[Z]$	Concentración de inhibidor, mol L ⁻¹

Letras Griegas

α_i	Coefficiente de expansión para las especies i , °C ⁻¹
β	Cociente de rapidez de terminación por combinación y rapidez de polimerización, en la fase f
ΔV^\ddagger	Volumen de activación, L mol ⁻¹
ϕ_i^\bullet	Fracción mol de radicales del tipo i en la fase j
ρ_{CO_2}	Fracción volumétrica de las especies j
ρ_a	Densidad del dióxido de carbono, g L ⁻¹
ρ_{cp}	Densidad de entrecruzamiento en la fase j
τ	Densidad de ciclamiento primario en la fase j
$\bar{\rho}$	Cociente de rapidez de transferencia de cadena e inhibición, en la fase j

Referencias

- (1) Wood, C. D.; Cooper, A. I.; DeSimone, J. M., "Green synthesis of polymers using supercritical carbon dioxide", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2004**, 8, 325–331.
- (2) Eckert, C. A.; Knutson, B. L.; Debenedetti, P. G. "Supercritical Fluids as Solvents for Chemical and Material Processing". *Nature (London)* **1996**, 373, 313-318.
- (3) Leitner, W. "Green Chemistry: Designed to dissolve". *Nature (London)* **2000**, 405, 129-130.
- (4) Michel, U.; Resnick, P.; Kipp, B.; DeSimone, J. M. "Copolymerization of Tetrafluoroethylene and 2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole." *Macromolecules* **2003**, 36, 7107-7113
- (5) Canelas, D. A.; DeSimone, J. M. "Polymerizations in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide". *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 133, 103-140.

- (6) Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; DeSimone, J. M. "Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide". *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 543-563.
- (7) Cooper, A. I. "Polymer Synthesis and Processing Using Supercritical Carbon Dioxide". *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 207-234.
- (8) Sarbu, T.; Styranec, T.; Beckman, E. J. "Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO₂ down to low pressures". *Nature (London)* **2000**, *405*, 165-168.
- (9) DeSimone, J. M.; Guan, Z.; Elsbernd, C. S. "Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide". *Science* **1992**, *257*, 945-947.
- (10) Guan, Z.; Combes, J.R.; Menciloglu, Y.Z.; DeSimone, J.M. "Homogeneous Free Radical Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide: 2. Thermal Decomposition of 2, 2'-Azobis(isobutyronitrile)". *Macromolecules* **1993**, *26*, 2663-2669.
- (11) Combes, J. R.; Guan, Z.; DeSimone, J. M. "Homogeneous Free-Radical Polymerizations in Carbon Dioxide. 3. Telomerization of 1, 1-Difluoroethylene in Supercritical Carbon Dioxide". *Macromolecules* **1994**, *27*, 865-867.
- (12) Kapellen, K. K.; Mistele, C. D.; DeSimone, J. M. "Synthesis of Poly(2, 6-dimethylphenylene oxide) in Carbon Dioxide". *Macromolecules* **1996**, *29*, 495-496.
- (13) van Herk, A. M.; Manders, B. G.; Canelas, D. A.; Quadir, M.; DeSimone, J. M. "Propagation Coefficients of Styrene and Methyl Methacrylate in Supercritical CO₂". *Macromolecules* **1997**, *30*, 4780-4782.
- (14) DeSimone, J. M.; Maury, E. E.; Menciloglu, Y. Z.; McClain, J. B.; Romack, T. J.; Combes, J. R. "Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide". *Science* **1994**, *265*, 356-359.
- (15) Christian, P.; Giles, M. R.; Griffiths, R. M. T.; Irvine, D. J.; Major, R. C.; Howdle, S. M. "Free radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Pseudo-Graft Stabilizer: Effect of monomer, initiator and stabilizer concentration". *Macromolecules* **2000**, *33*, 9222-9227.
- (16) Shiho, H.; DeSimone, J. M. "Dispersion Polymerization of Glycidyl Methacrylate in Supercritical carbon Dioxide". *Macromolecules* **2001**, *34*, 1198-1203.
- (17) Li, G.; Yates, M. Z.; Johnston, K. P.; Howdle, S. M. "In-Situ Investigation of the Mechanism of Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide". *Macromolecules* **2000**, *33*, 4008-4014.
- (18) Giles, M. R.; Griffiths, R. M. T.; Aguiar-Ricardo, A.; Silva, M. M. C. G.; Howdle, S. M. "Fluorinated graft Stabilizers for Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide: The Effect of Stabilizer Structure". *Macromolecules* **2001**, *34*, 20-25.
- (19) Fehrenbacher, U.; Ballauff, M. "Kinetics of the early Stage of Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂ as monitored by Turbidimetry. 2 Particle Formation and Locus of Polymerization". *Macromolecules* **2002**, *35*, 3653-3661.

- (20) Hougham, G.; Cassidy, P. E.; Johns, K.; Davidson, T. "Fluoropolymers I: Synthesis" Kluwer Academic/Plenum Publishers, **1999**, 191-205
- (21) Baradie, B.; Shoichet, M. S. "Synthesis of Fluorocarbon-Vinyl acetate Copolymers in Supercritical Carbon Dioxide Insight into Bulk Properties", *Macromolecules* **2002**, *35*, 3569-3575.
- (22) Charpentier, P. A.; Kennedy, K. A.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. "Continuous Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide: Chain Growth Precipitation Polymerization", *Macromolecules* **1999**, *32*, 5973-5975.
- (23) Chatzidoukas, C.; Pladis, P.; Kiparissides, C. "Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide". *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 743-751.
- (24) Mueller, P. A.; Storti, G.; Morbidelli, M. "The reaction locus in supercritical carbon dioxide dispersion polymerization. The case of poly(methyl methacrylate)". *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 377-397.
- (25) Mueller, P. A., Storti, G.; Morbidelli, M.; Apostolo, M.; Martin, R., "Modeling of Vinylidene Fluoride Heterogeneous Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, **2005**, *38*, 7150-7163.
- (26) Quintero-Ortega, I. A.; Vivaldo-Lima, E.; Luna-Bárceñas, G.; Alvarado, J. F. J.; Louvier-Hernández, J. F.; Sanchez, I. C., "Modeling of the Free-Radical Copolymerization Kinetics with Crosslinking of Vinyl/Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2823-2844.
- (27) Stone, D.L.H., "Innovation. Fluoropolymers made with new supercritical CO₂ technology", DuPont Corporate News, DuPont Magazine, European Edition, Number 4, p. 4, 2002.
- (28) Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E. "Batch Reactor Modelling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene Up to High Conversions". *Polym. React. Eng.* **1994**, *2*, 87-162.
- (29) Tobita, H.; Hamielec, A. E. "Crosslinking Kinetics in Free-Radical Copolymerization". In *Polymer Reaction Engineering*, Reichert, K.-H., Geiseler, W., Eds., VCH Publishers: New York. **1989**, 43-83.
- (30) Tobita, H.; Hamielec A. E. "A Kinetic Model for Network Formation in Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3098-3105.
- (31) Vivaldo-Lima, E.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E.; Penlidis, A., "Kinetic Model-Based Experimental Design of the Polymerization Conditions in Suspension Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene". *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2081-2094.
- (32) Hamielec, A. E.; MacGregor, J. F. "Modelling Copolymerization-Control of Chain Microstructure, Long Chain Branching, Crosslinking and Molecular Weight Distributions". In *Polymer Reaction Engineering*: Reichert, K. H.; Geisler, W., Eds.: Hanser Publishers: New York, 1983; p 21.
- (33) Hamielec, A.E.; Tobita, H., "Polymerization Processes", in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A21, 305, 1992.

- (34) Dubé, M. A.; Soares, J.B.P.; Penlidis, A.; Hamielec, A.E., "Mathematical modeling of multicomponent chain-growth polymerizations in batch, semibatch, and continuous reactors: A review ", *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*(4), 966-1015.
- (35) Saldívar, E.; Dafniotis, P.; Ray, W.H., "Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. I. Model formulation and application to reactors operating with micellar nucleation", *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *C38*(2), 207-325.
- (36) Charpentier, P.A.; DeSimone, J. M., Roberts, G. W.; "Continuous Precipitation Polymerization of Vinylidene Fluoride in supercritical Carbon Dioxide: Modeling the rate of Polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 4588-4596.
- (37) Kovarskii, A. L. "High Pressure Chemistry and Physics of Polymers" CRC Press Inc., **1994**, USA, 238-239.
- (38) Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. "Polymer Handbook" John Wiley and Sons Inc. New York, **1999**, 4th edition
- (39) Beuermann, S.; Buback, M., "Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments", *Prog. Polym.Sci.* **2002**, *27*(2), 191-254.

CAPÍTULO 5

Modelado de la Cinética de la Copolimerización por Radicales Libres con Entrecruzamiento de Monómeros Vinílicos Divinílicos en Dióxido de Carbono Supercrítico

Resumen

Se desarrolló un modelo matemático para la copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. La copolimerización de estireno y divinil benceno se escogió como caso de estudio. Se estudió el efecto que tienen los parámetros físicos y las constantes cinéticas en la conversión, evolución de pesos moleculares, composición del copolímero, aparición del punto de gelación, fracción gel y densidad de entrecruzamiento. Las predicciones del modelo mostraron buena concordancia con las tendencias esperadas, aunque el sistema es muy sensible a la presión, lo cual es una interesante y promisoría manera de modificar las propiedades del polímero.

5.1 Introducción

El dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO_2) se ha convertido en un medio atractivo para los procesos de polimerización debido a su baja toxicidad, bajo costo, punto crítico moderado ($T_c = 31.1 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 73.8 \text{ bar}$), y su naturaleza benigna con el ambiente^{1,2}. Se han sintetizado muchos polímeros en scCO_2 , incluyendo fluoropolímeros, polisiloxanos, poli(metacrilato de metilo), poliestireno y policarbonatos³⁻⁶. Desafortunadamente, además de los fluoropolímeros y siloxanos, la mayoría de los polímeros de alto peso molecular no muestran buena solubilidad en scCO_2 , lo cual reduce las aplicaciones de la polimerización homogénea a unos pocos materiales⁷⁻¹⁰. Debido a la severa limitación de solubilidad de muchos polímeros en scCO_2 , las polimerizaciones en este medio se llevan a cabo en procesos heterogéneos, ya sea en precipitación, dispersión ó emulsión. El tipo específico de proceso heterogéneo depende de las solubilidades del monómero e iniciadores en scCO_2 . La mayoría de los materiales poliméricos obtenidos en scCO_2 son producidos en procesos heterogéneos¹¹⁻²⁰.

Los fluidos supercríticos (SCF) tienen la mejor combinación de características de dos mundos: altas difusividades como los gases, y densidades como de líquido. En la vecindad del punto crítico del fluido, su densidad es muy sensible a pequeños cambios en la presión o la temperatura. Las altas difusividades de los SCF tienen importantes implicaciones en la cinética de polimerización y en el procesamiento de polímeros (por ejemplo, al disminuir el “efecto caja” asociado con la descomposición del iniciador en los procesos de polimerización por radicales libres). El polímero resultante puede ser aislado del medio de reacción por una simple despresurización, resultando un producto seco y libre de disolvente. Esta técnica elimina los procesos de secado requeridos en la manufactura de polímeros, ofreciendo una tecnología atractiva y de bajo costo.

Las propiedades termodinámicas y de transporte de los SCFs pueden ser sintonizadas fácilmente con ajustes de presión o temperatura. Esta característica hace de los SCFs un medio atractivo para las reacciones de polimerización, un área que ha sido el tema de muchos artículos técnicos en este campo. La literatura en química de polímeros en

scCO₂ es extensa y continua creciendo, como se puede ver en el review de Kendall y colaboradores⁴. Sin embargo el modelado de los procesos de polimerización en fluidos a condiciones supercríticas no ha recibido mucha atención a la fecha. Hasta donde sabemos, los únicos dos artículos que reportan un modelo para la homopolimerización por radicales libres en dispersión de metacrilato de metilo, MMA, en scCO₂ viene del grupo de Kiparissides¹⁸ y Morbidelli¹⁹. Aunque hay muy pocos modelos accesibles para la polimerización de monómeros vinílicos en scCO₂, han comenzado a aparecer estudios sistemáticos para este tipo de procesos, desde una perspectiva ingenieril, como se evidencia en el estudio experimental de Rosell²⁰, sobre el efecto que tiene el mezclado en la rapidez de polimerización y la evolución de pesos moleculares.

Los polímeros entrecruzados (redes poliméricas) son muy importantes en tecnología, medicina, biotecnología, agricultura y otras áreas. Son utilizados como materiales de construcción, pinturas y recubrimientos, polímeros vítreos con alta resistencia al impacto y estabilidad térmica, resinas de intercambio iónico, matrices de polímero para liberación controlada de medicamentos, materiales para la industria electrónica, empaque de alimentos, elaboración de cables, sensores, materiales inteligentes, órganos artificiales, implantes, materiales superabsorbentes y otros.^{21,22}

El Poli(estireno-divinilbenceno) es un polímero entrecruzado utilizado en aplicaciones cromatográficas y como precursor en resinas de intercambio iónico, entre otros usos. También es un sistema modelo en el estudio de la copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento. El estudio de la copolimerización en dispersión en dióxido de carbono en condiciones supercríticas de divinilbenceno comercial (una mezcla de isómeros meta- y para- de divinilbenceno, etilbenceno y otras impurezas menores) fue estudiada de manera experimental por Cooper y colaboradores^{23,24}. Se estudiaron efectos importantes, como son la fracción de entrecruzante, contenido de la mezcla monomérica, agitación mecánica y concentración de estabilizador en el rendimiento del polímero, distribución de tamaños de partícula y área superficial/porosidad, en la síntesis de terpolímeros. Cooper^{25,26} y Hebb²⁷ estudiaron la síntesis de monolitos porosos de poli(metacrilato de metilo) utilizando scCO₂ como solvente porogénico. Aunque este último estudio no corresponde a un proceso de polimerización en dispersión, se enfocaron en el entrecruzamiento de di- y trimetracrilatos

en la presencia de scCO₂, utilizando concentraciones de monómero mucho mayores a las acostumbradas en la polimerización en dispersión y son relevantes en nuestra sección de discusión de resultados.

A pesar de la gran relevancia de los primeros estudios del grupo de Cooper²³⁻²⁷, aún se necesitan estudios más sistemáticos sobre la cinética del proceso, así como estudios tanto experimentales como teóricos sobre el efecto de la presión y la temperatura en el punto de gelación y la homogeneidad de la red polimérica, así como también una mayor comprensión de los fenómenos que determinan la distribución de los tamaños de partícula.

Debido a las importantes aplicaciones científicas y tecnológicas de las redes poliméricas y los diferentes retos científicos y tecnológicos necesarios para producir redes poliméricas copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos en scCO₂ de una manera más efectiva, la atención de nuestro grupo se ha enfocado en este tema. La copolimerización de estireno y divinilbenceno (DVB) en scCO₂ se escogió como sistema modelo. El objetivo fue desarrollar un modelo matemático capaz de predecir simultáneamente, por primera vez en esta área, conversión general, composición de copolímero, evolución de pesos moleculares, aparición del punto de gelación, evolución de la fracción de gel, y densidad de entrecruzamiento, en función de la presión y temperatura del sistema.

5.2 Desarrollo del Modelo

5.2.1 Esquema de Reacción

El sistema químico analizado en este trabajo es la copolimerización con entrecruzamiento por radicales libres de monómeros vinílicos/divinílicos en scCO₂. El esquema completo de reacción, que incluye las reacciones conocidas más importantes, se detalla en la Tabla 5.1

$R_{m,n,i,j}^*$ en la Tabla 5.1 es un radical polimérico con m unidades de monómero 1 (M_1) y n unidades de monómero 2 (M_2), unidos a una cadena de polímero, con el centro activo localizado en la unidad monomérica de tipo i . El sufijo j se refiere a la fase donde se

localiza la molécula de polímero, por ejemplo, 1 para la fase dispersa, rica en monómero, o 2 para la fase continua, rica en polímero. $P_{m,n,j}$ es una molécula de polímero con m unidades de monómero 1 y n unidades de monómero 2, localizado en la fase j . El subíndice 3 se usa cuando el centro activo no se encuentra localizado al final de la cadena primaria de polímero, conocido como centro activo formado por la propagación a través de dobles enlaces colgantes o centros activos localizados al final de una rama injertada a la molécula primaria de polímero. Se considera que la molécula de radical polimérico no puede tener más de un centro activo (suposición del monoradical).

5.2.2 Descripción del Proceso de Polimerización en Dispersión

Muchas reacciones de polimerización en dióxido de carbono en condiciones supercríticas, se llevan a cabo bajo condiciones heterogéneas, tales como, polimerizaciones en precipitación, dispersión o emulsión, debido a la inherente insolubilidad de la mayoría de los polímeros en dióxido de carbono. El tipo de proceso heterogéneo dependerá de la solubilidad de la mayoría de los monómeros e iniciadores en dióxido de carbono⁴.

La homopolimerización por radicales libres de estireno en dióxido de carbono en condiciones supercríticas procede como un proceso de polimerización en dispersión, comenzando como una sola fase, con la posterior aparición de la segunda fase. Cuando se añade divinilbenceno como el segundo monómero (en mayor proporción), se reporta la presencia de las dos fases desde el inicio de la polimerización, y la copolimerización puede ocurrir como una copolimerización en suspensión sin estabilizar, o como una copolimerización en emulsión, dependiendo de si está o no presente un agente estabilizador^{23,24}. Lo que Cooper y colaboradores^{23,24} describieron como una polimerización en emulsión, en el caso de la polimerización de DVB comercial, es en realidad un proceso de polimerización en dispersión en el cual la aparición de la segunda fase es prácticamente instantánea. La segunda fase aparece más rápidamente que en la homopolimerización de estireno debido a la formación de moléculas de polímero ramificado y entrecruzado, lo cual promueve la generación de moléculas mayores en menor tiempo. Sin embargo, el modelo utilizado básicamente considera un proceso de copolimerización en dispersión, con la posibilidad, como casos límite, de la copolimerización homogénea en una sola fase

(polimerización en solución), y la copolimerización en un medio disperso, sin llevarse a cabo reacción en la fase continua (copolimerización en suspensión). Las dos fases que se consideran, consisten en una fase orgánica líquida/viscosa, dispersa, y una fase “fluida” continua.

Una polimerización en dispersión por radicales libres es un proceso heterogéneo donde se forman partículas de látex en la presencia de un estabilizador adecuado, con una mezcla de reacción que es homogénea al inicio de la polimerización. Este proceso puede ser descrito en tres etapas²⁸. La figura 5.1 muestra una representación esquemática de este proceso, el cual se explica más adelante.

Copolimerización en Dispersión de Monómeros Vinílicos/Divinílicos en $scCO_2$

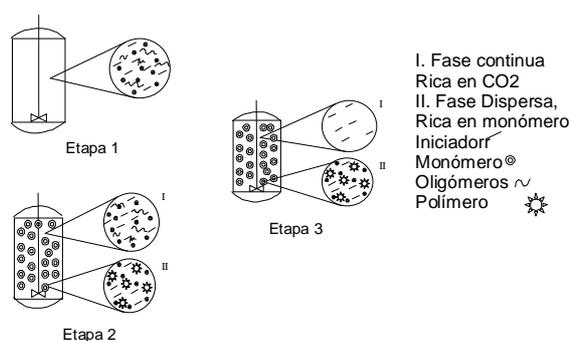


Figura 5.1 Representación esquemática de la copolimerización en dispersión de monómeros vinílicos/divinílicos en $scCO_2$, con énfasis en las especies presentes en cada fase, y en las etapas del proceso.

En la “etapa 1”, se forman radicales primarios de la fragmentación térmica del iniciador. Estos radicales primarios reaccionan rápidamente con moléculas de monómero para producir cadenas de polímero que son insolubles en la fase continua. Kumar²⁹ reporta datos experimentales y cálculos teóricos de la solubilidad del poliestireno en SCF's, incluyendo dióxido de carbono. La agregación de cadenas de polímero resulta en la formación de microdominos de polímero inestables. La mezcla de reacción consiste principalmente de monómero, iniciador, radicales primarios y oligómeros, mientras la concentración de polímero sea menor al límite de solubilidad. Por lo tanto, en esta etapa, la polimerización puede ser descrita como una polimerización en solución.

En la “Etapa 2”, debido a la muy limitada estabilidad de los microdominos, éstos se segregan rápidamente para formar partículas primarias de polímero, también llamadas dominios. A partir de este momento, la polimerización procede en dos fases, llamadas la fase rica en polímero, y la continua, rica en monómero. Esta etapa va desde la aparición de la fase dispersa hasta una conversión, x_c , en la cual la concentración de monómero en la fase continua es despreciable y eventualmente desaparece. Se considera que durante esta etapa, la rapidez de transferencia de masa de ambos monómeros (vinílico y divinílico) y el disolvente, de la fase continua a la fase rica en polímero, es muy rápida, por lo que se mantiene saturada con monómero y CO_2 . La rapidez de polimerización global está dada por la suma de las rapidezces de polimerización en cada fase.

Finalmente, en la “Etapa 3”, a mayores conversiones ($x_c < x \leq 1$), la polimerización procede principalmente en la fase rica en polímero. Las partículas de polímero se hinchan con monómero y CO_2 , por lo que la fracción de monómero en la fase de polímero disminuye conforme la conversión total se aproxima al valor límite. Durante esta etapa, los efectos difusivos se vuelven muy importantes.

El representar el proceso de polimerización en dispersión en tres etapas tiene algunas implicaciones concernientes a la parte matemática. Si el sistema se modela iniciando como una polimerización en una sola fase, el planteamiento de las condiciones iniciales puede ocasionar problemas numéricos. Más aún, la representación en tres etapas, sugiere la aparición de una segunda discontinuidad (cuando se pasa de la etapa 2 a la 3), lo cual no sería necesario si un modelo continuo fuera capaz de capturar el comportamiento del sistema cuando el monómero en la fase continua se ha consumido. Aunque Kiparissides y colaboradores²⁸ fueron los primeros en proponer el uso de la aproximación en tres etapas, lo cual implica tener dos discontinuidades, en una contribución posterior del mismo grupo¹⁸, y en el modelo usado por Mueller y colaboradores¹⁹ tratan el sistema como una polimerización en dos fases desde el inicio, lo cual es razonable, debido a la rápida formación de polímero de alto peso molecular, lo que será una fase aparte. En la sección 5.2.7 de este trabajo se explica por que se utilizó la aproximación de tres etapas.

5.2.3 Descripción General del Modelo Cinético

El modelo matemático presentado aquí es una extensión a una copolimerización multifase, a altas presiones, del modelo para una sola fase, a baja presión, de copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos desarrollado por Vivaldo-Lima y colaboradores³⁰⁻³².

El modelo desarrollado por Vivaldo-Lima³⁰⁻³² está basado en el modelo para la cinética de entrecruzamiento para el periodo pre-gel de Tobita-Hamielec^{33,34}, una versión mejorada del modelo para efectos difusionales en la polimerización por radicales libres de Marten-Hamielec³⁵ (el cual incorpora las recomendaciones de Zhu y Hamielec³⁶ sobre el uso de diferentes parámetros, en número y peso, de la constante de terminación), y una aproximación fenomenológica simple para las constantes cinéticas durante el periodo post-gel (aunque simple, esta aproximación toma en cuenta la diferencia de reactividades de los grupos vinilo, así como las reacciones de ciclamiento).

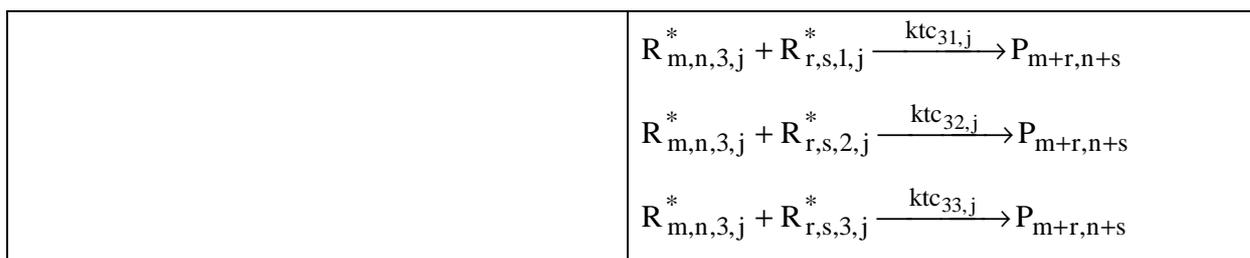
El modelo consiste de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y algebraicas que describen las reacciones más importantes que se llevan a cabo durante la copolimerización, para cada fase, de acuerdo al mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 5.1, acoplado a las ecuaciones algebraicas que describen el comportamiento del equilibrio de fases del sistema. Las ecuaciones detalladas, tanto cinéticas y de momentos que describen el sistema durante los periodos pre- y post-gel, así como aquellas que toman en cuenta los efectos difusionales, y la aproximación de pseudo-homopolimerización se describen en las secciones 5.2.4 a 5.2.6.

Tabla 5.1 Mecanismo de Reacción para la Copolimerización por Radicales Libres de Monómeros Vinílicos/divinílicos

Iniciación	$I_j \xrightarrow{k_{dj}} 2R_{in,j}^*$ $R_{in,j}^* + M_{1,j} \xrightarrow{k_{1,j}} R_{1,0,1,j}^*$ $R_{in,j}^* + M_{2,j} \xrightarrow{k_{2,j}} R_{0,1,2,j}^*$
Inhibición	$R_{m,n,1,j}^* + Z_j \xrightarrow{k_{z1,j}} P_{m,n,j}$

	$R_{m,n,2,j}^* + Z_j \xrightarrow{k_{z2,j}} P_{m,n,j}$ $R_{m,n,3,j}^* + Z_j \xrightarrow{k_{z3,j}} P_{m,n,j}$
Propagación	$R_{m,n,1,j}^* + M_{1,j} \xrightarrow{k_{11,j}} R_{m+1,n,1,j}^*$ $R_{m,n,1,j}^* + M_{2,j} \xrightarrow{k_{12,j}} R_{m,n+1,2,j}^*$ $R_{m,n,2,j}^* + M_{1,j} \xrightarrow{k_{21,j}} R_{m+1,n,1,j}^*$ $R_{m,n,2,j}^* + M_{2,j} \xrightarrow{k_{22,j}} R_{m,n+1,2,j}^*$ $R_{m,n,3,j}^* + M_{1,j} \xrightarrow{k_{31,j}} R_{m+1,n,1,j}^*$ $R_{m,n,3,j}^* + M_{2,j} \xrightarrow{k_{32,j}} R_{m,n+1,2,j}^*$
Propagación a través de dobles enlaces colgantes (reacción de entrecruzamiento)	$R_{m,n,1,j}^* + P_{r,s,j}^* \xrightarrow{kp_{31,j}^*} R_{m+r+1,n+s,3,j}^*$ $R_{m,n,2,j}^* + P_{r,s,j}^* \xrightarrow{kp_{32,j}^*} R_{m+r,n+s+1,3,j}^*$ $R_{m,n,3,j}^* + P_{r,s,j}^* \xrightarrow{kp_{33,j}^*} R_{m+r,n+s,3,j}^*$
Transferencia al monómero	$R_{m,n,1,j}^* + M_{1,j} \xrightarrow{kf_{11,j}} P_{m,n,j} + R_{1,0,1,j}^*$ $R_{m,n,1,j}^* + M_{2,j} \xrightarrow{kf_{12,j}} P_{m,n,j} + R_{0,1,2,j}^*$ $R_{m,n,2,j}^* + M_{1,j} \xrightarrow{kf_{21,j}} P_{m,n,j} + R_{1,0,1,j}^*$ $R_{m,n,2,j}^* + M_{2,j} \xrightarrow{kf_{22,j}} P_{m,n,j} + R_{0,1,2,j}^*$ $R_{m,n,3,j}^* + M_{1,j} \xrightarrow{kf_{31,j}} P_{m,n,j} + R_{1,0,1,j}^*$ $R_{m,n,3,j}^* + M_{2,j} \xrightarrow{kf_{32,j}} P_{m,n,j} + R_{0,1,2,j}^*$
Transferencia a moléculas pequeñas (solvente o agente de transferencia)	$R_{m,n,1,j}^* + T_j \xrightarrow{kft_{1,j}} P_{m,n,j} + T_j^*$ $R_{m,n,2,j}^* + T_j \xrightarrow{kft_{2,j}} P_{m,n,j} + T_j^*$

	$R_{m,n,3,j}^* + T_j \xrightarrow{kft_{3,j}} P_{m,n,j} + T_j^*$
Transferencia al Polímero	$R_{m,n,1,j}^* + P_{r,s,j} \xrightarrow{kfp_{1,j}} P_{m,n,j} + R_{r,s,1,j}^*$ $R_{m,n,2,j}^* + P_{r,s,j} \xrightarrow{Kfp_{2,j}} P_{m,n,j} + R_{r,s,2,j}^*$ $R_{m,n,3,j}^* + P_{r,s,j} \xrightarrow{kfp_{3,j}} P_{m,n,j} + R_{r,s,3,j}^*$
Terminación por Desproporción	$R_{m,n,1,j}^* + R_{r,s,1,j}^* \xrightarrow{ktd_{11,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$ $R_{m,n,1,j}^* + R_{r,s,2,j}^* \xrightarrow{ktd_{12,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$ $R_{m,n,1,j}^* + R_{r,s,3,j}^* \xrightarrow{ktd_{13,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$ $R_{m,n,2,j}^* + R_{r,s,1,j}^* \xrightarrow{ktd_{21,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$ $R_{m,n,2,j}^* + R_{r,s,2,j}^* \xrightarrow{ktd_{22,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$ $R_{m,n,2,j}^* + R_{r,s,3,j}^* \xrightarrow{ktd_{23,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$ $R_{m,n,3,j}^* + R_{r,s,1,j}^* \xrightarrow{ktd_{31,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$ $R_{m,n,3,j}^* + R_{r,s,2,j}^* \xrightarrow{ktd_{32,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$ $R_{m,n,3,j}^* + R_{r,s,3,j}^* \xrightarrow{ktd_{33,j}} P_{m,n,j} + P_{r,s,j}$
Terminación por Combinación	$R_{m,n,1,j}^* + R_{r,s,1,j}^* \xrightarrow{ktd_{11,j}} P_{m+r,n+s}$ $R_{m,n,1,j}^* + R_{r,s,2,j}^* \xrightarrow{ktd_{12,j}} P_{m+r,n+s}$ $R_{m,n,1,j}^* + R_{r,s,3,j}^* \xrightarrow{ktd_{13,j}} P_{m+r,n+s}$ $R_{m,n,2,j}^* + R_{r,s,1,j}^* \xrightarrow{ktd_{21,j}} P_{m+r,n+s}$ $R_{m,n,2,j}^* + R_{r,s,2,j}^* \xrightarrow{ktd_{22,j}} P_{m+r,n+s}$ $R_{m,n,2,j}^* + R_{r,s,3,j}^* \xrightarrow{ktd_{23,j}} P_{m+r,n+s}$



El esquema cinético puede ser tratado como si fuera una homopolimerización haciendo uso del “método de las pseudo-constantes cinéticas,” desarrollado por Hamielec y MacGregor³⁷. El método de momentos se usa para seguir la evolución de pesos moleculares. Se considera que las reacciones de iniciación, propagación y terminación están controladas difusionalmente, y son modeladas usando la teoría del volumen libre desde el inicio de la polimerización. Se usan dos promedios, en número y en peso, para la constante de terminación bimolecular. La constante de terminación promedio en número, k_{tn} , es utilizada para calcular la rapidez de polimerización y el peso molecular promedio en número. Se usa el promedio en peso, k_{tw} , para calcular el promedio en peso del peso molecular. Estos promedios dependen de la polidispersidad y de la conversión, y están definidos de tal manera que no se necesitan parámetros adicionales en el modelo para calcularlos.

Todas las reacciones con efectos difusionales son modeladas usando una estructura en “serie” para las constantes cinéticas efectivas, opuesto a la comúnmente usada aproximación en “paralelo”. Las diferencias entre estas dos aproximaciones se explican a detalle en Vivaldo-Lima³⁵. Las ecuaciones del modelo se pueden resolver utilizando la hipótesis de estado estacionario para radicales poliméricos (SSH), aunque esta suposición es confiable sólo durante el periodo pre-gel.

Las reacciones de ciclamiento se modelan utilizando las ecuaciones de Tobita y Hamielec^{33,34}, aunque sólo se calculan promedios de las densidades de ciclamiento y no la distribución completa de densidades de ciclamiento. Así mismo, sólo se calcula la densidad de entrecruzamiento como función del tiempo. Tobita y Hamielec^{33,34} generalizaron la teoría de Flory para el período post gel usando una distribución de densidad de entrecruzamiento. En cambio, en este trabajo, se utiliza la ecuación original de Flory-Stockmayer para el cálculo de la fracción sol pero las simplificaciones concernientes a la

igual reactividad de los dobles enlaces, ausencia de ciclamiento e independencia de los dobles enlaces fueron removidos.

5.2.4 Ecuaciones Cinéticas y de Momentos para el Periodo Pre-gel

A continuación se presentan las ecuaciones cinéticas y de momentos que describen la cinética de polimerización y la evolución de pesos moleculares durante el periodo pre gel. Estas ecuaciones se obtuvieron de los correspondientes balances de materia para cada especie, como dicta el mecanismo de reacción, y aplicando el método de las pseudo-constantes cinéticas (también conocido como aproximación de pseudo-homopolimerización), como se explicó en la sección 5.2.3 de este trabajo. Todos los símbolos están definidos en la sección de nomenclatura. Las ecuaciones (1) y (2) describen los balances generales de material para el iniciador e inhibidor (si está presente), respectivamente. Los primeros dos términos del lado derecho (RHS) de la ecuación (1) corresponden al consumo del iniciador en la fase 1 (fase continua), y los últimos dos corresponden al consumo de iniciador en la fase dispersa. También, el primer término en el lado derecho de la ecuación de la ecuación (2) corresponde al consumo de inhibidor en la fase continua, y el segundo, al consumo en la fase dispersa.

$$\frac{d(V[I])}{Vdt} = -k_{d1}[I]_1 - k_{ft1}[I]_1 Y_{0,1} - k_{d2}[T]_2 - k_{ft2}[T]_2 Y_{0,2} \quad (1)$$

$$\frac{d(V[Z])}{Vdt} = -k_{z1}[Z]_1 Y_{0,1} - k_{z2}[Z]_2 Y_{0,2} \quad (2)$$

En el caso de la conversión de monómero, se derivaron tanto los balances generales de materia (concentraciones de monómero vinílico y divinílico, considerando las dos fases) como individuales para cada fase. Esto se hizo por conveniencia, ya que algunos cálculos en el modelo de entrecruzamiento requieren las cantidades globales de monómero y otros requieren la conversión en una fase específica. La ecuación (3) muestra el balance de masa para el consumo general de monómero en las dos fases. El primer término en el lado derecho corresponde al consumo total de monómero en la fase continua, y el segundo al consumo en la fase dispersa. Las ecuaciones (4) y (5) corresponden al consumo en las fases

continua y dispersa, respectivamente. Se debe notar que el subíndice en las ecuaciones (4) y (5) se refiere a la fase y no al tipo de monómero.

$$\frac{dx}{dt} = (k_{p1} + k_{fm1}) \frac{cm_1}{cm_0} Y_{0,1} + (k_{p2} + k_{fm2}) \frac{cm_2}{cm_0} Y_{0,2} \quad (3)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = (k_{p1} + k_{fm1}) Y_{0,1} (1 - x_1) \quad (4)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = (k_{p2} + k_{fm2}) Y_{0,2} (1 - x_2) \quad (5)$$

La cantidad total de monómero sin reaccionar, en términos de fracción mol, en la mezcla de reacción (considerando ambas fases) se obtiene con la ecuación (6). La fracción mol de cada tipo de monómero en la ecuación (6) está definida en términos de la cantidad total de monómero, y no en términos de todos los componentes del sistema, como se define en la ecuación (7). Los subíndices 1 y 2 en las ecuaciones (6) y (7) se refieren a los tipos de monómero vinílico y divinílico, respectivamente. El segundo subíndice, “j”, se refiere a la fase en consideración (continua o dispersa).

$$\frac{df_2}{dt} = \frac{f_2}{1-x} \frac{dx}{dt} - \left[\frac{F_{21}}{1-x_1} \frac{dx_1}{dt} + \frac{F_{22}}{1-x_2} \frac{dx_2}{dt} \right] \quad (6)$$

$$f_{1,j} = \frac{M_{1,j}}{M_{1,j} + M_{2,j}}; f_{2,j} = \frac{M_{2,j}}{M_{1,j} + M_{2,j}} = 1 - f_{1,j} \quad (7)$$

La cantidad instantánea de monómero divinílico incorporado a la cadena de polímero, es decir, la composición instantánea de copolímero, se obtiene del cociente entre la rapidez de adición de unidades de monómero divinílico a la cadena de polímero, y la rapidez total de polimerización (adición de unidades de monómero vinílico y divinílico a las cadenas de polímero), resultando en la ecuación (8). La composición acumulada de copolímero, por ejemplo, la medida con técnicas analíticas como RMN, se obtiene de los balances globales de masa de uno de los monómeros en el sistema. Por ejemplo, la cantidad total de monómero divinílico (monómero 2) incorporado a la cadena de polímero es el resultado de sustraer la concentración de monómero divinílico en ambas fases, al tiempo t, a la cantidad inicial de monómero divinílico, lo que da como resultado la ecuación (9).

$$F_{2,j} = \frac{(k_{12}\phi_{1,j} + k_{22}\phi_{2,j} + k_{32}\phi_{3,j})f_{2,j}}{(k_{11}\phi_{1,j} + k_{21}\phi_{2,j} + k_{31}\phi_{3,j})f_{1,j} + (k_{12}\phi_{1,j} + k_{22}\phi_{2,j} + k_{32}\phi_{3,j})f_{2,j}} \quad (8)$$

$$\overline{F_{2,j}} = \frac{f_{20} - f_{2,j}(1 - x_j)}{x_j} \quad (9)$$

La evolución de pesos moleculares durante el periodo pre-gel se describe utilizando el método de las pseudo-constantes cinéticas, y el método de momentos. Las pseudo-constantes cinéticas usadas en este modelo están definidas en la sección 5.2.5. La derivación de las ecuaciones de momentos requiere partir de las ecuaciones de balance de masa para las diferentes poblaciones de polímero, y considerar todos los tamaños de cadena posibles. Las ecuaciones (10) y (11) muestran la ecuación resultante para el balance de masa de radicales poliméricos vivos de tamaño 1 y r, respectivamente, con $r \geq 2$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V[R_{1,f}^*])}{dt} = & R_{1,f} + (k_{fm,f}[M_f] + k_{ft,f}[P_{1,f}])[R_f^*] - (k_{p,f} + k_{fm,f})[M_f][R_{1,f}^*] \\ & - k_{ft,f}[T_f][R_{1,f}^*] - (k_{td,f} + k_{tc,f})[R_f^*][R_{1,f}^*] - (k_{p,f}^* + k_{fp,f})Q_{1,f}[R_{1,f}^*] \\ & - k_{fz,f}[Z_f][R_{1,f}^*] \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V[R_{r,f}^*])}{dt} = & k_{p,f}[M_f][R_{r-1}^*] + k_{fp,f}r[P_{r,f}][R_f^*] + k_{p,f} \sum_{s=1}^{r-1} s[R_{r-s,f}^*][P_{s,f}] \\ & - (k_{p,f}^* + k_{fm,f})[M_f][R_{r,f}^*] - k_{ft,f}[T_f][R_{r,f}^*] - (k_{td,f} + k_{tc,f})[R_f^*][R_{r,f}^*] \\ & - (k_{p,f}^* + k_{fp,f})Q_{1,f}[R_{r,f}^*] - k_{fz,f}[Z_f][R_{r,f}^*] \end{aligned} \quad (11)$$

Al aplicar el método de momentos a las ecuaciones (10) y (11) se obtiene la ecuación (12). Si se aplica la hipótesis de estado estacionario (SSH) en la rapidez de cambio de los radicales poliméricos, la ecuación (12) puede ser remplazada por la ecuación (13). Al expresar las rapidez de transferencia a moléculas pequeñas, la terminación por desproporción, la terminación por combinación, la rapidez de entrecruzamiento, y la transferencia al polímero, relativa a la rapidez de polimerización, usando los términos definidos en las ecuaciones (14) a (17), la ecuación (13) se convierte en la ecuación (18).

Debe notarse que al ir de la ecuación (13) a la ecuación (18), además de aplicar la SSH, se debe asumir que la rapidez de iniciación es igual a la rapidez de terminación, por lo

que el término de iniciación en la ecuación (18) está dado en términos de β_f , es decir, el cociente entre rapidez de terminación bimolecular y la rapidez de polimerización.

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(v[Y_{i,f}])}{dt} = & R_{I,f} + (k_{fm,f}[M_f] + k_{ft,f}[T_f])Y_{0,f} + k_{fp,f}Q_{i+1,f}Y_{0,f} \\ & + k_{p,f}^* \sum_{j=1}^i \binom{i}{j} Q_{j+1,f} Y_{i-j,f} + k_{p,f}[M_f] \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Y_{j,f} \\ & - (k_{fm,f}[M_f] + k_{ft,f}[T_f] + (k_{td,f} + k_{tc,f})Y_{0,f} + k_{fp,f}Q_{1,f})Y_{i,f} \end{aligned} \quad (12)$$

$$Y_{i,f} = \frac{R_{I,f} + (k_{fm,f}[M_f] + k_{ft,f}[T_f])Y_{0,f} + k_{fp,f}Q_{i+1,f}Y_{0,f} + k_{p,f}^* \sum_{j=1}^i \binom{i}{j} Q_{j+1,f} Y_{i-j,f} + k_{p,f}[M_f] \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Y_{j,f}}{k_{fm,f}[M_f] + k_{ft,f}[T_f] + (k_{td,f} + k_{tc,f})Y_{0,f} + k_{fp,f}Q_{1,f}Y_{1,f}} \quad (13)$$

$$\tau_f = \frac{R_{td,f} + R_{fm,f} + R_{fs,f} + R_{z,f}}{R_{p,f}} \quad (14)$$

$$\beta_f = \frac{R_{tc,f}}{R_{p,f}} \quad (15)$$

$$Cp_{i,f}^* = \frac{k_{pf}^* q_{i,f}}{k_{p,f}} \quad (16)$$

$$Cp_{i,f} = \frac{k_{fp,f} q_{i,f}}{k_{p,f}} \quad (17)$$

$$Y_{i,f} = \frac{\left[\tau_f + \beta_f + Cp_{i+1,f} + \sum_{j=1}^i \binom{i}{j} Cp_{j+1,f}^* Y_{i-j,f} + \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Y_{j,f} \right]}{(\tau_f + \beta_f + Cp_{1,f})} \quad (18)$$

El balance de masa para moléculas de polímero muerto de tamaño r está dado por la ecuación (19). Al aplicar el método de momentos a la ecuación (19) se obtiene la ecuación (20). Las ecuaciones (21) y (22) relacionan las definiciones de momentos de poblaciones de polímero vivo y muerto a sus correspondientes concentraciones. Los pesos moleculares promedio en número y en peso pueden ser calculados de la distribución de momentos, como se muestra en las ecuaciones (23) y (24). El peso molecular de la unidad repetitiva, M_{av} , está definido en término de los pesos moleculares de los dos monómeros, y la composición del copolímero, como se define en la ecuación (25).

$$\frac{d(VP_{r,f})}{Vdt} = \left[k_{fmf}[M]_f + k_{ftf}[T]_f + k_{tdf}[R^*]_f + k_{fpf} \sum_{s=1}^{\infty} s[P_s]_f \right] [R_r^*]_f + \frac{1}{2} k_{tcf} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^*]_f [R_{r-s}^*]_f - (k_{pf}^* + k_{fpp}) r [P_r]_f [R^*]_f \quad (19)$$

$$\frac{d(VQ_{i,f})}{Vdt} = R_{i,f} + [k_{fmf}[M]_f + k_{ftf}[T]_f] Y_{0,f} + \frac{1}{2} k_{tcf} \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} Y_{j,f} Y_{i-j,f} + k_{pf}^* \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} Q_{j+1,f} Y_{i-j,f} - k_{pf}^* Q_{i+1,f} Y_{0,f} + k_{pf} [M]_f \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Y_{j,f} \quad (20)$$

$$Y_{i,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [R_r^*]_j \quad (21)$$

$$Q_{i,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [P_r]_j; q_{i,j} = \frac{VQ_{i,j}}{V_0 M_0} \quad (22)$$

$$M_n = \frac{Y_{1,1} + Y_{1,2} + Q_{1,1} + Q_{1,2}}{Y_{0,1} + Y_{0,2} + Q_{0,1} + Q_{0,2}} M_{av} \quad (23)$$

$$M_w = \frac{Y_{2,1} + Y_{2,2} + Q_{2,1} + Q_{2,2}}{Y_{1,1} + Y_{1,2} + Q_{1,1} + Q_{1,2}} M_{av} \quad (24)$$

$$M_{av} = F_1 MW_1 + F_2 MW_2 \quad (25)$$

Para calcular las fracciones de radicales poliméricos usados para calcular la composición del copolímero, la evolución de pesos moleculares, y las pseudo-constantes cinéticas, se debe de resolver una serie de ecuaciones algebraicas, representadas por las ecuaciones (26) a (28). Esta serie de ecuaciones viene del balance individual de cada tipo de radical polimérico, y se aplica la SSH en cada uno de ellos. Algunos de los términos que aparecen en las ecuaciones (26) a (28) se definen en las ecuaciones (29) a (31).

$$k_{12} f'_{2j} \phi_{1,j} - (k_{21} f'_{1j} + k_{23}^* f'_{3j}) \phi_{2,j} + k_{32} f'_{2j} \phi_{3,j} = 0 \quad (26)$$

$$(k_{12} f'_{2j} + k_{13}^* f'_{3j}) \phi_{1,j} - k_{21} f'_{1j} \phi_{2,j} - k_{31} f'_{1j} \phi_{3,j} = 0 \quad (27)$$

$$\phi_{1,j} + \phi_{2,j} + \phi_{3,j} = 1 \quad (28)$$

$$f'_{1j} = \frac{f_{1j}(1-x_j)}{1-x_j + (\overline{F}_{2j} - \overline{\rho}_{aj} - \overline{\rho}_{cj})x_j} \quad (29)$$

$$f'_{2j} = \frac{f_{2j}(1-x_j)}{1-x_j + (\overline{F}_{2j} - \overline{\rho}_{aj} - \overline{\rho}_{cj})x_j} \quad (30)$$

$$f'_{3j} = \frac{(\overline{F}_{2j} - \overline{\rho}_{aj} - \overline{\rho}_{cj})x_j}{1-x_j + (\overline{F}_{2j} - \overline{\rho}_{aj} - \overline{\rho}_{cj})x_j} \quad (31)$$

El modelo presentado es capaz de representar las reacciones de ciclamiento intramolecular (primario), así como el intermolecular (secundario) en la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos y divinílicos. De todos los dobles enlaces colgantes, se supone que algunos de ellos son consumidos a través de las reacciones de ciclamiento primario. Por lo tanto, se asume que la fracción de dobles enlaces colgantes perdidos por ciclamiento primario es proporcional a la fracción de unidades de monómero divinílico en la cadena de polímero, como se muestra en la ecuación (32). La constante de proporcionalidad, k_{cp} , permanece constante en la copolimerización en masa, pero puede variar cuando se usa disolvente^{33,34}. Ya que el ciclamiento secundario involucra al menos dos entrecruzamientos para formar ciclos entre dos diferentes moléculas, la fracción de unidades con entrecruzamiento secundario se considera proporcional a la densidad de entrecruzamiento promedio, como se muestra en la ecuación (33). La densidad de entrecruzamiento promedio se obtiene del balance entre los dobles enlaces añadidos y los consumidos, a cualquier tiempo, como se representa en la ecuación (34).

$$\overline{\rho}_{cp,j} = k_{cp,j} \overline{F}_{2,j} \quad (32)$$

$$\overline{\rho}_{cs,j} = k_{cs,j} \overline{\rho}_{a,j} \quad (33)$$

$$\frac{d[x_j \overline{\rho}_{a,j}]}{dt} = \frac{k_{p,j}^* [\overline{F}_{2,j}(1 - k_{cp,j}) - \overline{\rho}_{a,j}(1 + k_{cs,j})] x_j}{k_{p,j}(1 - x_j)} \frac{dx_j}{dt} \quad (34)$$

5.2.5 Pseudo-Constantes Cinéticas y Efectos Difusionales

Como se explicó en la sección 5.2.3, el tratamiento de la copolimerización puede ser tremendamente simplificado si se usa el método de las pseudo-constantas cinéticas. Todas

las constantes cinéticas utilizadas en la sección 5.2.4 son pseudo-constantes cinéticas. Su relación con las constantes cinéticas individuales se muestra en la Tabla 5.1 y está dada por las definiciones apropiadas. Las ecuaciones (35) a (42) definen las pseudo-constantes cinéticas de propagación, entrecruzamiento, inhibición, transferencia al monómero, transferencia a moléculas pequeñas (diferentes del monómero), transferencia al polímero, terminación por desproporción y terminación por combinación, respectivamente.

$$k_{p,j} = \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^2 k_{ab,j} \phi_{a,j}^{\bullet} f_{b,j} \quad (35)$$

$$k_{p,j}^* = \sum_{i=1}^3 k_{pi3,j}^* \phi_{i,j}^{\bullet} (\overline{F_2} - \overline{\rho_a} - \overline{\rho_c})_j \quad (36)$$

$$k_{z,j} = \sum_{i=1}^3 k_{zi,j} \phi_{i,j}^{\bullet} \quad (37)$$

$$k_{fm,j} = \sum_{i=1}^3 \sum_{b=1}^2 k_{fmi b,j} \phi_{i,j}^{\bullet} f_{b,j} \quad (38)$$

$$k_{fT,j} = \sum_{i=1}^3 \sum_{b=1}^2 k_{fTi b,j} \phi_{i,j}^{\bullet} f_{b,j} \quad (39)$$

$$k_{fp,j} = \sum_{i=1}^3 \sum_{b=1}^2 k_{fpi b,j} \phi_{i,j}^{\bullet} \overline{F}_{b,j} \quad (40)$$

$$k_{td,j} = \sum_{i=1}^3 \sum_{b=1}^3 k_{tdi b,j} \phi_{i,j}^{\bullet} \phi_{b,j}^{\bullet} \quad (41)$$

$$k_{tc,j} = \sum_{i=1}^3 \sum_{b=1}^3 k_{tci b,j} \phi_{i,j}^{\bullet} \phi_{b,j}^{\bullet} \quad (42)$$

En este trabajo, las reacciones con efectos difusionales son modeladas usando la teoría de volumen libre. La dependencia de las constantes cinéticas con la longitud de cadena es importante cuando la reacción involucra dos macromoléculas largas, como en la terminación (cuyas constantes cinéticas son $k_t(n,m)$, donde n y m son la longitudes de cadena de las moléculas en reacción). Una manera simple de tomar en cuenta la dependencia de $k_t(n,m)$ sobre la longitud de cadena es usar promedios de $k_t(n,m)$ ^{35,36}.

La terminación bimolecular es modelada usando los promedios en número y peso de $k_t(n,m)$, la cual puede ser diferente en cada fase, como se muestra en las ecuaciones (43) a (46). El primer término en esta ecuación toma en cuenta la terminación traslacional, y el otro término en la ecuación se refiere a la terminación por “difusión” o “residual”. La terminación residual se calcula utilizando las ecuaciones (47) y (48), para cada fase. El promedio en número $k_t(n,m)$ es usado para calcular la rapidez de polimerización, y el promedio en número de longitud de cadena (es decir, para calcular los momentos cero y de primer orden). El promedio en peso es usado para calcular el promedio en peso de longitud de cadena (momentos de segundo orden de radicales, durmientes y polímero muerto).

$$\bar{k}_{tcnij,1} = k_{tcnij}^0 e^{-\left[A_1 \left(\frac{1}{V_{f1}} - \frac{1}{V_{f0}} \right)\right]} + k_{tcrd1} \quad (43)$$

$$\bar{k}_{tcnij,2} = k_{tcnij}^0 e^{-\left[A_2 \left(\frac{1}{V_{f2}} - \frac{1}{V_{f0}} \right)\right]} + k_{tcrd2} \quad (44)$$

$$\bar{k}_{tcwij,1} = k_{tcwij}^0 \left[\frac{P_{n1}}{P_{w1}} \right]^{\frac{x_1}{2}} e^{-\left[A_1 \left(\frac{1}{V_{f1}} - \frac{1}{V_{f0}} \right)\right]} + k_{tcrd1} \quad (45)$$

$$\bar{k}_{tcwij,2} = k_{tcwij}^0 \left[\frac{P_{n2}}{P_{w2}} \right]^{\frac{x_2}{2}} e^{-\left[A_2 \left(\frac{1}{V_{f2}} - \frac{1}{V_{f0}} \right)\right]} + k_{tcrd2} \quad (46)$$

$$\bar{k}_{tcrd,1} = c_{rd}^0 k_{p1} (1 - x_1) \quad (47)$$

$$\bar{k}_{tcrd,2} = c_{rd}^0 k_{p2} (1 - x_2) \quad (48)$$

La propagación involucra una reacción entre una molécula grande y una pequeña, por lo que un promedio simple de la constante cinética correspondiente es adecuado en este caso, para cada fase, como se muestra en las ecuaciones (49) y (50). La eficiencia del iniciador puede depender del volumen libre, como se muestra en la ecuación (51). El subíndice j en la ecuación (51) significa que la eficiencia del iniciador puede ser diferente para cada fase. La fracción de volumen libre para las fases dispersa y continua se calcula con las ecuaciones (52) y (53), respectivamente.

$$\bar{k}_{pij,1} = k_{pij}^0 e^{-\left(\frac{1}{V_{f1}} - \frac{1}{V_{fcr}}\right)} \quad (49)$$

$$\bar{k}_{pij,2} = k_{pij}^0 e^{-\left(\frac{1}{V_{f2}} - \frac{1}{V_{fcr}}\right)} \quad (50)$$

$$f_j = f_0 e^{-D_j \left(\frac{1}{v_{fj}} - \frac{1}{v_{f0}}\right)} \quad (51)$$

$$V_{f1} = \sum_i^n \left[0.025 + \alpha_i (T - T_{gi})\right] \frac{V_{i,1}}{V_1} \quad (52)$$

$$V_{f2} = \sum_i^n \left[0.025 + \alpha_i (T - T_{gi})\right] \frac{V_{i,2}}{V_2} \quad (53)$$

5.2.6 Ecuaciones del Modelo para el Periodo Post-gel

El modelado del periodo post-gel en la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos es un problema desafiante. Tobita y Hamielec generalizaron la teoría de Flory para calcular la fracción de gel^{33,34}. Sin embargo, las expresiones que obtuvieron fueron muy complejas, y la información obtenida con ellas no es mejor que la obtenida con el modelo original de Flory. Por lo tanto, en este trabajo se usa una aproximación simplificada para el periodo post-gel. Se considera que la gelación sólo toma lugar en la fase dispersa, debido a que el polímero producido en la fase continua sólo puede alcanzar un tamaño crítico antes de la separación de fases, para formar parte de la fase dispersa. Por lo tanto, las siguientes ecuaciones sólo se aplican a la fase dispersa.

La ecuación (54) corresponde a la ecuación original de Flory para el cálculo de la fracción sol en la copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos. Si se resuelve analíticamente la ecuación (54), suponiendo que τ y β son independientes de la longitud de cadena, se obtiene la ecuación (55)³⁰. La ecuación (56) indica la relación entre las fracciones de sol y gel. Debe notarse que la ecuación (55) está implícita en W_g y, por lo tanto, puede resolverse numéricamente en cada paso de integración de las ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo de la cinética de polimerización.

$$W_s(x) = (\tau + \beta) \int_1^\infty (1 - \rho W_g)^r \left[r\tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta) r^2 \right] e^{-(\tau + \beta)r} dr \quad (54)$$

$$W_s(x) = \frac{(\tau + \beta)(1 - \rho W_g) e^{-(\tau + \beta)}}{(\ln(1 - \rho W_g) - (\tau + \beta))^2} \left[\beta(\tau + \beta) \left[\ln(1 - \rho W_g) - (\tau + \beta - 1) + (\ln(1 - W_g) - (\tau + \beta))\tau \right] \right] \quad (55)$$

$$W_g = W_g(x) = 1 - W_s(x) \quad (56)$$

Para calcular los promedios en número y peso de longitud de cadena de la fracción gel, durante el periodo post gel, se usan las ecuaciones (57) y (58)³⁰. Las ecuaciones (59) a (65) proveen definiciones para los diferentes términos necesarios para evaluar las ecuaciones (57) y (58).

$$\bar{P}_n^{\text{sol}}(x) = \frac{2\bar{P}_{\text{np}}^{\text{sol}}(x)}{2 - \bar{\rho}(x)\bar{P}_{\text{np}}^{\text{sol}}(x)} \quad (57)$$

$$\bar{P}_w^{\text{sol}}(x) = \frac{\bar{P}_{\text{wp}}^{\text{sol}}(x)}{1 - \bar{\rho}(x)\bar{P}_{\text{wp}}^{\text{sol}}(x)} \quad (58)$$

$$\bar{P}_{\text{np}}^{\text{sol}}(x) = \frac{\bar{W}_s(x)}{\text{HG}_1 \left[\tau + \frac{\beta}{2} \text{HG}_1 \right]} \quad (59)$$

$$\bar{P}_{\text{wp}}^{\text{sol}}(x) = \frac{\text{HU}}{\bar{W}_s(x)} (\text{LG}_2 + \text{HVG}_1\text{G}_3) \quad (60)$$

$$\text{H} = \text{L} + \text{V} \quad (61)$$

$$\text{L} = \frac{\tau}{\tau + \beta + \bar{\rho}(x)\bar{W}_g(x)} \quad (62)$$

$$\text{V} = \frac{\beta}{\tau + \beta + \bar{\rho}(x)\bar{W}_g(x)} \quad (63)$$

$$\text{U} = \frac{\text{G}_1}{\tau + \beta + \bar{\rho}(x)\bar{W}_g(x)} \quad (64)$$

$$\text{G}_i = i - \bar{\rho}(x)\bar{W}_g(x); i = 1, 2, 3 \quad (65)$$

5.2.7 Partición de Componentes entre las Fases Continua y Dispersa

Calcular la partición de los componentes entre las fases en un proceso de polimerización en dispersión es básicamente un problema de equilibrio de fases, siempre que el tiempo que toma restablecer una condición de equilibrio sea mucho menor que el

tiempo que toma ocasionar cambios importantes por el avance de reacción. El cálculo del reparto de los componentes entre las fases puede abordarse desde el punto de vista de un problema riguroso de equilibrio, lo que implica la igualación de los potenciales químicos en ambas fases para cada componente, y resolver la composición de la mezcla, o usar una aproximación semi-empírica.

Nuestro sistema consiste de dos fases, una rica en dióxido de carbono (continua), y una rica en polímero (dispersa). La fase continua está compuesta por CO₂, monómero vinílico (M₁), monómero divinílico (M₂), iniciador (I) y oligómeros. La fase dispersa contiene polímero, M₁, M₂, I, y CO₂. Hablando estrictamente, tenemos un problema de equilibrio de fases fluido/líquido multicomponente. Las actividades de los componentes en la fase fluida (rica en CO₂) pueden ser calculadas usando una teoría convencional para soluciones no ideales de moléculas pequeñas. Para la fase dispersa, una primera aproximación puede ser extender la ecuación de Flory-Huggins para la actividad de moléculas grandes en soluciones diluidas (un sistema binario), a una situación no diluida multicomponente. Otra aproximación puede ser usar una ecuación de estado más rigurosa, como puede ser la ecuación de Sánchez-Lacombe (SL), como lo hicieron Chatzidoukas y colaboradores¹⁸ y Mueller y colaboradores¹⁹ para el caso de la homopolimerización de MMA.

Estrictamente hablando, nuestro sistema está formado por 5 componentes: CO₂, M₁, M₂, iniciador, y polímero. Aunque el sistema estudiado por Chatzidoukas y colaboradores¹⁸ consiste de 4 componentes (sólo un monómero), fue modelado con la ecuación de estado de SL considerando que solo 3 componentes estaban presentes (muy probablemente consideraron al iniciador y al monómero como un solo componente). Mueller y colaboradores¹⁹ también usaron la ecuación de estado de SL, considerando que una fase contenía CO₂ y monómero, y la otra CO₂, monómero y polímero. Usaron un coeficiente de partición simple para el iniciador¹⁹. La implementación de la ecuación de estado de SL para 3 componentes, aunque no es trivial, no es muy complicada. Sin embargo, cuando se consideran más componentes, el modelo se vuelve más complicado. Dado la complejidad del modelo cinético para la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros

vinílicos/divinílicos, se decidió no usar la ecuación de estado de Sánchez-Lacombe. Se usó la misma primera aproximación utilizada por el grupo de Kiparissides²⁸, anterior a su publicación con la ecuación de estado de SL, y se describe a continuación.

5.2.7.1 Partición de Monómero Total

Esta subsección está basada en la aproximación propuesta por Kiparissides y colaboradores²⁸ para la homopolimerización en dispersión de MMA en scCO₂. Sin embargo, la concentración de MMA se reemplaza por la concentración total de monómero (concentración de monómero vinílico y divinílico) en cada fase. Se hacen consideraciones adicionales en este trabajo para la partición de iniciador y la fracción de monómero divinílico de la concentración total, como se explica a continuación en la subsección 5.2.7.2.

Etapa 1 ($0 < x < x_s$): Como se describió en la sección 5.2.2, esta etapa procede como una polimerización en solución, y va desde el inicio de la polimerización hasta una conversión límite, x_s , la cual esta asociada con la solubilidad del polímero. Esta etapa termina con la aparición de la segunda fase. La cantidad total de monómero (monómero vinílico y divinílico) en la fase continua, durante la etapa 1, está dada por la ecuación (66). Dado que no hay fase dispersa en la etapa 1, la cantidad de monómero en esta fase es cero, como se indica en la ecuación (67).

$$G_{m1} = G_{m0}(1 - x) \quad (66)$$

$$G_{m2} = 0 \quad (67)$$

Etapa 2 ($x_s < x < x_c$): Polimerización en dos fases. Esta etapa dura desde la aparición de la segunda fase, hasta que el monómero presente en la fase continua se consuma totalmente. La concentración total de monómero en las fases continua y dispersa, durante la etapa 2, está dada por el correspondiente balance de materia, como se muestra en las ecuaciones (68) y (69), respectivamente.

$$G_{m1} = G_{m0} \left(1 - x - \frac{x}{x_c(1+K)} - \frac{x}{1+K} \right) \quad (68)$$

$$Gm_2 = Gm_0 [x] \left(\frac{\frac{1}{x_c} - 1}{1 + K} \right) \quad (69)$$

K en las ecuaciones (68) y (69) se define como el cociente entre la masa de CO₂ y la masa de monómero, en la fase dispersa²⁸. Se debe notar que si $K \ll 1$, lo cual es razonable, las ecuaciones (68) y (69) se transforman en las ecuaciones (70) y (71).

Etapa 3 ($x_c < x < 1$): La polimerización procede sólo en la fase dispersa. La cantidad total de polímero en las fases continua y dispersa, durante la etapa 3, está dada por las ecuaciones (70) y (71).

$$Gm_1 = 0 \quad (70)$$

$$Gm_2 = Gm_0(1 - x) \quad (71)$$

Aunque x_s y x_c en principio pueden ser calculados a partir de consideraciones de balances de masa²⁸, en este trabajo se consideran como parámetros libres (ajustables) del modelo. Para entender la conveniencia de esta aplicación, es útil referirse al estudio de Mueller y colaboradores¹⁹, sobre el “locus” de reacción de la polimerización en dispersión de MMA en scCO₂. Ellos consideraron dos modelos, representando las dos condiciones extremas, en términos del transporte entre las fases de cadenas activas de polímero. En lo que ellos llaman “el modelo de segregación radical (RS)”, las cadenas activas pasan su vida entera en la misma fase donde “iniciaron”, lo cual implica que el tiempo característico para terminación entre radicales es mucho menor que para el transporte de masa entre las fases¹⁹. De acuerdo con Mueller y colaboradores¹⁹, el modelo de Chatzidoukas y colaboradores¹⁸ cae dentro de esta categoría. En el “modelo de partición de radicales (RP)” la rapidez de transporte de masa entre las partículas de polímero y la fase continua se considera muy rápida para todas las especies, por lo que se alcanza el equilibrio termodinámico en cada momento de la reacción (un ejemplo de esta situación es la desorción de radicales por la transferencia de cadenas al monómero en la polimerización en emulsión en agua). Esta situación corresponde al caso donde el tiempo característico para la terminación de los radicales es grande, comparado con el transporte entre las fases¹⁹. Después de la evaluación de los dos modelos límite (inmersos en un modelo matemático

detallado para la homopolimerización de MMA en dos fases, utilizando la ecuación de estado de SL para calcular la partición del monómero), se concluyó que el modelo RS subestima en mucho el peso molecular experimental, y que la concordancia no era completamente satisfactoria con el modelo RP. Este resultado significa que los modelos disponibles en la literatura para el cálculo de la partición de las especies en la polimerización en dispersión en scCO₂ no son lo suficientemente confiables para calcular la evolución de pesos moleculares en el sistema.

De las conclusiones obtenidas por Mueller y colaboradores¹⁹ se desprende el hecho de que se necesita un modelo intermedio entre el “RS” y el “RP” para poder obtener predicciones del comportamiento del sistema más significativas y confiables. Las ecuaciones usadas en este trabajo para calcular la partición de los componentes corresponden al “modelo RS”. Al permitir que x_s sea un “parámetro libre”, aunque ciertamente estimado de los datos experimentales de solubilidad, el hecho de que los radicales no estén totalmente segregados se considerara en el modelo en una forma burda, pero práctica. No obstante, el análisis de sensibilidad de parámetros llevado a cabo en este estudio (sección 5.3.2.3) muestra que el sistema no es muy sensible al valor de x_s . De nuevo, lo que se quiere en este estudio es tener un modelo lo suficientemente bueno para la partición de las especies, pero no tan complicado, dado el hecho de que el sistema cinético estudiado (copolimerización no lineal con entrecruzamiento) es bastante más complejo que el sistema analizado por Chatzidoukas y colaboradores¹⁸ y Mueller y colaboradores¹⁹ (homopolimerización lineal).

5.2.7.2 Partición de Iniciador y Monómero Divinílico

Se consideró que el cociente entre la concentración de iniciador y la concentración total de monómero es la misma para ambas fases, a cualquier tiempo, lo cual conduce a las ecuaciones (72) y (73). En el caso del monómero divinílico, se considera que es completamente soluble con el monómero vinílico y, por lo tanto, su fracción mol (referido al monómero total, y no al total de moles de todos los componentes del sistema) es la misma en ambas fases, como se indica en la ecuación (74).

$$[I]_1 = \frac{[I]}{\frac{[M]_2}{[M]_1} + 1} \quad (72)$$

$$[I]_2 = [I] - [I]_1 \quad (73)$$

$$f_{2,1} = f_{2,2} \quad (74)$$

5.3 Análisis de Resultados

5.3.1 Comentarios sobre la Implementación del Modelo, Solución y Sistema de Referencia

El modelo presentado en este trabajo consta de quince ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs), una para el consumo total de iniciador, una para la conversión total, dos para la conversión en cada fase, seis para los momentos de polímero muerto, tres en cada fase, una para la fracción mol de monómero divinílico, dos para la densidad de entrecruzamiento, una por cada fase, una para el consumo de agente de transferencia, y una para el inhibidor; seis ecuaciones algebraicas no lineales para los diferentes tipos de radicales, tres para cada fase, y varias ecuaciones algebraicas explícitas, para los momentos de la población de polímero vivo.

El modelo fue implementado en el lenguaje de programación Fortran. Se usó la subrutina LSODE para integrar las ecuaciones diferenciales. Se escogió dentro de LSODE, el método de Adams Moulton, con un tamaño de paso muy pequeño, ya que el método GEAR ocasionó problemas numéricos desde el inicio de la integración. Se usó una subrutina estándar para resolver el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, para calcular la fracción de radicales poliméricos, para cada fase, en cada paso de solución de las ecuaciones diferenciales. Se utilizó un algoritmo convencional del método de Newton-Raphson para calcular la fracción sol, en cada paso de solución de las ecuaciones diferenciales, durante el periodo post-gel.

El criterio para definir el punto de gelación fue el tiempo en que la longitud de cadena alcanza un valor de 10^{10} , el cual fue usado como valor máximo de longitud de cadena, por lo que si el valor calculado por el modelo era mayor, se asigna el valor límite. Este límite en el promedio en peso de longitud de cadena, está determinado por el valor del segundo momento de polímero muerto, y fue implementado para evitar divergencias del sistema de ecuaciones diferenciales. Una vez que el punto de gelación era alcanzado, los promedios número y peso de la longitud de cadena se calculan usando las ecuaciones (57) y (58), en lugar de usar las distribuciones de momentos del polímero. Sin embargo, aún se necesita el cálculo del momento cero para los cálculos en masa.

El sistema de referencia usado en nuestros cálculos fue la polimerización de DVB comercial (DVB55 o DVB80, con 55 y 80 mol% of DVB, respectivamente), es decir, la copolimerización de etil vinil benceno (EVB) y DVB, a las mismas condiciones estudiadas por Cooper y colaboradores^{23,24}, ($T= 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P= 310\text{ bar}$, $[\text{AIBN}]_0= 0.0974\text{ mol L}^{-1}$ (0.16 g), $[\text{M}]_0= 1.6025\text{ mol L}^{-1}$ (2 g), y la cantidad de CO_2 necesaria para llenar el reactor de 10 mL). Para propósitos de modelado, se consideró que el EVB tiene la misma reactividad que el estireno y, por lo tanto, se usaron las constantes cinéticas de estireno para el EVB. Los parámetros cinéticos, de volumen libre y físicos usados en nuestros cálculos se resumen en las Tablas 5.2 y 5.3.

Es importante mencionar que las constantes cinéticas de propagación y terminación en la Tabla 5.2 fueron corregidas por presión utilizando la ecuación (74)^{40,41}, con los volúmenes de activación reportados por Beuermann^{39,40}. La presión de referencia, P_0 , en la ecuación (74) es 1 bar, y k_{x0} es la constante a T y $P= 1\text{ bar}$, con “ $x= p$ ” para propagación, y “ $x= t$ ” para terminación.

$$\ln k_x = \ln k_{x0} + \frac{\Delta V^\ddagger}{RT}(P - P_0); x = p, t \quad (75)$$

Además de corregir los valores de las constantes cinéticas de propagación y terminación por presión, usando la ecuación (74), también se tomó en cuenta el efecto de la presión en el sistema al calcular la densidad del dióxido de carbono, a la presión y

temperatura dada, con el programa “CO2PAC”, el cual usa la ecuación de estado de Wagner⁴¹.

Tabla 5.2 Parámetros Cinéticos para la Copolimerización por Radicales Libres con Entrecruzamiento de EVB/DVB en scCO₂

Parámetro, unidades	Valor	Referencia
f ₀ , adimensional	0.7	Vivaldo-Lima ³⁰
k _d , s ⁻¹	$k_d = 1.053 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{30660}{RT}\right)$	Quintero-Ortega ³⁸ , corregido por presión
k ₁₁ , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_p = 10^{7.630} \exp\left(\frac{-7770}{RT}\right)$	Quintero-Ortega ³⁸ , corregido por presión
k ₂₂ , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\left(\frac{k_{22}}{k_{11}}\right)_m = 0.95, \left(\frac{k_{22}}{k_{11}}\right)_p = 1.9$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k _{ft} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.18k ₁₁	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k _{fm} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{fm} = 2.31 \times 10^6 \exp\left(-\frac{12671}{RT}\right)$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k _{fp} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.0	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k _{tc} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{tc} = 1.223 \times 10^8 \exp\left[-3586.81\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.15}\right)\right]$	Quintero-Ortega ³⁸ , corregido por presión
k _{td} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{td} = 2.19 \times 10^5 \exp\left[-\left(\frac{13810}{T}\right)\right]$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k _{ft1} , k _{ft2} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.0133 k ₁₁	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k _{ft3} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	2 k ₁₁	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
(r ₁) _m , adimensional	$\left(\frac{k_{11}}{k_{12}}\right)_m = 0.4$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
(r ₂) _m , adimensional	$\left(\frac{k_{22}}{k_{21}}\right)_m = 1.0$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
(r ₁) _p , adimensional	$\left(\frac{k_{11}}{k_{12}}\right)_p = 0.13$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰

$(r_2)_p$, adimensional	$\left(\frac{k_{22}}{k_{21}}\right)_p = 2.0$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
$(r_1)_{mix}$, $(r_2)_{mix}$, adimensional	$(r_i)_{mix} = \frac{[n_p(r_i)_p + n_m(r_i)_m]}{n_p + n_m}$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k_{31} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$(k_{31})_m = 0.0067k_{11}$, $(k_{31})_p = 0.109k_{11}$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k_{32} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\left(\frac{k_{32}}{k_{31}}\right) = r_2$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k_{3i}^* , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\left(\frac{k_{3i}^*}{k_{11}}\right)_m = 2\left(\frac{k_{3i}^*}{k_{11}}\right)_p$, $\left(\frac{k_{3i}^*}{k_{11}}\right)_p = 0.626 + \frac{1.245 * 10^{-3}}{f_{20}}$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k_{3i}^* , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$(k_{3i}^*)_{mix} = \frac{[n_p(k_{3i}^*)_p + n_m(k_{3i}^*)_m]}{n_p + n_m}$	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k_{cp} , adimensional	0.25	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
k_{cs} , adimensional	0.0	Vivaldo-Lima et al. ³⁰

Tabla 5.3 Parámetros Físicos y de Volumen Libre para la Copolimerización por Radicales Libres con Entrecruzamiento de EVB/DVB en scCO₂

Parámetro	Valor	Referencia
V_{fcr2} , adimensional	0.036	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
T_{gm1} , °C	-88.1	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
T_{gm2} , °C	-90.0	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
T_{gp} , °C	93.5	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
T_{gsol} , °C	-88.1	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
α_{m1} , °C ⁻¹	0.001	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
α_{m2} , °C ⁻¹	0.0008	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
α_{pol} , °C ⁻¹	0.00048	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
α_{sol} , °C ⁻¹	0.001	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
c_{rd} , L mol ⁻¹	135	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
$D_1=D_2$, adimensional	0.001	Vivaldo-Lima et al. ³⁰
A_1 , adimensional	0.0	Quintero-Ortega ³⁸

A_2 , adimensional	0.465	Quintero-Ortega ³⁸
x_s , adimensional	0.043	Quintero-Ortega ³⁸ . Estimado para Homopolimerización
x_c , adimensional	0.4	Quintero-Ortega ³⁸ . Estimado para homopolimerización
K, relación de la masa del solvente y la masa del monómero, en la fase dispersa	0.0088	Nilsson et al. ³⁹ Se considera que la solubilidad del CO ₂ en EVB/DVB es la misma que la solubilidad del cloruro de vinilo (VCM) en agua, e independiente de la temperatura y presión

5.3.2 Análisis de Sensibilidad Paramétrica

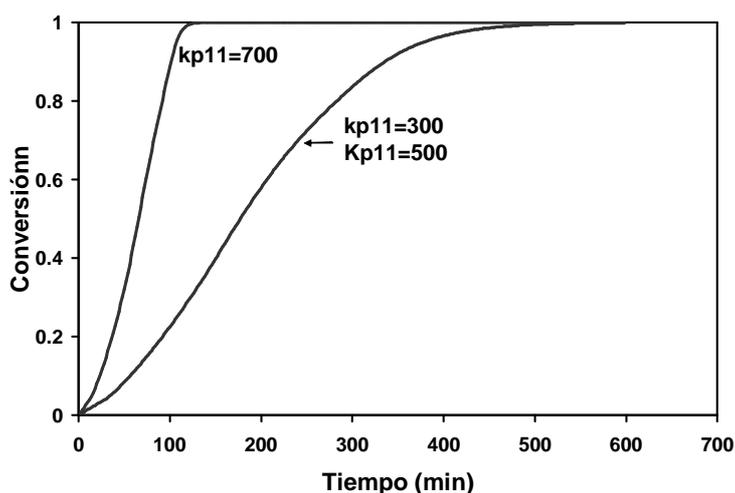
5.3.2.1 Constantes Cinéticas

Una vez que el modelo fue implementado, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrica, para el caso descrito en la sección 5.3.1, con varios objetivos en mente. Primero, probar la implementación del modelo, al verificar que las tendencias esperadas fueran descritas en forma adecuada con el modelo. El segundo era determinar que constantes cinéticas tenían efectos más pronunciados sobre la rapidez de polimerización, la evolución de pesos moleculares, la aparición del punto gelación, el consumo de la fracción sol, la evolución de la densidad de entrecruzamiento, y evolución de la composición del copolímero. Finalmente, con estos análisis se buscaba profundizar nuestra comprensión del comportamiento de sistemas como el estudiado aquí.

En todos los casos presentados en este trabajo lo que se muestra en las Figuras son las propiedades globales, (es decir, propiedades de las moléculas de polímero en la fase continua (principalmente oligómeros) y las moléculas de polímeros de la fase dispersa (polímero de alto peso molecular)). Eso no significa que el modelo solo calcule dichas propiedades globales. El grado de detalle del modelo nos permite monitorear el comportamiento y propiedades de las moléculas de polímero y las concentraciones de moléculas reactivas de bajo peso molecular en ambas fases, como se detalla en la sección 5.2. Si uno quisiera medir experimentalmente las propiedades del polímero producido por la copolimerización en dispersión en scCO₂, se despresurizaría el reactor, obteniendo el polímero en polvo pero no sería posible distinguir el polímero proveniente de la fase

continua del polímero total. Esto explica el por que se muestran las propiedades generales en este trabajo.

Las Figura 5.2 muestra el efecto de la constante cinética de propagación del monómero vinílico, k_{p11} (también mostrada como k_{11}), sobre (a) la rapidez de polimerización, (b) la evolución de pesos moleculares de la fracción sol (todo el sistema durante el periodo pre-gel), (c) consumo de la fracción sol (evolución o crecimiento de la fracción gel), y (d) densidad de entrecruzamiento. Debe enfatizarse que todas las constantes cinéticas que están definidas en términos de k_{11} en la Tabla 5.2 varían en los cálculos mostrados en la Figura 5.2, excepto la constante cinética de propagación a través de dobles enlaces colgantes (entrecruzamiento). Se observa que el cambiar k_{11} de 300 a 500 $L mol^{-1} s^{-1}$ no causa ningún efecto en la rapidez de polimerización (Figura 5.2a), evolución de pesos moleculares (Figura 5.2b), consumo de la fracción sol (Figura 5.2c), y evolución de la densidad de entrecruzamiento (Figura 5.2d). Sin embargo, si k_{11} aumenta hasta un valor de 700 $L mol^{-1} s^{-1}$, se obtienen las tendencias esperadas, es decir, el incremento en k_{11} causa una mayor rapidez de polimerización, y una anticipación del punto de gelación, como se observa en las Figuras 5.2a, 5.2b y 5.2c. Es interesante observar que aunque para una polimerización más rápida el punto de gelación se adelanta, como era esperado, también alcance un valor límite menor de la fracción gel, como se puede apreciar en la Figura 5.2c. Este efecto fue observado experimentalmente por Vivaldo-Lima y colaboradores.³¹



(a)

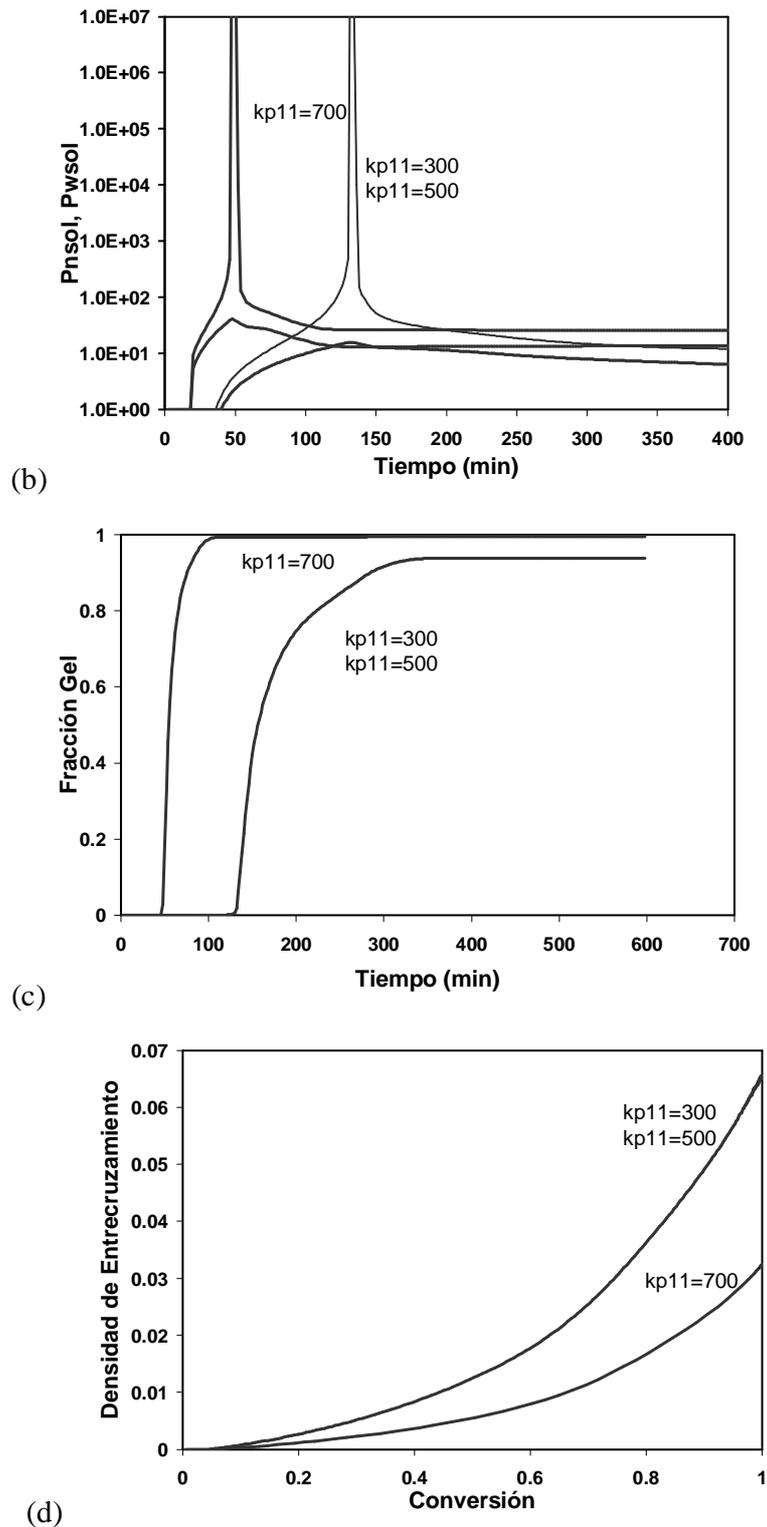
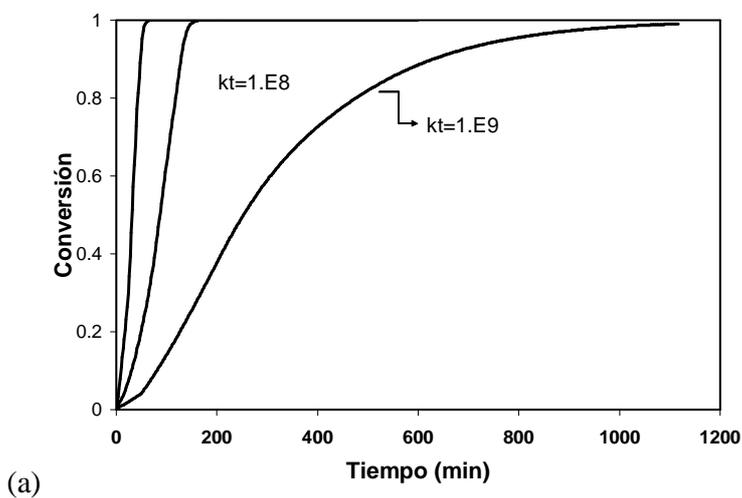
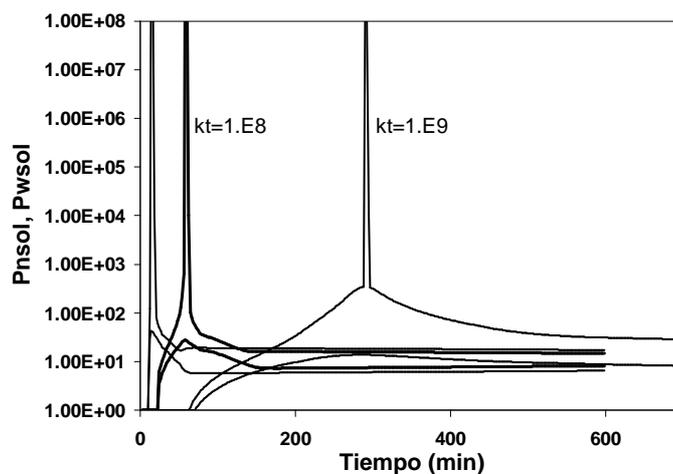


Figura 5.2 Efecto de la constante de propagación, k_{11} , en (a) la rapidez de polimerización, (b) Longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento.

Los efectos de la constante de terminación sobre las mismas respuestas enlistadas anteriormente se muestran en la Figura 5.3. El modelo predijo adecuadamente el comportamiento esperado. A mayor valor de k_t , la polimerización procede en forma más lenta (Figura 5.3a), el punto de gelación aparece después (Figuras 5.3b y 5.3c), y la densidad de entrecruzamiento tendrá un valor menor, como se muestra en la Figura 5.3d. Esto tiene sentido, debido a que la terminación bimolecular de radicales libres detiene el crecimiento de las moléculas de polímero, consumiendo los radicales que de otra manera se propagarían, atacando dobles enlaces colgantes, o creando más entrecruzamientos al atacar dobles enlaces con moléculas de gel, o radicales libres que terminan atrapados dentro de moléculas de gel.



(a)



(b)

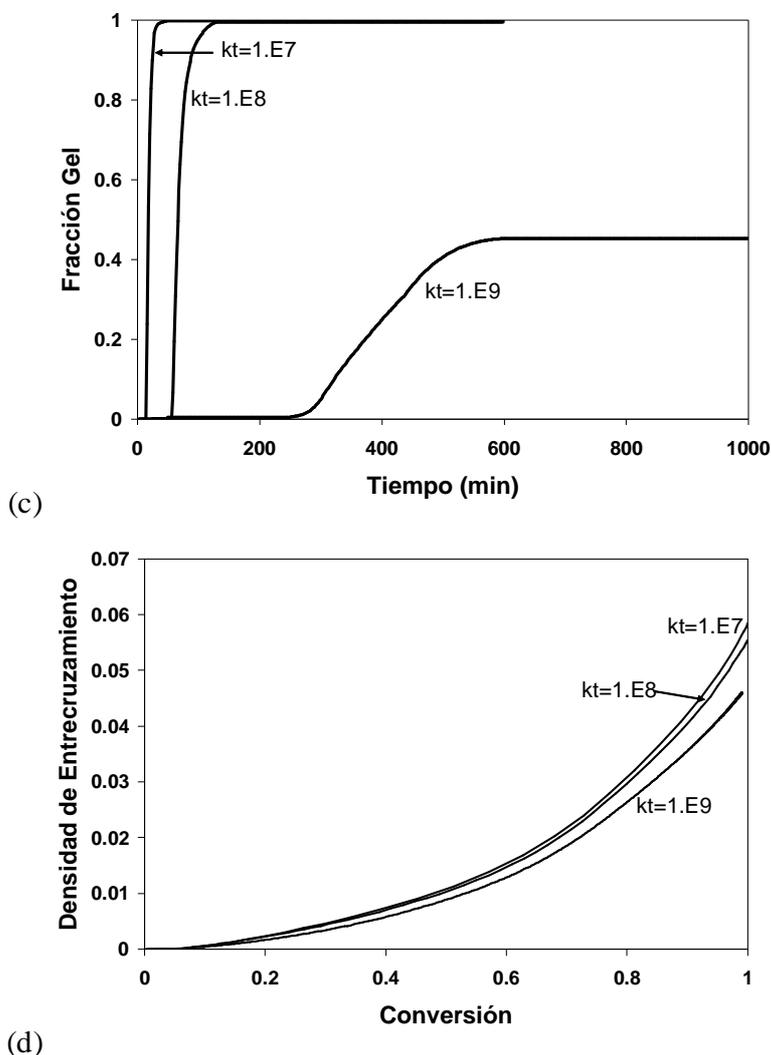
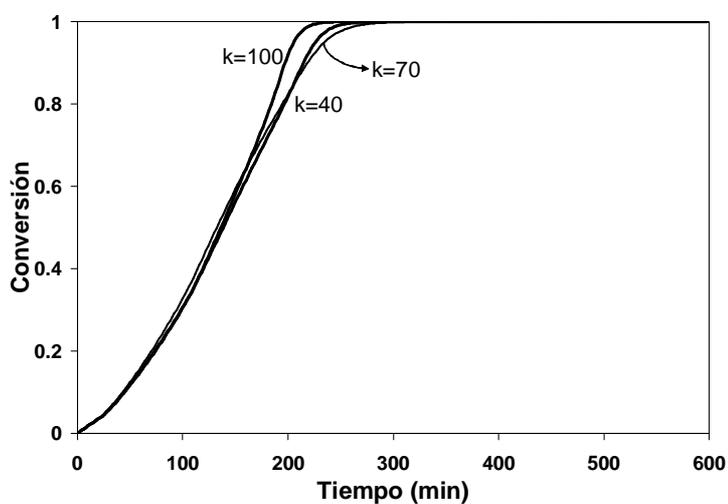


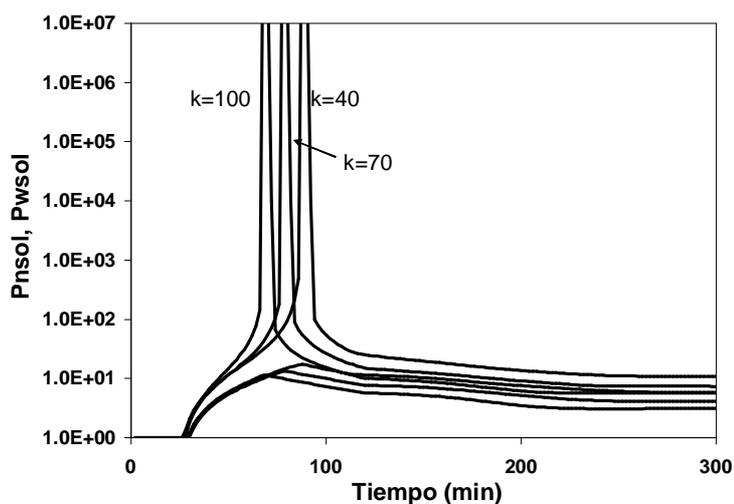
Figura 5.3 Efecto de la constante de terminación bimolecular, k_t , en (a) la rapidez de polimerización, (b) promedio en número y peso de la longitud de cadena, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento.

En el caso de la constante de propagación a través de dobles enlaces colgantes (reacción de entrecruzamiento), k_p^* , se observa en la Figura 5.4a que la rapidez de polimerización no se afecta significativamente a conversiones bajas o intermedias. Esto es debido a que el consumo de dobles enlaces colgantes por radicales libres poliméricos no consume unidades de monómero y la rapidez total de polimerización no cambia. A mayores conversiones, algunas de las unidades de monómero atrapadas en las moléculas de gel, o algunos de los radicales primarios remanentes pueden atacar los dobles enlaces colgantes, esto de alguna manera incrementa la rapidez de polimerización cuando la reacción es más rápida. Como se

esperaba, cuando k_p^* aumenta se obtiene más pronto el punto de gelación, como se muestra en las Figuras 5.4b y 5.4c, debido al incremento en la reactividad de los dobles enlaces colgantes, que son la fuente principal de moléculas de polímero entrecruzado. El incremento en reactividad de los dobles enlaces colgantes también promueve el tener más unidades entrecruzadas, y por lo tanto se incrementa significativamente la densidad de entrecruzamiento promedio, como se muestra en la Figura 5.4d.



(a)



(b)

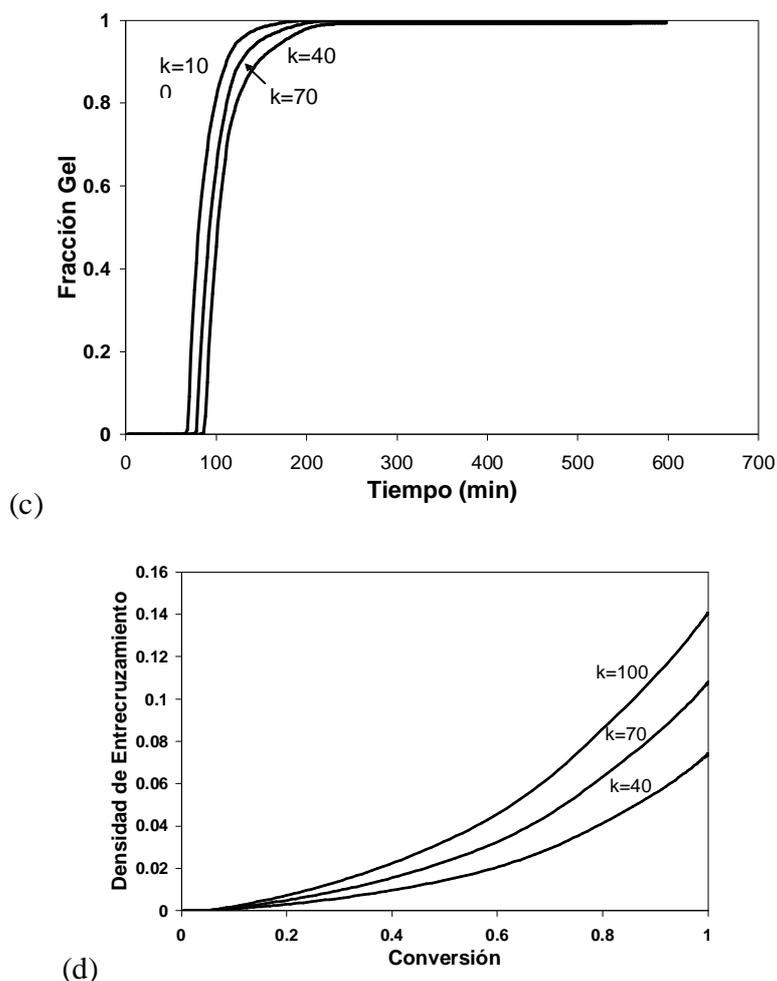
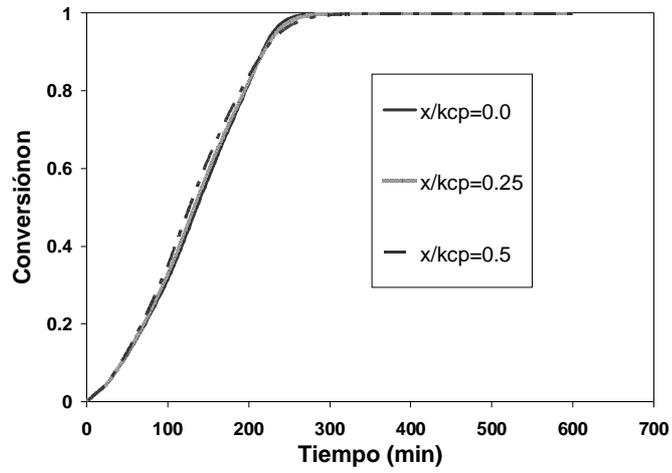
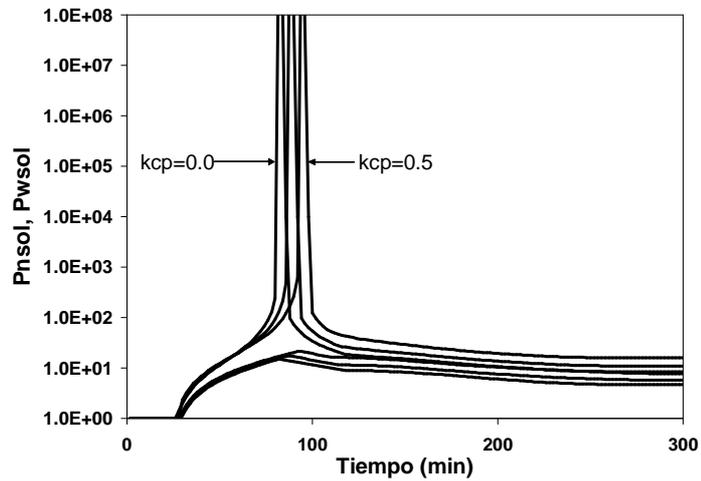


Figura 5.4 Efecto de la constante de propagación a través de dobles enlaces colgantes, k_p^* , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción gel, y (d) densidad de entrecruzamiento.

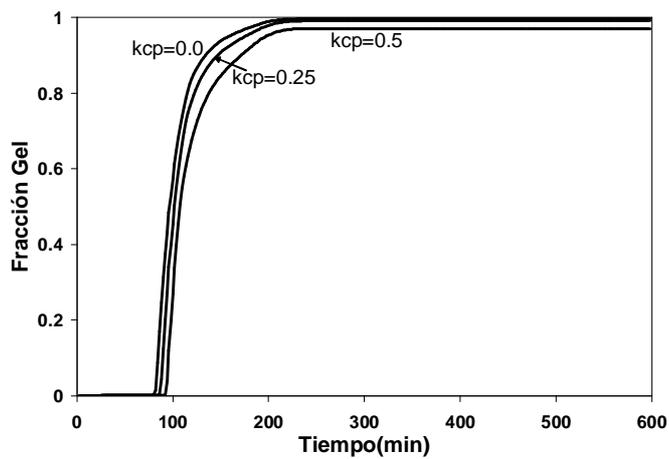
Las reacciones de ciclamiento primario consumen dobles enlaces. Dado que esta reacción no consume nuevas unidades de monómero, la rapidez de polimerización no se ve afectada por esta constante cinética, lo cual se confirma en la Figura 5.5a. Al consumirse dobles enlaces colgantes sin incrementarse el tamaño de las moléculas, el ciclamiento primario atrasara el punto de gelación, situación confirmada en las Figuras 5.5b y 5.5c. Sin embargo, a estas condiciones de reacción, el efecto de incrementar k_{cp} de 0 a 0.5 no es tan pronunciado como a bajas presiones³⁰. El consumo de dobles enlaces colgantes por ciclamiento primario causa una reducción en el número de unidades entrecruzadas, por lo que se reduce la densidad de entrecruzamiento promedio. Este comportamiento se observa claramente en la Figura 5.5d.



(a)



(b)



(c)

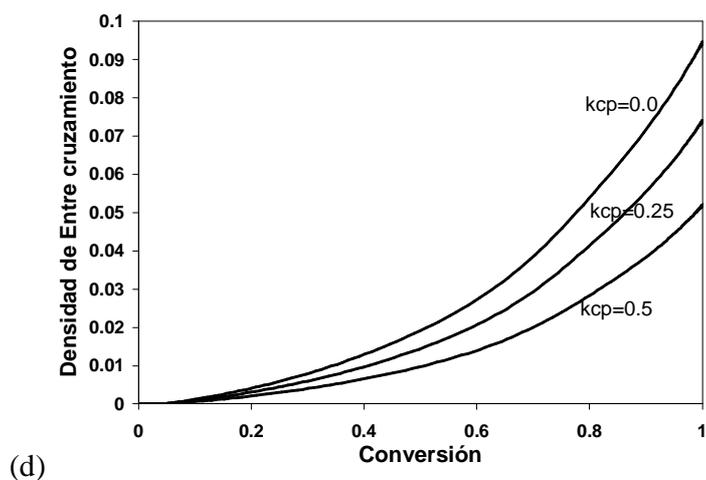
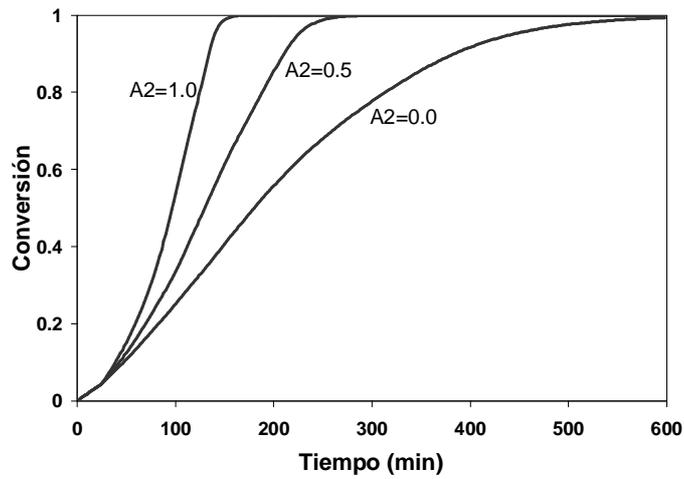
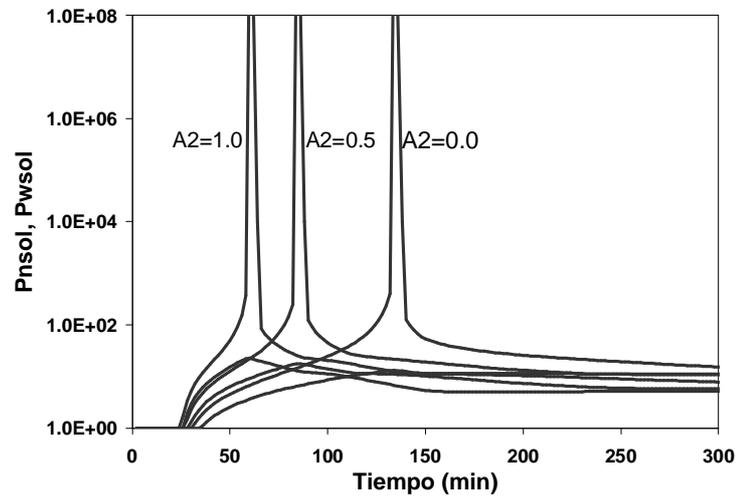


Figura 5.5 Efecto de la constante cinética de ciclamiento primario, k_{cp} , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

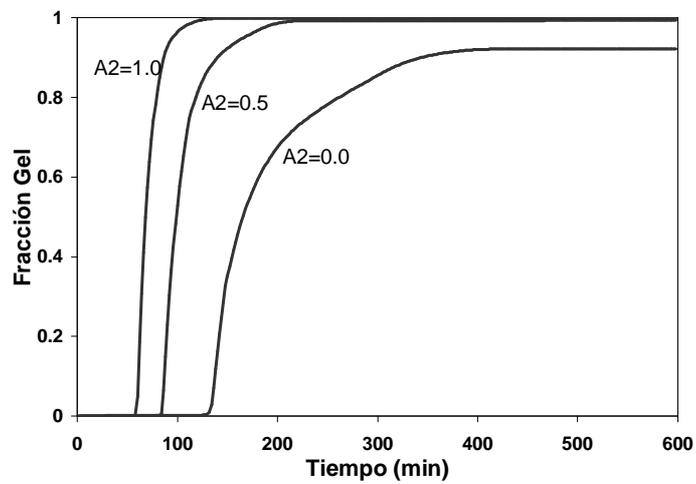
Vivaldo-Lima y colaboradores³⁰ mostraron que modelar adecuadamente los efectos difusionales es muy importante para producir simulaciones con poder predictivo en la copolimerización con entrecruzamiento por lotes de monómeros vinílicos/divinílicos. El parámetro del modelo que toma en cuenta la terminación controlada por difusión (también llamado efecto de auto-aceleración) es el parámetro de traslape de la teoría de volumen libre, A_2 en las ecuaciones (44) y (46). En las simulaciones que se muestran en la Figura 5.6, se observa claramente la importancia del efecto de auto-aceleración en la copolimerización en dispersión de monómeros vinílicos/divinílicos en $scCO_2$. Como era de esperarse, cuando el efecto de auto-aceleración es más pronunciado (cuando el valor de A_2 es mayor), la rapidez de polimerización es mayor, como se observa en la Figura 5.6a, y el punto de gelación ocurre mucho antes, como se observa en las Figuras 5.6b y 5.6c. De nuevo, se observa que en el sistema con alta rapidez de polimerización, aunque se alcanza el punto de gelación más pronto, no se consume por completo la fracción de sol, como se puede apreciar en la Figura 5.6c para el sistema con mayor efecto de auto-aceleración. Un aspecto importante en la Figura 5.6d, es que la densidad de entrecruzamiento de la red de polímero producida no cambia mucho cuando el efecto de auto-aceleración es más fuerte.



(a)



(b)



(c)

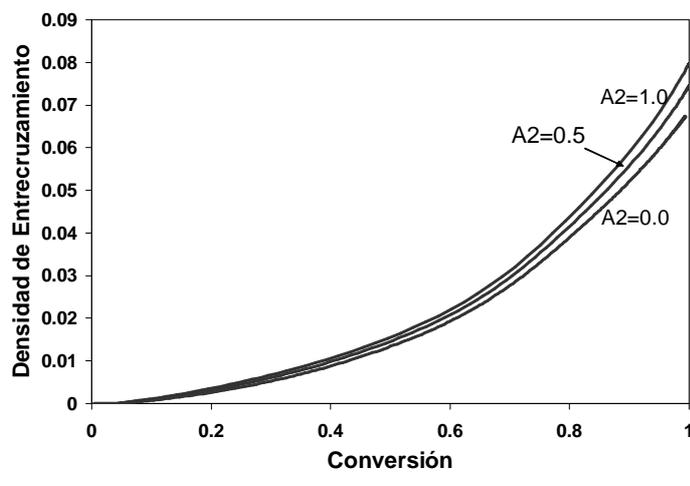


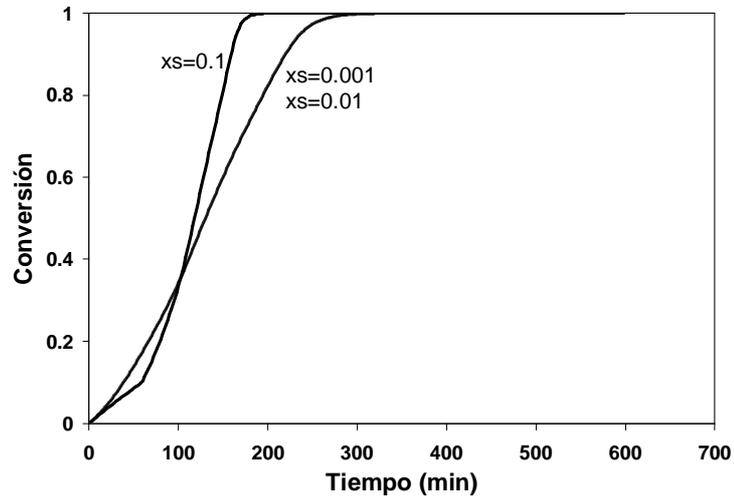
Figure 5.6 Efecto del parámetro de volumen libre, A_2 , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

5.3.2.2 Parámetros Físicos, de Proceso y Formulación

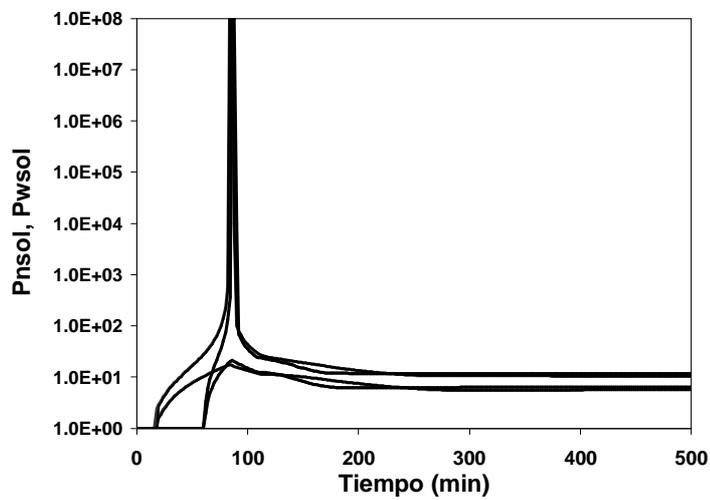
Como se mencionó en la sección 5.2.7, la partición de los componentes entre las fases continua y dispersa se calcula de los coeficientes de partición y de los balances de masa. Un parámetro clave en este modelo, respecto a la partición de componentes, es la conversión crítica, x_s , la cual está relacionada con la solubilidad del polímero, y corresponde al valor de conversión en el cual aparece la segunda fase.

Como lo observaron Cooper y colaboradores^{23,24}, la aparición de la segunda fase en la polimerización de DVB comercial (copolimerización de EVB/DVB) en $scCO_2$ ocurre muy rápidamente, casi desde el inicio de la polimerización, lo que significa que la conversión crítica para la aparición de la segunda fase, x_s , debería ser un valor muy bajo. La Figura 5.7 muestra el efecto de cambiar x_s en el comportamiento del sistema de polimerización. Se observa claramente que el sistema es altamente insensible al valor de x_s que se escoja. Sólo cuando se usa un valor irreal muy alto, se observa un efecto en la polimerización, como se muestra en la Figura 5.7a. Sin embargo, aún cuando se tiene un valor muy alto, la evolución de pesos moleculares, el punto de gelación, la evolución de la fracción gel y los perfiles de densidad de entrecruzamiento permanecen prácticamente sin cambio, como se observa en las Figuras 5.7b, c, d. Esta observación parece justificar el modelo para equilibrio de fases que se escogió en este trabajo. Por supuesto que el usar un modelo más riguroso, como la ecuación de estado de Sánchez Lacombe (SL), y un modelo fundamental del transporte

interfacial de los radicales poliméricos (un modelo híbrido basado en los principio RS-RP¹⁹), hubiera sido mejor. No obstante, las características más importantes de la copolimerización están bien descritas con el modelo más simple.



(a)



(b)

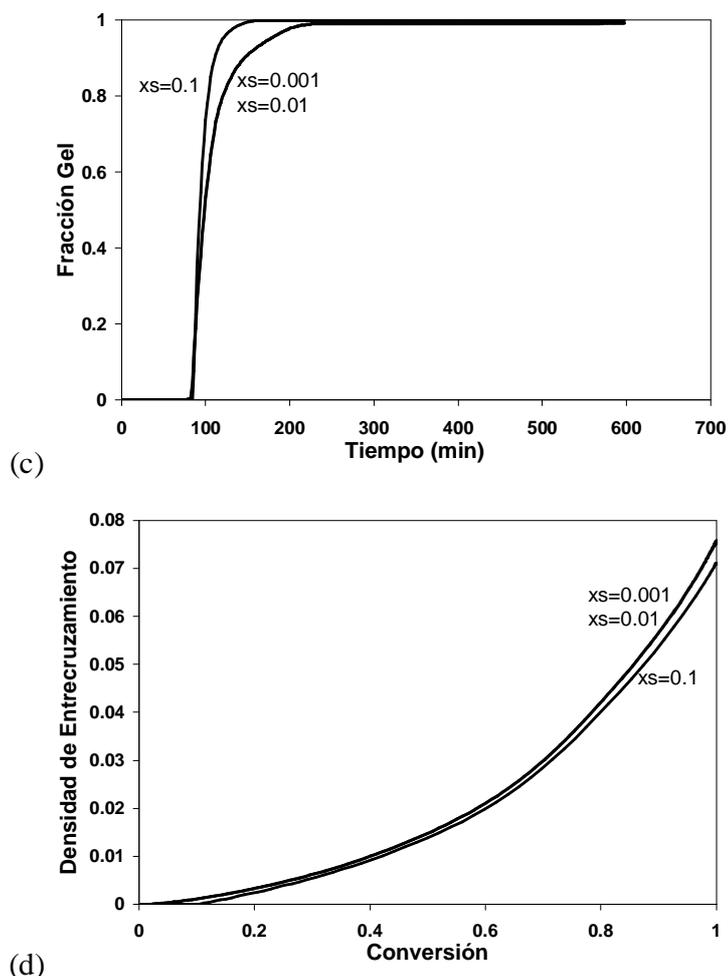
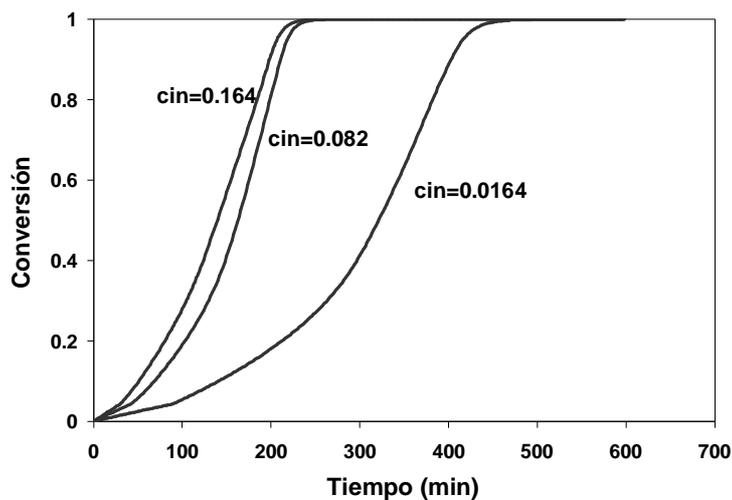


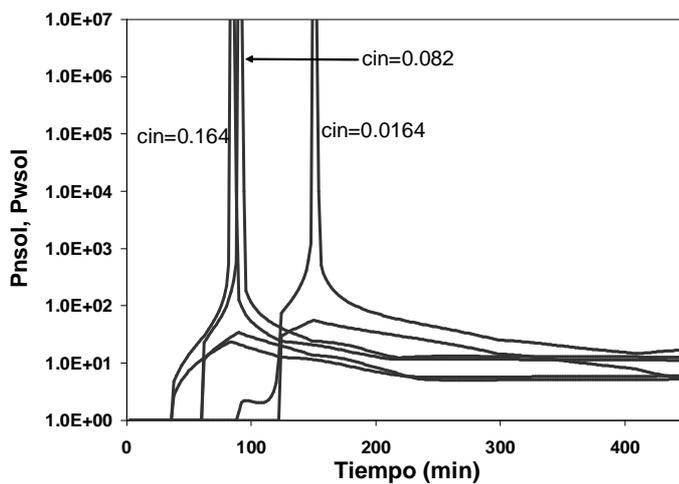
Figure 5.7 Efecto de la conversión crítica, x_s , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

La Figura 5.8 muestra el efecto que ocasiona el incrementar la concentración inicial de iniciador. Como era de esperarse, la rapidez de polimerización aumenta (Figura 5.8a), se obtienen menores pesos moleculares a conversiones más bajas, pero M_w se incrementa con mayor rapidez (Figura 5.8b), por lo que se alcanza mucho más pronto el punto de gelación, como se observa en las Figuras 5.8b,c, aunque la densidad de entrecruzamiento no cambia. Debe notarse que el añadir demasiado iniciador no acelera más la reacción; existe un valor óptimo de concentración inicial de iniciador que maximiza la rapidez de polimerización, sin afectar adversamente la densidad de entrecruzamiento. No obstante, debe tenerse en mente que al aumentarse la rapidez de polimerización se tiene una alta liberación de energía. Si la capacidad de remoción de calor del reactor no es lo suficientemente buena, en el centro de

la masa reaccionante, el perfil de temperatura con máximo en el centro podría causar un incremento en la presión. Dependiendo de la magnitud del incremento de la temperatura, el correspondiente incremento en la presión podría alcanzar condiciones no seguras de operación. Estos aspectos indican que el modelo debe mejorarse, considerando condiciones de operación no isotérmica y no isobárica.



(a)



(b)

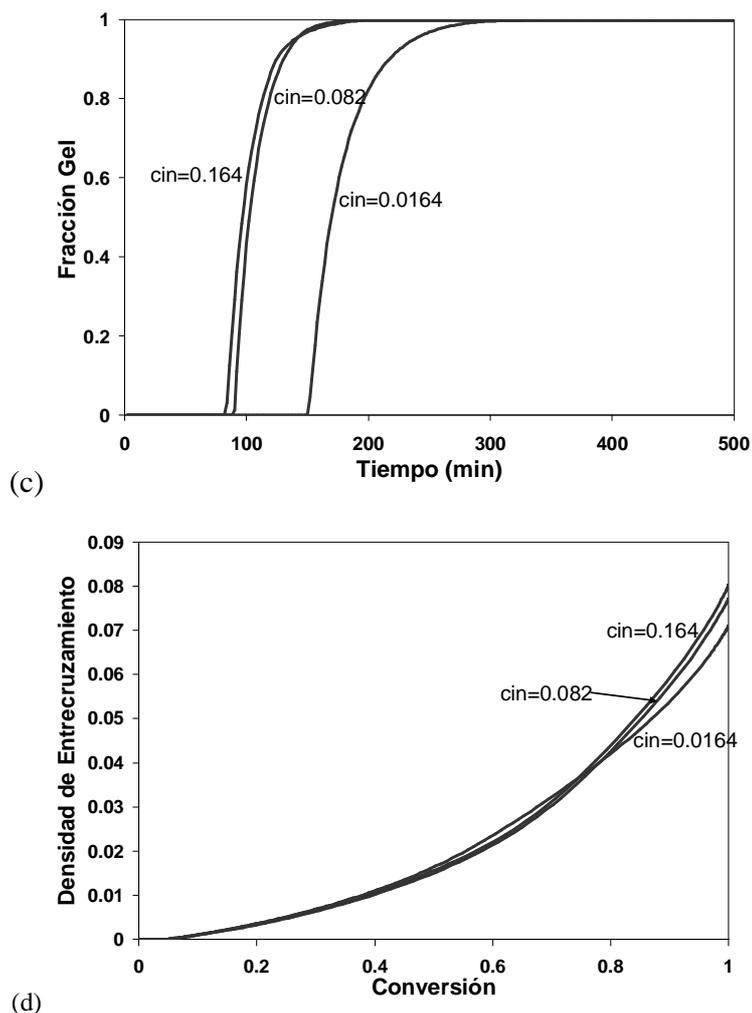
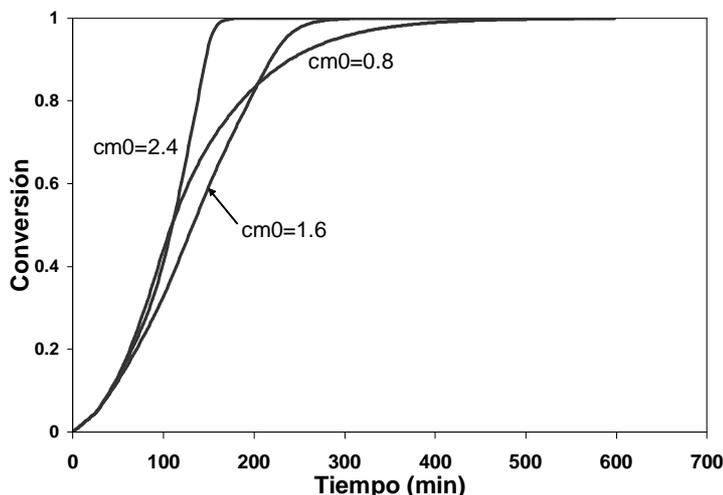


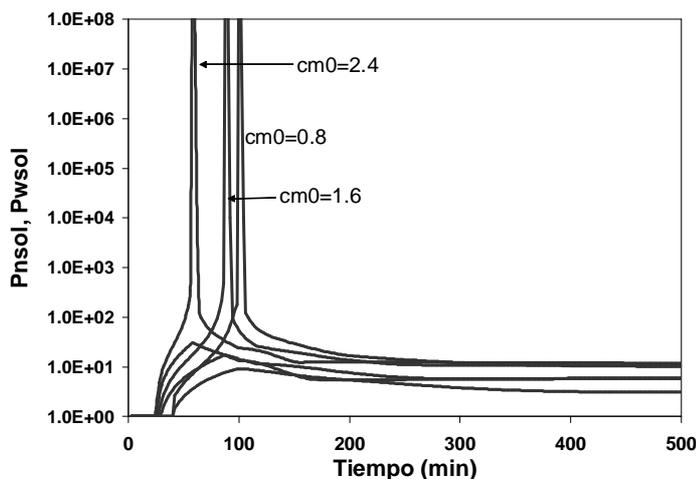
Figure 5.8 Efecto de la concentración inicial de iniciador, $[I]_0$, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

La Figura 5.9 muestra el efecto de la concentración inicial de monómero (cantidad de DVB añadido a la receta). Se observa un comportamiento interesante del perfil de conversión contra tiempo, en la Figura 5.9a. A bajas conversiones, la rapidez de polimerización parece insensible a la concentración inicial de monómero. Conforme la polimerización procede, el perfil con la menor cantidad de monómero avanza un poco más rápido, pero conforme transcurre el tiempo, el caso con el mayor contenido de monómero es el que procede más rápidamente, seguido por un valor intermedio, y el de menor cantidad de monómero añadido es el más lento, esto a altas conversiones. Esta situación puede tener algo que ver con los efectos difusionales (DC). Al tener muchas moléculas de monómero al inicio, con la misma cantidad de radicales primarios, se puede promover la

producción de moléculas más cortas (mayores en cantidad pero menores en tamaño). Sin embargo, ya que hay entrecruzamiento, acoplado con los efectos difusionales, la situación se revierte en algún punto. La Figura 5.9b,c muestra claramente que el punto de gelación se alcanza antes cuando se añade más monómero al inicio de la reacción. También es interesante notar que la densidad de entrecruzamiento es bastante insensible a la cantidad inicial de monómero añadido al sistema, como se muestra en la Figura 5.9d. Estos resultados parecen indicar que al añadir más monómero, se incrementará la productividad. No obstante, de nuevo, se debe proceder con precaución, ya que altas rapidezces de polimerización pueden estar asociadas a incrementos en la temperatura y presión lo cual puede llevar a condiciones peligrosas de operación, como se mencionó anteriormente, en el análisis del efecto de la concentración inicial de iniciador.



(a)



(b)

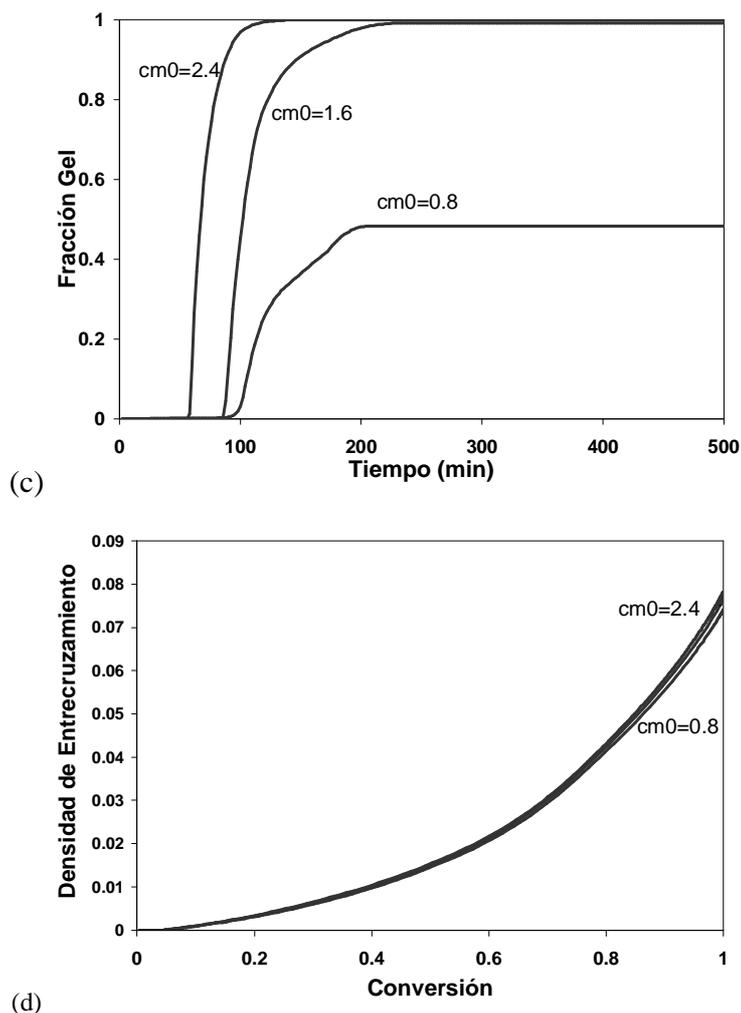
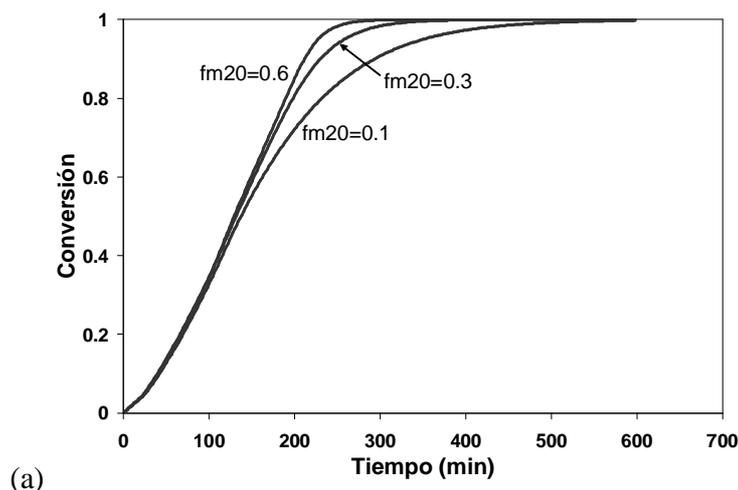
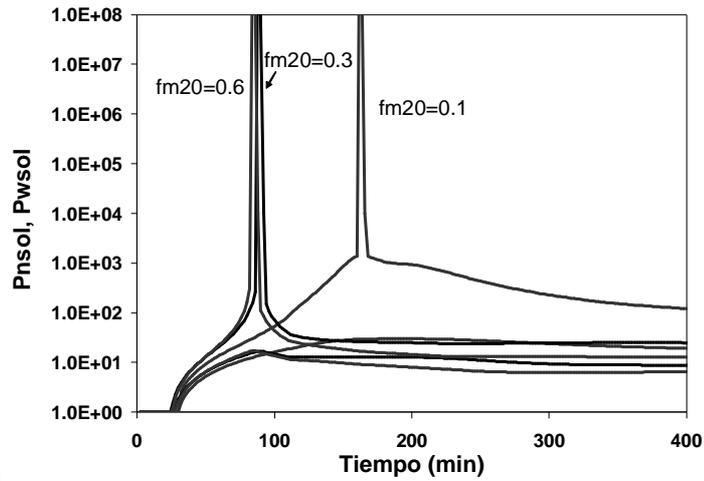


Figure 5.9 Efecto de la concentración inicial de monómero, $[M]_0$, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

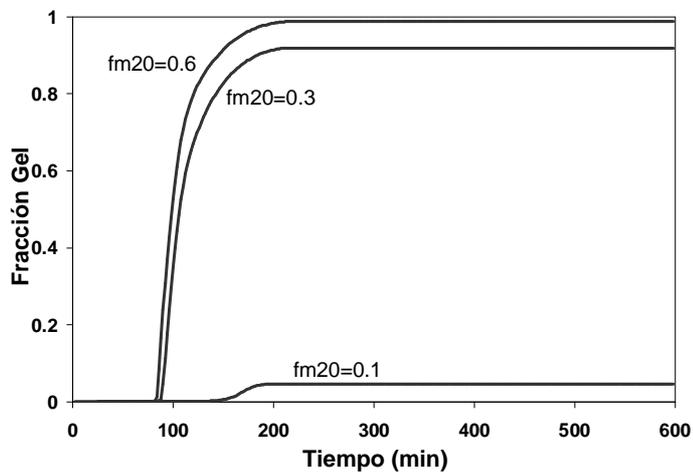
En la Figura 5.10 se muestra el efecto de la concentración inicial de agente de entrecruzamiento. Como era de esperarse, entre mayor es la cantidad de agente de entrecruzamiento (DVB) en el sistema, más rápidamente procederá la polimerización (Figura 5.10a) y más pronto se alcanzará el punto de gelación (Figura 5.10c). También se observa en la Figura 5.10c que si la cantidad añadida de agente de entrecruzamiento es baja, aunque ciertamente se producirá una red polimérica, habrá una cantidad significativa de sol remanente en el sistema. La Figura 5.10d muestra el efecto del contenido de DVB en la composición del copolímero. Se observa claramente que si hay mucho agente de entrecruzamiento presente en el sistema, el contenido de DVB en las moléculas producidas

en las etapas tempranas de la polimerización será dominante (es decir, la fracción de DVB es cercana a uno). Esta situación continuará hasta que se consuma el monómero DVB, y el EVB será entonces consumido, casi al final de la polimerización. En los análisis previos, no se mostraron los perfiles de composición del copolímero, debido a que el comportamiento era básicamente el mismo. Al tener una mayor cantidad de DVB en el sistema (la formulación del DVB80 comercial se usó como referencia para la mayoría de las simulaciones), todos los perfiles son muy similares al de la mayor cantidad de DVB en la Figura 5.10d. La Figura 5.10e muestra que la cantidad inicial de DVB añadido al sistema tiene un efecto importante en la densidad de entrecruzamiento, lo que tiene sentido, ya que la fuente de entrecruzamientos son los dobles enlaces colgantes que vienen del monómero divinílico. La Figura 5.10b muestra las predicciones para la evolución de pesos moleculares. Como se observa en la Figura 5.10c, el punto de gelación se anticipa cuando se añade una mayor cantidad de monómero divinílico, pero la aparición del punto de gelación no es directamente proporcional a la fracción mol inicial de DVB, ya que el efecto es muy notorio cuando se va de 0.1 a 0.3 en fracción mol de DVB, pero casi despreciable cuando se va de 0.3 a 0.6

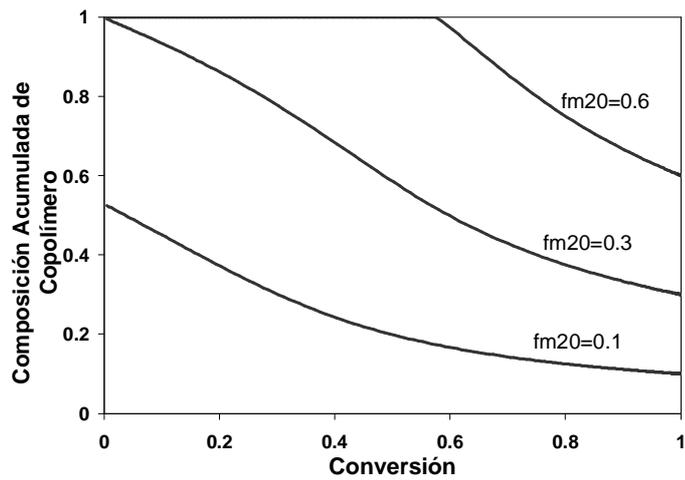




(b)



(c)



(d)

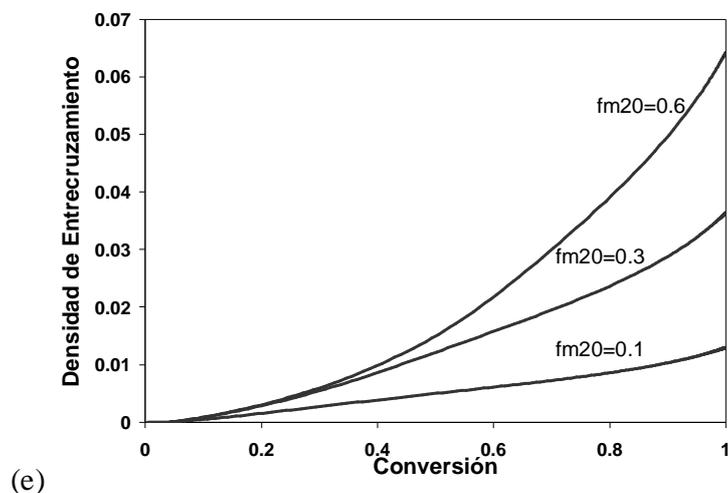
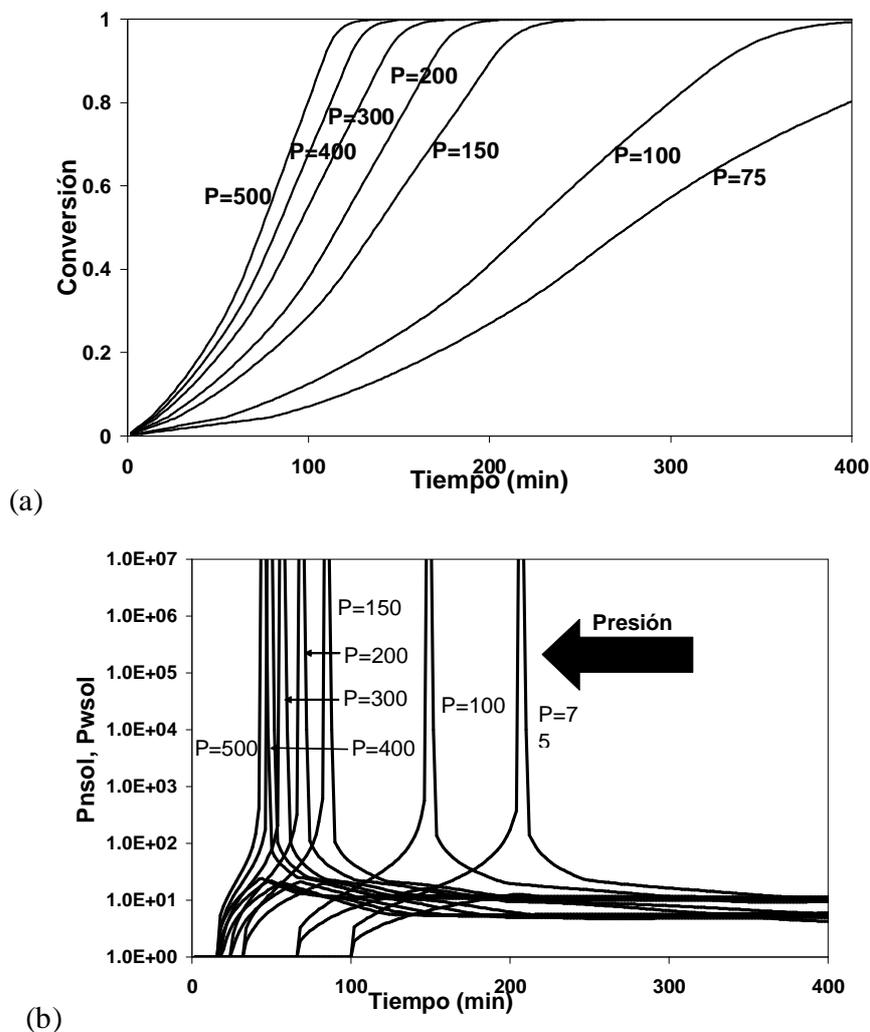


Figure 5.10 Efecto de la fracción mol inicial del agente de entrecruzamiento (DVB), f_{20} , en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

Uno de los resultados más interesantes resultados obtenidos con el modelo es el relacionado con el efecto de la presión en el comportamiento de la polimerización, y las propiedades del polímero producido, como se muestra en la Figura 5.11. Se observa claramente que al incrementarse la presión en la región lejana al punto crítico del CO_2 (300-500 bar) se tiene un modesto incremento en la rapidez de polimerización. No obstante, si se incrementa la presión en la región cercana al punto crítico (75-200 bar), se tiene un marcado incremento en la rapidez de polimerización (Figura 5.11a). Por supuesto que este efecto también se refleja en la aparición del punto de gelación, como se muestra en la Figura 5.11c. El punto de gelación es anticipado modestamente cuando la presión se incrementa en el intervalo de altas presiones, pero puede ser fácilmente ajustado en un intervalo de casi 2 horas en el intervalo de presiones cercano al punto crítico del CO_2 . La cantidad de gel producido es casi 100% en la mayoría de los perfiles analizados (solo en el perfil de 75 bar, se observa un valor limite de aproximadamente 95% de la fracción gel). Se observa en la Figura 5.11d que aunque se puede mover la aparición del punto de gelación en un periodo de casi dos horas (el tiempo total de reacción no es mayor de seis horas, en el sistema más lento), la densidad de entrecruzamiento no cambia mucho. No obstante, la distribución de densidad de entrecruzamiento (no calculada con nuestro modelo), que representa la homogeneidad

de la red polimérica, podría cambiar significativamente, ya que Cooper y colaboradores^{25,26} y Hebb y colaboradores²⁷ encontraron experimentalmente que el tamaño del poro y el área superficial de monolitos porosos de poli(metacrilato de metilo) entrecruzado sintetizados en $scCO_2$ pueden ser ajustados cambiando la densidad del dióxido de carbono, esto es, cambiando la presión del sistema. El marcado efecto de la presión en el punto de gelación también se observa en el perfil de evolución de pesos moleculares (Figura 5.11b). Esta situación representa una manera promisoría de cambiar significativamente el tiempo de producción, así como moverse a condiciones de operación más seguras, sin cambiar significativamente las propiedades del polímero producido.



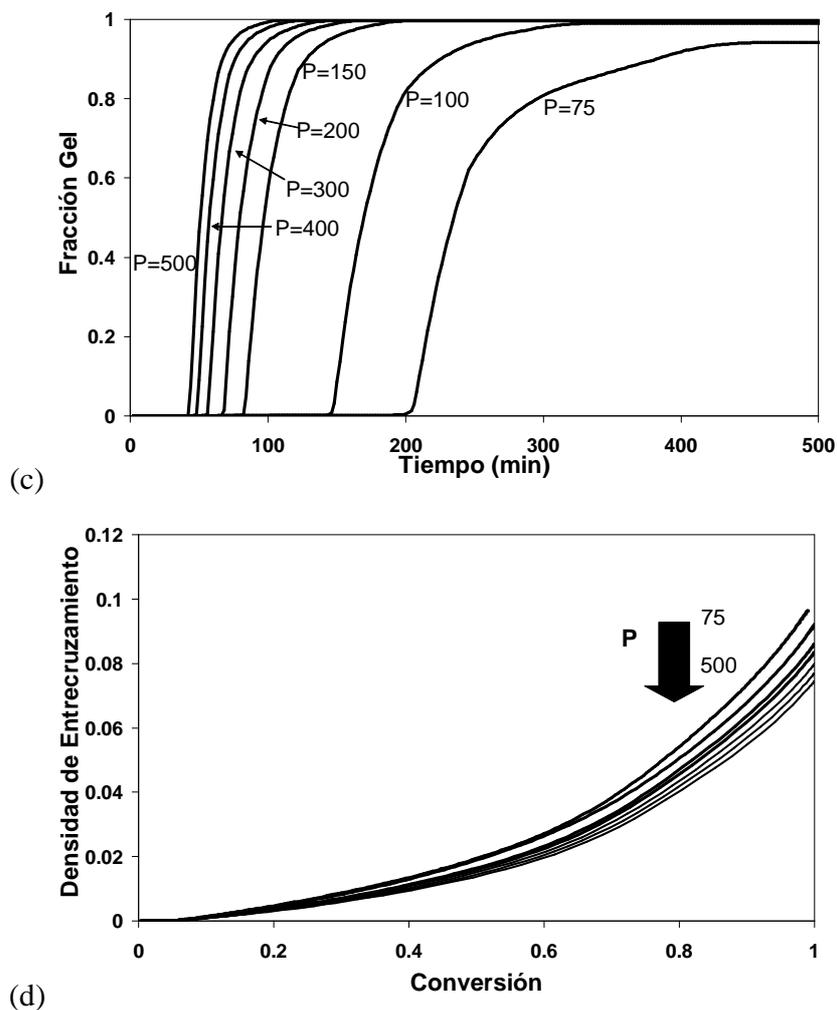
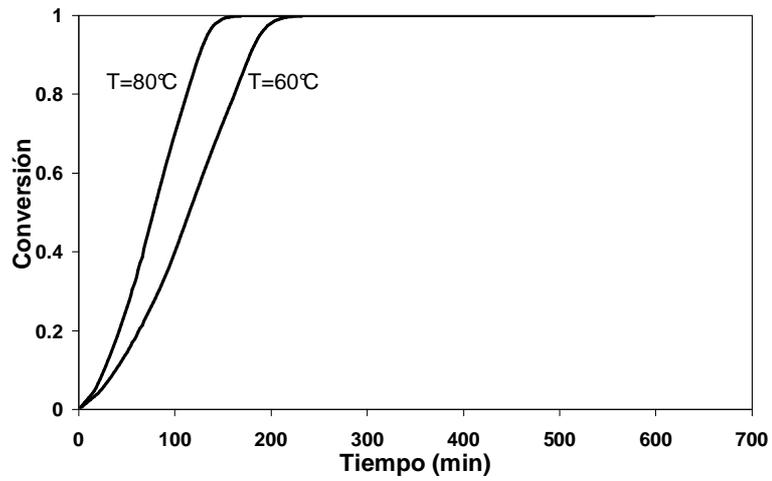
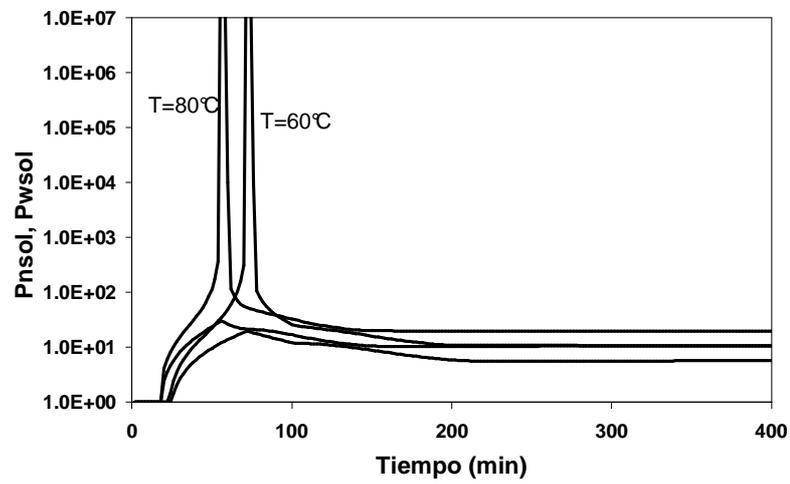


Figura 5.11 Efecto de la presión, P, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

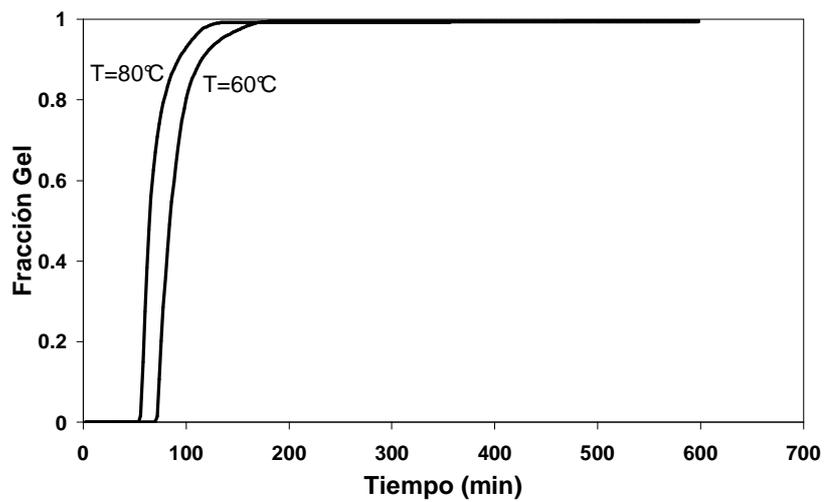
La Figura 5.12 muestra el efecto de la temperatura en la copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos en scCO_2 . Como era de esperarse, se observa que al incrementar la temperatura en $20\text{ }^\circ\text{C}$, de 60 a $80\text{ }^\circ\text{C}$ (con $P=310$ bar), se tiene un aumento significativo pero no impresionante en la rapidez de polimerización (Figura 5.12a), un anticipo modesto (alrededor de 20 minutos) en la aparición del punto de gelación (Figura 5.12b,c), y un incremento significativo en la densidad de entrecruzamiento, lo cual significa que la red polimérica producida tendrá una calidad significativamente diferente.



(a)



(b)



(c)

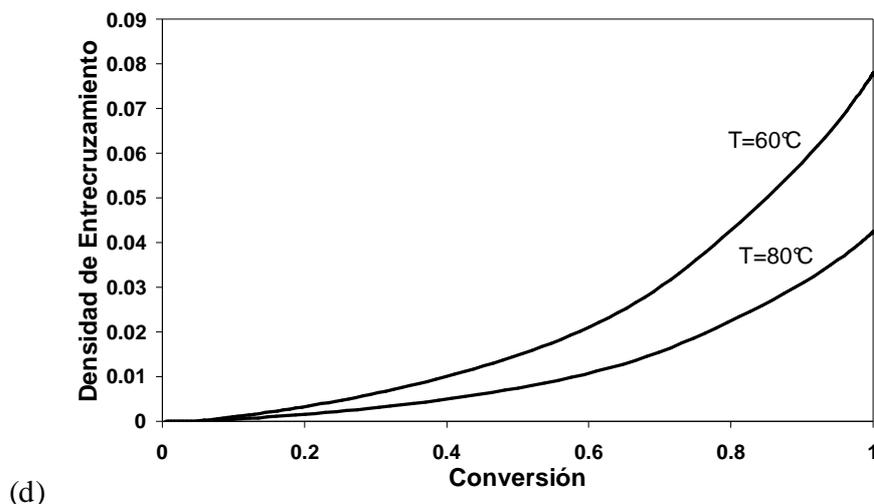
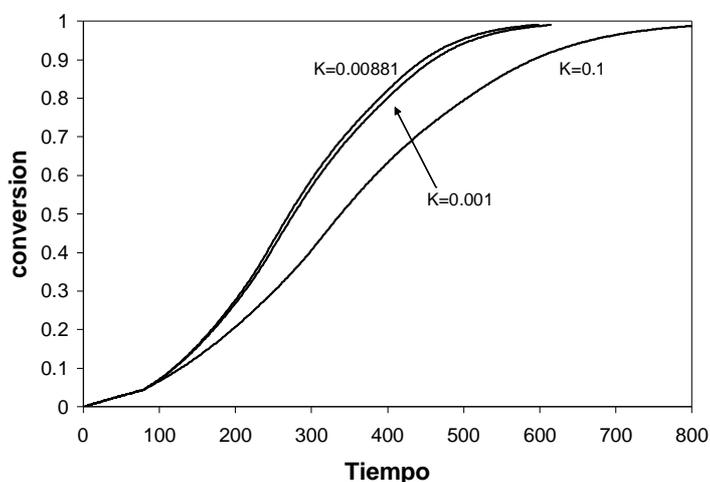


Figura 5.12 Efecto de la Temperatura, T, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

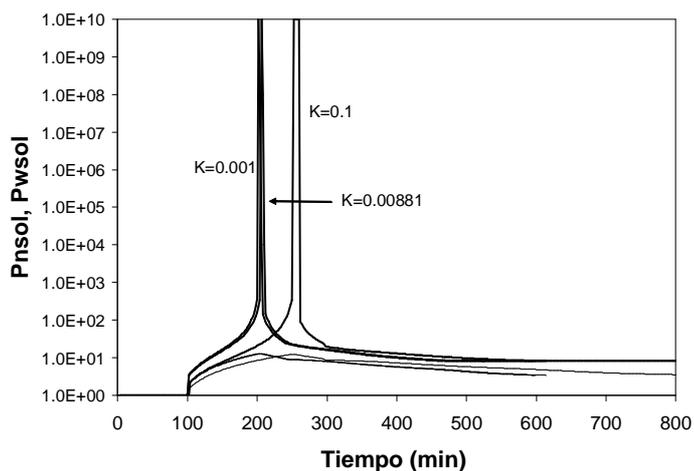
Aunque el efecto de la temperatura está bien captado a través de la dependencia tipo Arrhenius de las constantes cinéticas, y la dependencia de la temperatura de las densidades de los diferentes ingredientes presentes en el sistema (especialmente la densidad del CO₂), debe enfatizarse que el efecto de la temperatura en el comportamiento de la polimerización y las propiedades del material polimérico producido podría ser subestimado. La razón por la cual puede explicarse esto, es la solubilidad del dióxido de carbono en la mezcla de monómeros, K, se asumió como independiente de la temperatura (ver último valor de la Tabla 5.3). Esto es más un problema de no tener disponibles suficientes datos confiables, que una limitante del modelo.

Para estudiar cualitativamente el efecto de la temperatura sobre K, se llevaron a cabo simulaciones con un orden de magnitud menor ($K= 0.001$) y un orden de magnitud mayor ($K= 0.1$) que el valor de referencia ($K= 0.0088$), utilizando un valor de $T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para calcular las constantes cinéticas y las densidades de los componentes de la mezcla de reacción. Los resultados se muestran en la Figura 5.13. Se observa que básicamente no hay diferencia en los perfiles de conversión contra tiempo (Figura 5.13a), fracción gel contra tiempo (Figura 5.13b), densidad de entrecruzamiento contra conversión (Figura 5.13c), y evolución de longitudes de cadena (Figura 5.13d), cuando el menor valor de K se compara

contra el valor de referencia. Sin embargo, cuando se usa el valor mayor de K , la rapidez de polimerización se reduce significativamente (Figura 5.13a), se atrasa la aparición del punto de gelación aproximadamente 50 minutos (Figuras 5.13b y 5.13d), y la densidad de entrecruzamiento (Figura 5.13c) y la composición del copolímero (no mostradas) no son afectadas. Estos resultados confirman que aunque el efecto de la temperatura en la rapidez de polimerización y el punto de gelación no es tan pronunciado como el efecto de la presión, hay un cierto grado de subestimación del efecto de la temperatura en nuestros cálculos, si la densidad del CO_2 en el monómero es significativamente mayor de 0.01.



(a)



(b)

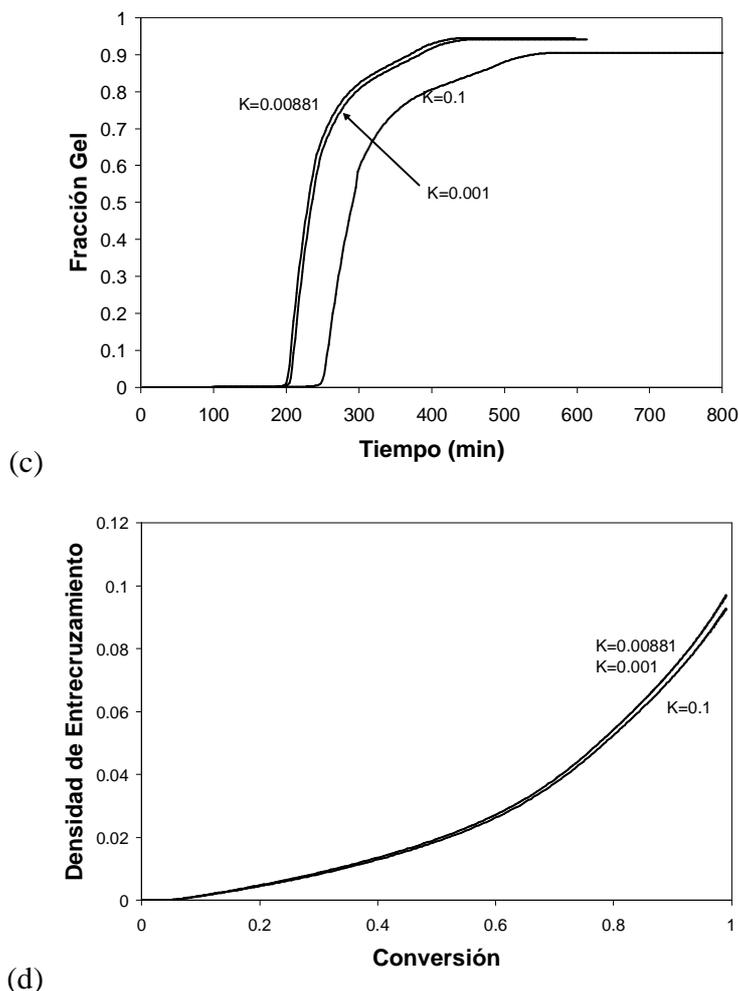


Figura 5.13 Efecto de la solubilidad del CO₂ en el monómero, K, en la fase dispersa, en (a) la rapidez de polimerización, (b) longitudes de cadena promedio en número y peso, (c) fracción de gel, y (d) densidad de entrecruzamiento

5.3.3 Comparación contra Datos Experimentales

Como se evidencia de la revisión bibliográfica de la sección 1, hay muy pocos estudios sobre copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en scCO₂. Sólo se detectaron estudios del grupo de Cooper^{23,24}. Aunque los estudio de Cooper y colaboradores sobre la polimerización de DVB comercial (una mezcla de EVB y DVB) proveen valuable conocimiento sobre este proceso, los datos cinéticos reportados son mínimos, en parte debido a que no era el objetivo de sus estudios. Básicamente reportan una conversión final, después de un número impreciso de horas de polimerización.

La Figura 5.14 muestra uno de los datos experimentales reportados por Cooper y colaboradores^{23,24}. Ellos reportaron la conversión final después de dejar el sistema reaccionar “durante toda la noche”. Dos puntos unidos por una línea fueron usados para representar el “dato” disponible, ya que toda la noche puede significar de 8 a 10 horas aproximadamente (o aún más), dependiendo de la hora en la que el sistema puso a polimerizar el día anterior. La línea sólida indica el perfil de conversión contra tiempo, calculado a las mismas condiciones que las reportadas por Cooper y colaboradores^{23,24}, y utilizando las constantes cinéticas y parámetros del modelo tomados de la literatura (ver la Tabla 5.2). Se observa que nuestro modelo predice la conversión total desde aproximadamente las 7 horas, y el dato experimental a las 8 horas es un poco mayor del 90% de conversión de monómero. El error entre el dato experimental reportado y la predicción del modelo es de 5% dentro del intervalo de tiempo considerado. Para una comparación más precisa sería necesario contar con un mayor número de datos experimentales. Sin embargo, ésta comparación cruda indica que las predicciones del modelo no están muy alejadas de la realidad, un aspecto que puede considerarse importante, ya que no se ajustó ningún parámetro.

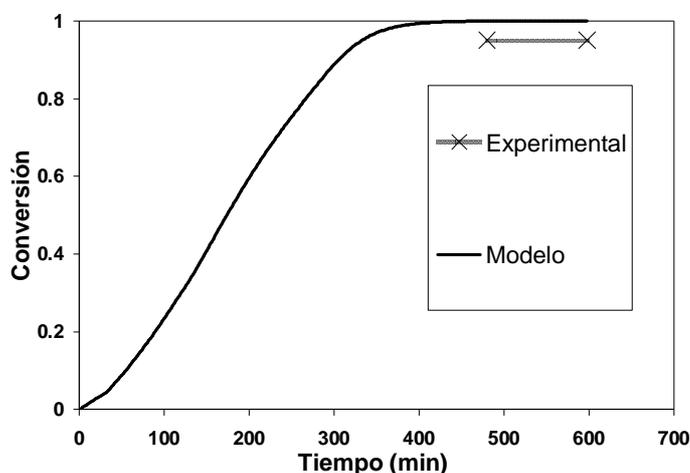


Figure 5.14 Comparación de las predicciones de rapidez de polimerización contra el dato experimental de Cooper et al.^{23,24} para la copolimerización de EVB/DVB a $T=65^{\circ}\text{C}$, $P=310\text{ bar}$, $[\text{AIBN}]_0=0.0974\text{ M}$, $[\text{M}]_0=1.6025\text{ M}$, en un reactor de 10 mL.

5.4 Conclusiones

Se desarrolló un modelo cinético detallado para la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en dióxido de carbono en condiciones supercríticas, y fue aplicado a la copolimerización de EVB/DVB (DVB80 comercial). Se llevó a cabo un análisis de sensibilidad de parámetros sobre los efectos que las diferentes constantes cinéticas tienen sobre la rapidez de polimerización, la evolución de pesos moleculares, composición del copolímero, aparición del punto de gelación, y la evolución de la densidad de entrecruzamiento. Ya que no se cuenta con información experimental a estas condiciones, se considera que la copolimerización en condiciones supercríticas tendrá el mismo comportamiento que a condiciones estándar por lo que se puede observar que el modelo reprodujo las tendencias esperadas, aunque la magnitud de estos efectos puede variar, con respecto al sistema operado a baja presión, y operando en una polimerización masa o en suspensión.

Los efectos de la formulación (contenido de agente de entrecruzamiento, contenido de monómero total y concentración de iniciador), y las condiciones de operación (temperatura y presión) en las respuestas estudiadas mencionadas arriba se analizaron cuidadosamente. Se encontró que el efecto de la presión es particularmente importante. Si el sistema es operado a las mismas condiciones del estudio experimental reportado en la literatura (muy arriba del punto crítico del CO₂), los cambios que pueden obtenerse en la productividad y propiedades del polímero al cambiar las condiciones de reacción y la formulación son modestos. Sin embargo, a menores presiones, más cerca del punto crítico del CO₂, el modelo predice cambios muy significativos en la rapidez de polimerización y aparición del punto de gelación, sin cambiar severamente la densidad de entrecruzamiento de la red polimérica producida.

Es importante llevar a cabo estudios experimentales más sistemáticos sobre la cinética de copolimerización de los monómeros vinílicos/divinílicos en scCO₂, y sería interesante explorar experimentalmente la polimerización a presiones más cercanas al punto crítico del CO₂.

Aunque el modelo presentado aquí es sólido y provee predicciones detalladas y posiblemente confiables de la cinética de polimerización, evolución de pesos moleculares, composición de copolímero, y densidad de entrecruzamiento, es conveniente extenderlo a

condiciones de operación no isotérmicas y no isobáricas, para poder modelar procesos más realistas. Utilizar una ecuación de estado para calcular la partición de los componentes a través de las fases sería conveniente, pero no crucial, para obtener predicciones más confiables. Las cuestiones acerca del transporte de masa entre las fases de cadenas activas de polímero encontradas por Mueller y colaboradores¹⁹ deberían incorporarse en modelos más refinados de homo- y copolimerización en dispersión en scCO₂. Nuestro grupo está trabajando en algunos de estos temas.

Nomenclatura

A_1	Factor de eficiencia que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los radicales en la fase 1
A_2	Factor de eficiencia que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los radicales en la fase 1
B	Parámetro para la dependencia del volumen libre con el tiempo de relajación
C_{m_1}	Concentración de monómero en la fase 1, mol L ⁻¹
C_{m_2}	Concentración de monómero en la fase 2, mol L ⁻¹
C_{m_0}	Concentración inicial total de monómero, mol L ⁻¹
$C_{p_{i,f}}^*$	Relación de $k_{p,j}^*$ y $k_{p,j}$
$C_{p_{i,f}}$	Relación de $k_{fp,j}$ y $k_{p,j}$
crd	Factor proporcional para la constante de terminación controlada por difusión reactiva, L mol ⁻¹
D_j	Factor de efectividad que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los segmentos de moléculas
f_j	Eficiencia del iniciador en la fase j
f_0	Eficiencia inicial del iniciador
$f_{1,j}$	Concentración relativa de monómero vinílico (fracción mol) en la fase j
$f_{2,j}$	Concentración relativa de monómero divinílico (fracción mol) en la fase j
$F_{2,j}$	Composición instantánea de monómero 2 en polímero, en la fase j
$\overline{F}_{2,j}$	Composición Acumulada de Copolímero, en la fase j
f_{20}	Concentración Inicial de Monómero Divinílico
$F_{2,j}$	Composición instantánea relativa de monómero 2 en polímero, en fase j
G_{m_0}	Masa inicial de monómero, g

G_{m_1}	Masa de monómero 1, g
G_{m_2}	Masa de monómero 2, g
$[I]$	Concentración de Iniciador, mol L ⁻¹
$[I]_1$	Concentración de Iniciador en fase 1, mol L ⁻¹
$[I]_2$	Concentración de Iniciador en fase 2, mol L ⁻¹
K	Constante de Solubilidad del Disolvente (dióxido de carbono) en la mezcla de monómero
k_{cp}	Constante de Proporcionalidad entre la densidad de ciclamiento primario y la fracción de monómero divinílico incorporado a las cadenas de polímero
k_{cs}	Constante de Proporcionalidad entre la densidad de ciclamiento secundario y la fracción de dobles enlaces colgantes incorporado a las cadenas de polímero
$k_{d,j}$	Initiator decomposition kinetic rate constant in phase j, s ⁻¹
$k_{fm,j}$	Pseudo-constante cinética de transferencia de cadena al monómero en la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{fp,j}$	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena al polímero en las fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{fT,j}$	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena a moléculas pequeñas, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{fz,j}$	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena al inhibidor, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{p,j}$	Pseudo-constante cinética de propagación, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{pj}^*	Pseudo-constante cinética para la propagación a través de dobles enlaces colgantes, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$\bar{k}_{pij,m}$	Constante Cinética efectiva para la propagación entre radicales tipo I con monómero j, en las fase m, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{pij}^0	Constante Cinética de Propagación intrínseca, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{tc,j}$	Pseudo-constante cinética para la terminación por combinación en la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$\bar{k}_{tcnij,m}$	Constante Cinética de Terminación promedio en número entre radicales tipo i y j, en la fase m, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$\bar{k}_{tcwij,m}$	Constante Cinética de Terminación promedio en peso entre radicales tipo i y j, en la fase m, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{tcnij}^0	Constante cinética de terminación por combinación efectiva, promedio en número entre radicales i y j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{tcwij}^0	Constante cinética de terminación por combinación efectiva, promedio en peso entre radicales i y j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$\bar{k}_{tcrd,j}$	Constante cinética de terminación controlada por difusión reactiva para la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹
$k_{td,j}$	Pseudo-constante cinética para la terminación por desproporción en la fase j, L mol ⁻¹ s ⁻¹

$k_{z,j}$	Pseudo-constante cinética para inhibición en la fase j, $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
M	Monómero Total
$[M]_0$	Concentración inicial de monómero, mol L^{-1}
$M_{1,j}$	Monómero 1 en fase j
$M_{2,j}$	Monómero 2 en fase j
M_1^*	Radicales monoméricos de tipo 1
M_2^*	Radicales monoméricos de tipo 2
$[M]_f$	Concentración Total de Monómero en la fase j, mol L^{-1}
M_{av}	Peso molecular de la unidad repetitiva en el copolímero, g mol^{-1}
MW_i	Peso Molecular del monómero I, g mol^{-1}
PDI	Índice de polidispersidad
$P_{m,n,j}$	Molécula de Polímero con m unidades de monómero 1 y n unidades de monómero 2, en la fase j
$\overline{P}_{n,j}$	Longitud de cadena promedio en número en la fase j
$\overline{P}_{w,j}$	Longitud de cadena promedio en peso en la fase j
$\overline{P}_n^{\text{sol}}(x)$	Longitud de cadena promedio en número en la fase sol
$\overline{P}_{np}^{\text{sol}}(x)$	Longitud de cadena acumulada promedio en número para moléculas primarias de polímero en la fase sol
P_r	Moléculas de polímero muerto con longitud de cadena r
$[P_{r,f}]$	Concentración de polímero con longitud de cadena r, en la fase f, mol L^{-1}
$\overline{P}_w^{\text{sol}}(x)$	Longitud de cadena promedio en peso para la fase sol
$\overline{P}_{wp}^{\text{sol}}(x)$	Longitud de cadena promedio en peso para moléculas primarias de polímero en la fase sol
$q_{i,j}$	Momento i normalizado para la fase j
$Q_{i,j}$	Momento i de polímero muerto en las fase j, mol L^{-1}
R	Constante Universal de los Gases, $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
r_1	Cociente de reactividad
r_2	Cociente de reactividad
$[R^*_{1,f}]$	Concentración de radicals poliméricos de tamaño 1, en la fase f, mol L^{-1}
$[R^*]_f$	Concentración Total de Radicales Poliméricos en las fase f, mol L^{-1}
$R_{fm,f}$	Rapidez de transferencia de cadena al monómero en la fase f, $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$R_{fp,f}$	Rapidez de transferencia de cadena al polímero en la fase f, $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$R_{ft,f}$	Rapidez de transferencia de cadena a moléculas pequeñas, en la fase f, $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

R_{in}^*	Radicales primarios de la descomposición del iniciador
$R_{m,n,i,j}^*$	Radicales poliméricos con m unidades de monómero 1, n unidades de monómero 2, con el centro activo localizado en la unidad monomérica i, en la fase j
$R_{p,f}$	Polymerization rate in phase f, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_r^*	Polymer radical of size r
$R_{tc,f}$	Rapidez de terminación por combinación en la fase f, mol L ⁻¹ s ⁻¹
$R_{td,f}$	Rapidez de terminación por desproporción en la fase f, mol L ⁻¹ s ⁻¹
$R_{z,f}$	Rapidez de inhibición en a fase f, mol L ⁻¹ s ⁻¹
[T _f]	Concentración de moléculas pequeñas en la fase f, mol L ⁻¹
Tg _i	Temperatura de Transición vítrea para la especie i, °C.
V	Volumen Total, L
V ₀	Volumen inicial, L
V ₁	Volumen en la fase 1, L
V ₂	Volumen en la fase 2, L
V _{i,1}	Volumen de la especie i en la fase 1, L
V _{i,2}	Volumen de la especie i en la fase 2, L
V _{f1}	Fracción de volumen libre para la fase 1
V _{f2}	Fracción de volumen libre para la fase 2
V _{fc2}	Fracción crítica de volumen libre para el efecto vítreo
W _g (x)	Fracción de gel instantánea
W _s (x)	Fracción de sol
x	Conversión Total
x ₁	Conversión en la fase 1
x ₂	Conversión en las fase 2.
x _c	Conversión crítica
x _s	Conversión de límite de solubilidad
Y _{i,f}	Momento i para la distribución de radicales poliméricos en la fase f, mol L ⁻¹
[Z] _f	Concentración de inhibidor en la fase f, mol L ⁻¹

Letras Griegas

α_i	Coefficiente de expansión para las especies i, °C ⁻¹
β_f	Cociente de rapidez de terminación por combinación y rapidez de polimerización, en la fase f

ΔV^\ddagger	Volumen de activación, L mol ⁻¹
ϕ_{ij}^\bullet	Fracción mol de radicales del tipo i en la fase j
ϕ_j	Fracción volumétrica de las especies j
ρ_{CO_2}	Densidad del dióxido de carbono, g L ⁻¹
ρ_{aj}	Densidad de entrecruzamiento en la fase j
ρ_{epj}	Densidad de ciclamiento primario en la fase j
τ_j	Cociente de rapidez de transferencia de cadena e inhibición, en la fase j
$\bar{\rho}$	Densidad de Entrecruzamiento Acumulada
$\bar{\rho}_{c,j}$	Densidad de Ciclamiento (primario y secundaria) en la fase j
$\bar{\rho}_{cs,j}$	Densidad de Ciclamiento secundario adicional en la fase j

Referencias

- (1) Eckert, C. A.; Knutson, B. L.; Debenedetti, P. G. "Supercritical Fluids as Solvents for Chemical and Material Processing" *Nature (London)* **1996**, *373*, 313-318.
- (2) Leitner, W. "Green Chemistry: Designed to dissolve". *Nature (London)* **2000**, *405*, 129-130.
- (3) Canelas, D. A.; DeSimone, J. M. "Polymerizations in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide". *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *133*, 103-140.
- (4) Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; DeSimone, J. M. "Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide". *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 543-563.
- (5) Cooper, A. I. "Polymer Synthesis and Processing Using Supercritical Carbon Dioxide". *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 207-234.
- (6) Sarbu, T.; Styranec, T.; Beckman, E. J. "Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO₂ down to low pressures". *Nature (London)* **2000**, *405*, 165-168.
- (7) DeSimone, J. M.; Guan, Z.; Elsbernd, C. S. "Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide". *Science* **1992**, *257*, 945-947.
- (8) Guan, Z.; Combes, J.R.; Menciloglu, Y.Z.; DeSimone, J.M. "Homogeneous Free Radical Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide: 2. Thermal Decomposition of 2,2'-Azobis(isobutyronitrile)". *Macromolecules* **1993**, *26*, 2663-2669.

- (9) Combes, J. R.; Guan, Z.; DeSimone, J. M. "Homogeneous Free-Radical Polymerizations in Carbon Dioxide. 3. Telomerization of 1, 1-Difluoroethylene in Supercritical Carbon Dioxide". *Macromolecules* **1994**, *27*, 865-867.
- (10) Kapellen, K. K.; Mistele, C. D.; DeSimone, J. M. "Synthesis of Poly(2, 6-dimethylphenylene oxide) in Carbon Dioxide". *Macromolecules* **1996**, *29*, 495-496.
- (11) van Herk, A. M.; Manders, B. G.; Canelas, D. A.; Quadir, M.; DeSimone, J. M. "Propagation Coefficients of Styrene and Methyl Methacrylate in Supercritical CO₂". *Macromolecules* **1997**, *30*, 4780-4782.
- (12) DeSimone, J. M.; Maury, E. E.; Menciloglu, Y. Z.; McClain, J. B.; Romack, T. J.; Combes, J. R. "Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide". *Science* **1994**, *265*, 356-359.
- (13) Christian, P.; Giles, M. R.; Griffiths, R. M. T.; Irvine, D. J.; Major, R. C.; Howdle, S. M. "Free radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Pseudo-Graft Stabilizer: Effect of monomer, initiator and stabilizer concentration". *Macromolecules* **2000**, *33*, 9222-9227.
- (14) Shiho, H.; DeSimone, J. M. "Dispersion Polymerization of Glycidyl Methacrylate in Supercritical carbon Dioxide". *Macromolecules* **2001**, *34*, 1198-1203.
- (15) Li, G.; Yates, M. Z.; Johnston, K. P.; Howdle, S. M. "In-Situ Investigation of the Mechanism of Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide". *Macromolecules* **2000**, *33*, 4008-4014.
- (16) Giles, M. R.; Griffiths, R. M. T.; Aguiar-Ricardo, A.; Silva, M. M. C. G.; Howdle, S. M. "Fluorinated graft Stabilizers for Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide: The Effect of Stabilizer Structure". *Macromolecules* **2001**, *34*, 20-25.
- (17) Fehrenbacher, U.; Ballauff, M. "Kinetics of the early Stage of Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂ as monitored by Turbidimetry. 2 Particle Formation and Locus of Polymerization". *Macromolecules* **2002**, *35*, 3653-3661.
- (18) Chatzidoukas, C.; Pladis, P.; Kiparissides, C. "Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide". *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 743-751.

- (19) Mueller, P. A.; Storti, G.; Morbidelli, M. "The reaction locus in supercritical carbon dioxide dispersion polymerization. The case of poly(methyl methacrylate)". *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 377-397.
- (20) Rosell, A.; Storti, G.; Morbidelli, M.; Bratton, D.; Howdle, S.M. "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide Using a Pseudo-Graft Stabilizer: Role of Reactor Mixing". *Macromolecules* **2004**, *37*, 2996-3004.
- (21) Krakovyak, M.G.; Ananieva, T.D.; Anufrieva, E.V. "Bridge Formation in Polymer Systems". *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1993**, *C33(2)*, 181-236.
- (22) Buchholz, F.L. "Applications of Superabsorbent Polymers. In Modern Superabsorbent Polymer Technology". Buchholz, F.L., Graham, A.T., Eds.; Wiley-VCH: New York, 1998; Chapter 7, pp 251-272.
- (23) Cooper, A. I.; Hems, W. P.; Holmes, A. B. "Synthesis of Cross-linked Polymer Microspheres in Supercritical Carbon Dioxide". *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 353-357.
- (24) Cooper, A. I.; Hems, W. P.; Holmes, A. B. "Synthesis of Highly Cross-linked Polymers in Supercritical Carbon Dioxide by Heterogeneous Polymerization". *Macromolecules* **1999**, *32*, 2156-2166.
- (25) Cooper, A. I.; Holmes, A. B. "Synthesis of Molded Monolithic Porous Polymers Using Supercritical Carbon Dioxide as the Porogenic Solvent". *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1270-1274.
- (26) Cooper, A. I.; Wood, C. D.; Holmes, A. B. "Synthesis of Well-Defined Macroporous Polymer Monoliths by Sol-Gel Polymerization in Supercritical CO₂". *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4741-4744.
- (27) Hebb, A. K.; Senoo, K.; Bhat, R.; Cooper, A. I. "Structural Control in Porous Cross-Linked Poly(methacrylate) Monoliths Using Supercritical Carbon Dioxide as a "Pressure-Adjustable" Porogenic Solvent". *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2061-2069.
- (28) Kiparissides, C.; Pagalos, N.; Chatzidoukas, C.; Mantelis, C. "Mathematical Modeling of Dispersion polymerization of vinyl monomers in supercritical fluids". *International Conference of High Pressure Chemical Engineering*. Karlsruhe, Germany, March 3-5, **1999**.
- (29) Kumar, S. K.; Chhabria, S. P.; Reid, R. C.; Suter, U. W. "Solubility of Polystyrene in Supercritical Fluids". *Macromolecules* **1987**, *20*, 2550-2557.

- (30) Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E. "Batch Reactor Modelling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene Up to High Conversions". *Polym. React. Eng.* **1994**, *2*, 87-162.
- (31) Vivaldo-Lima, E.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E.; Penlidis, A. "Kinetic Model-Based Experimental Design of the Polymerization Conditions in Suspension Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene". *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2081-2094.
- (32) Vivaldo-Lima, E.; García-Pérez, R.; Celedón-Briones, O. J. "Modeling of the Free-Radical Copolymerization Kinetics with Crosslinking of Methyl Methacrylate / Ethylene Glycol Dimethacrylate Up to High Conversions and Considering Thermal Effects". *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2003**, *47(1)*, 22-33.
- (33) Tobita, H.; Hamielec, A. E. "Crosslinking Kinetics in Free-Radical Copolymerization. In Polymer Reaction Engineering", Reichert, K.-H., Geiseler, W., Eds., VCH Publishers: New York. 1989, 43-83.
- (34) Tobita, H.; Hamielec A. E. "A Kinetic Model for Network Formation in Free Radical Polymerization". *Macromolecules* **1989**, *22*, 3098-3105.
- (35) Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E. "Auto-Acceleration Effect in Free Radical Polymerization. A Comparison of the CCS and MH Models". *Polym. React. Eng.* **1994**, *2*, 17-85.
- (36) Zhu, S.; Hamielec, A. E. "Chain-Length-Dependent Termination for Free Radical Polymerization". *Macromolecules* **1989**, *22*, 3093-3098.
- (37) Hamielec, A. E.; MacGregor, J. F. "Modelling Copolymerization-Control of Chain Microstructure, Long Chain Branching, Crosslinking and Molecular Weight Distributions". In *Polymer Reaction Engineering*, Reichert, K.-H., Geiseler, W., Eds., Hanser Publishers: New York, **1983**, 21.
- (38) Quintero-Ortega, I. A. Desarrollo de un Modelo Cinético Preliminar para la Polimerización de Metacrilato de Metilo en CO₂ a Condiciones Supercríticas. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 2001.
- (39) Nilsson, H.; Silvegren, C.; Törnell, B. "Swelling of PVC latex particles by VCM". *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 737.

- (40) Beuermann, S. "Individual Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization in Bulk and in Solution of CO₂." In Polymer Reaction Engineering IV, *Engineering Foundation Conference* **2000**, March 19-24. Palm Coast, Florida.
- (41) Beuermann, S.; Buback, M.; Isemer, C.; Lacík, I.; Wahl, A. "Pressure and Temperature Dependence of the Propagation Rate Coefficient of Free-Radical Styrene Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide". *Macromolecules* **2002**, *35*, 3866-3869.
- (42) Ely, J. F. CO2PAC: A Computer Program to Calculate Physical Properties of Pure CO₂. National Bureau of Standards: Boulder, CO, 1986.

CAPÍTULO 6

Conclusiones y Recomendaciones

Del análisis de resultados de los capítulos anteriores se puede ver que se tiene un modelo que predice de manera satisfactoria el comportamiento, tanto de la homopolimerización de monómeros vinílicos como de la copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

Recordando los objetivos específicos que se plantearon, se puede concluir lo siguiente.

1. “Desarrollar un modelo matemático para la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en condiciones supercríticas, con un modelo simple de equilibrio de fases.” Se desarrolló un modelo cinético detallado para la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en dióxido de carbono en condiciones supercríticas, y fue aplicado a la copolimerización de etilvinilbenceno/divinilbenceno. El modelo reprodujo las tendencias esperadas, y se encontró que el efecto de la presión es particularmente importante al anticipar la aparición del punto de gelación en casi dos horas al disminuir la presión cerca del punto crítico. Los resultados de este capítulo se publicaron en la revista *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Quintero-Ortega et al. 2005, 44, 2823-2844) y ya ha sido citado.
2. “Probar el modelo matemático para la copolimerización, en un caso simplificado en el cual la coplimerización es homogénea y sin entrecruzamiento.” Se estudiaron la homopolimerización homogénea de FOA y la copolimerización de TFE y VAc (considerada homogénea) en dióxido de carbono en condiciones supercríticas. La principal limitación al modelar la polimerización homogénea de fluoromonómeros en CO₂ supercrítico es la falta de mediciones experimentales confiables de las constantes cinéticas. El comportamiento cualitativo del sistema está bien descrito, aún cuando los parámetros usados fueron solo aproximados al sistema actual. La concordancia entre los perfiles que se predijeron con el modelo y los limitados datos experimentales

disponibles, fue aceptable. Cabe mencionar que el único proceso convencional de polimerización en $scCO_2$ que opera hasta la fecha, es para producir este tipo de fluoropolímeros (Proceso de Dupont)

3. “Realizar un modelo matemático para la homopolimerización en dispersión de monómero vinílicos en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.” En este caso, se realizó además del modelo, una estimación de parámetros, a partir de los datos disponibles en la literatura para la homopolimerización en dispersión de metacrilato de metilo y estireno, obteniéndose una buena concordancia con los datos experimentales.
4. “Comparar el modelo propuesto con otros modelos disponibles en la literatura.” Aunque el desempeño general de los modelos, medido en términos de las predicciones de la rapidez de polimerización y evolución de pesos moleculares, se puede considerar aceptables, es claro que existen diferencias importantes.

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis, se detectaron varias áreas de oportunidad u opciones de mejora que pueden ser abordadas en futuros proyectos de investigación. A continuación se dictan algunas de las posibles líneas de investigación.

- 1.-Captar con mayor precisión el efecto que tiene el tensoactivo o estabilizador de dispersión en la cinética de polimerización, lo cual significa el desarrollar mejores modelos para el reparto de componentes entre las fases.
- 2.-Estudiar experimentalmente la copolimerización con entrecruzamiento para determinar si las predicciones obtenidas con nuestro modelo son correctas.
- 3.- Llevar a cabo otro tipo de polimerizaciones o reacciones orgánicas en este medio de reacción.
- 4.- Abordar el problema del cálculo de distribución de tamaños de partícula (DTP), la polimerización en dispersión usando dióxido de carbono supercrítico como fase continua, con miras a la posibilidad de síntesis de micro o nano partículas con la DTP más adecuada.

APÉNDICE

En este apéndice se tratará con más detalle el modelado de la polimerización en fluidos supercríticos.

1.1 Consideraciones Generales:

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

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

1.2 Modelo para la Homopolimerización de Monómeros Vinílicos en Condiciones Supercríticas. (Modelo 1, Capítulo 3)

Consideraciones:

- El proceso de polimerización se lleva a cabo en dispersión.
- El proceso está dividido en tres etapas
- El cálculo de la distribución de monómero será diferente en cada etapa¹
- La distribución entre las fases del iniciador será la misma que la del monómero
- La presencia del dióxido de carbono no afecta el mecanismo de reacción.
- Las constantes cinéticas se ven afectadas por la presión.
- Los efectos difusionales sólo están presentes en la fase dispersa

1.2.1 Descripción del Proceso de Dispersión¹.

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

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

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

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

Las propiedades morfológicas (tamaño de partícula, porosidad, etc.) de las partículas de producto se relacionan directamente con la nucleación, crecimiento y

agregación de las partículas primarias de polímero, las cuales se forman durante las etapas iniciales de la polimerización en dispersión.

1.2.2 Distribución de Monómero¹.

Uno de los aspectos más importantes en el desarrollo de un modelo matemático general para la polimerización en dispersión de monómeros vinílicos en CO₂ supercrítico, es la predicción adecuada de la distribución del monómero y solvente en las distintas fases. Para esta aplicación la fase separada rica en monómero se presentará hasta la conversión crítica de monómero, x_c , en la cual la concentración de monómero en la fase continua desaparece. La desaparición de monómero en la fase continua es seguida por una caída de presión en el reactor. En la etapa 2, la fase rica en polímero es saturada con monómero y solvente y de este modo la relación monómero a polímero permanece constante, reflejando la solubilidad de equilibrio del monómero en la fase de polímero. A continuación se presentan las ecuaciones para la distribución de monómero entre las fases, en las tres distintas etapas.

Etapla 1: $0 < x < x_s$. En la primera etapa, la distribución de masa de monómero en la fase rica en monómero, M_1 , y en la fase rica en polímero, M_2 , será dada por las siguientes ecuaciones:

$$G_{m_1} = G_{m_0} (1 - x)$$

$$G_{m_2} = 0$$

Etapla 2: $x_s < x < x_c$. En la segunda etapa, la distribución de monómero en las fases 1 y 2 estará dada por las siguientes ecuaciones

$$G_{m_1} = G_{m_0} \left(1 - x - \frac{x}{x_c(1+K)} + \frac{x}{1+K} \right)$$

$$G_{m_2} = G_{m_0} [x] \left(\frac{1}{1+K} - 1 \right)$$

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

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

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

Etapla 3: $x_c < x < 1$. En la tercera etapa, la polimerización toma lugar solo en la fase de polímero bajo condiciones de inanición de monómero. En consecuencia, la distribución de monómero toma la siguiente forma:

$$G_{m_1} = 0$$

$$G_{m_2} = G_{m_0}(1-x)$$

Se considera que la relación de iniciador y concentración total de monómero es la misma para ambas fases.

$$[I]_1 = \frac{[I]}{\frac{[M]_2}{[M]_1} + 1}$$

$$[I]_2 = [I] - [I]_1$$

1.2.3 Implementación y Solución del Problema.

El modelo consta de una serie de trece ecuaciones diferenciales (Tabla 3.3 del Capítulo 3) y veintiséis ecuaciones algebraicas que cuentan para la distribución de componentes (Ecs. 1 a 8 del Capítulo 3) y efectos difusionales (Tabla 3.4 del Capítulo 3). El modelo fue implementado en el lenguaje de programación Fortran. Se usó la subrutina LSODE para integrar las ecuaciones diferenciales. Se escogió dentro de LSODE, el método de Adams Moulton. Para estimar algunos parámetros como x_s y A_2 , se hizo uso de una técnica de regresión no lineal multivariable, la cual utiliza el método de Marquardt para minimizar la suma de cuadrados de error.

La técnica de regresión es llamada el “método de error en variables”, el cual toma en cuenta la varianza experimental de cada respuesta en el algoritmo de minimización de la suma de cuadrados de error. Las respuestas experimentales utilizadas fueron conversión y M_w . Con

esta modificación se pueden estimar ciertos parámetros (x_s y A_2). Esto se logró utilizando la subrutina UWHAUSS.

A pesar de que el modelo para la partición de especies es muy simple, comparado con los modelos que se presentan en el capítulo 3, esta partición puede ser usada en el caso de la copolimerización (a diferencia de los modelos 3 y 4 del capítulo 3) ya que la ecuación de Sánchez-Lacombe no puede usarse más que para homopolímero lineales.

1.2.4 Método de Error en Variables

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

En este anexo se describe la técnica de ajuste de parámetros utilizada. Básicamente se utilizó el método de Marquardt² para el ajuste, por mínimos cuadrados, de funciones no lineales.

El modelo puede escribirse de la siguiente forma:

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

donde

Y' vector de derivadas de Y

g vector de funciones

x variable independiente

Y vector de variables dependientes

b vector de parámetros

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

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

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

$$\Phi = \sum_{j=1}^n w_j \epsilon_j^T \epsilon_j = \sum_{j=1}^n w_j \phi_j \quad (3)$$

$$= \sum_{j=1}^n w_j (Y_j^* - Y_j)^T (Y_j^T - Y_j)$$

donde

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

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

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

Método de Gauss – Newton

Dado que Y es no lineal con respecto a los parámetros, el tomar la derivada de Φ con respecto a b e igualarla a cero produciría una ecuación no lineal en b difícil de resolver. Este problema fue superado por Gauss quien determinó que el ajuste de funciones no lineales por mínimos cuadrados puede lograrse utilizando una técnica iterativa que involucra una serie de aproximaciones lineales. En cada paso de la iteración se puede utilizar la teoría de mínimos cuadrados.

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

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

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

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

Método de Descenso Acelerado

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

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

donde K es un factor constante adecuado.

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

Método de Marquardt

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

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

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

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

1.3 Modelo de Copolimerización con Entrecruzamiento

Para el caso de la copolimerización con entrecruzamiento se cuenta con un modelo preliminar desarrollado por Vivaldo-Lima y colaboradores³, el cual describe el proceso a condiciones convencionales y se basa en el método de momentos, utiliza el método de las pseudos-constantes cinéticas, y modela el periodo post-gel con la teoría de Flory. Dicho modelo fue modificado para el caso de la copolimerización en dispersión de monómeros vinílicos a condiciones supercríticas, principalmente permitiendo que las reacciones se lleven a cabo en dos fases, excepto las de gelación (que se asume que ocurren sólo en la fase dispersa) y corrigiendo los parámetros cinéticos por presión.

Para la distribución de componentes se hacen las mismas consideraciones que para el modelo de homopolimerización, relatadas en la sección anterior.

1.3.1 Distribución de Componentes

La distribución de componentes se realiza de manera semi-empírica, considerándose que el iniciador se distribuye de la misma manera que el monómero. Esta no es la forma adecuada de calcular esta distribución; una forma más confiable de realizar este cálculo es mediante la adecuación de una ecuación de estado. Es decir, debe resolverse un problema de equilibrio de fases con una ecuación de estado rigurosa.

Debido a lo complicado del problema de la copolimerización se decidió usar una manera semi-empírica (ecuaciones de la sección 1.2.2 de esta apéndice, para monómero e iniciador) para calcular la distribución de componentes, obteniéndose los gramos de monómero total en cada fase y considerando que se conserva la misma fracción de monómero que al inicio de la polimerización.

En este caso se hace la suposición de que el monómero divinílico tiene la misma distribución en las dos fases, es decir que se tendrá la misma fracción en cada fase pero diferentes cantidades, si lo consideramos en gramos.

$$f_{2,1} = f_{2,2}$$

1.3.2 Solución del Problema

El modelo consta de quince ecuaciones diferenciales ordinarias (Ecs. 1 a 6, 20 y 34 del capítulo 5), seis ecuaciones algebraicas no lineales (Ecs. 26 a 28 del Capítulo 5) y varias ecuaciones algebraicas explícitas para los momentos de la población de polímero vivo. Fue implementado en el lenguaje de programación Fortran. Se usó la subrutina LSODE para integrar las ecuaciones diferenciales. Se escogió dentro de LSODE, el método de Adams Moulton, con un tamaño de paso muy pequeño, ya que el método GEAR ocasionó problemas numéricos desde el inicio de la integración. Se usó una subrutina estándar para resolver el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, para calcular la fracción de radicales poliméricos, para cada fase, en cada paso de solución de las ecuaciones diferenciales.

El criterio para definir el punto de gelación fue el tiempo en que la longitud de cadena alcanza un valor de 10^{10} . Este valor es lo suficientemente grande como para garantizar que prácticamente se ha alcanzado el punto de gelación, y lo suficientemente pequeño como para permitir que continúen los cálculos numéricos de integración de las ODEs.

1.4 Modelo para la Homopolimerización y Copolimerización Lineal de Monómeros Fluorados

Tanto el caso de la homopolimerización como la copolimerización de monómeros fluorados se trataron como casos límite del modelo para la copolimerización con entrecruzamiento.

Para el caso de la homopolimerización, sólo se consideró un monómero y no se consideraron reacciones de entrecruzamiento.

Para el caso de la copolimerización no se consideraron la reacción de entrecruzamiento.

Esto se logró haciendo cero los parámetros necesarios, como es el caso de la constante cinética de propagación a través de dobles enlaces colgantes, que es la reacción responsable del entrecruzamiento, y las concentraciones iniciales necesarias.

El método de solución es el mismo del modelo de copolimerización.

Referencias

1. Kiparissides, C.; Pagalos, N.; Chatzidoukas, C.; Mantelis, C. “*Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Fluids*”, International Conference of High-Pressure Chemical Engineering **1999**, Karlsruhe, Germany, March 3-5.
2. Constantinides, A. Applied Numerical Methods with Personal Computers, McGraw Hill, **1987**.
3. Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; and Wood, P. E. “*Batch Reactor Modeling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene up to High Conversions*” Polym. React. Eng. **1994**, 1&2, 87.