



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estimación de cocientes de reactividad  
en sistemas de polimerización por radicales libres  
utilizando el método integro-diferencial”

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A :

**JULIO CESAR VELASCO MARTÍNEZ**



México D.F.

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Martín Guillermo Hernández Luna

Vocal: Carlos Guzmán de las Casas

Secretario: Francisco López Serrano Ramos

1er. Suplente: Maria Cristina Torres Lomeli

2do. Suplente: Eduardo Vivaldo Lima

***Sitio donde se desarrollo el tema:***

Sala de Estudios, 1er. Piso, Conjunto E, Facultad de Química.

Nombre y firma del asesor: Francisco López Serrano Ramos

---

Nombre y firma del sustentante: Julio Cesar Velasco Martínez

---

## **Agradecimientos:**

*A mis padres,  
porque sin su gran apoyo y guía nada de esto hubiera sido posible.*

*A mis hermanos,  
deseando que esto les sirva de un buen ejemplo para motivarlos a alcanzar sus metas.*

*Al Dr. Francisco López-Serrano,  
por su paciencia, apoyo y enseñanzas durante la elaboración de este y otros trabajos.*

*A Lili,  
quien estuvo conmigo en todo este camino de realización de la tesis apoyándome e  
incluso corrigiéndome cuando fue necesario, por su valiosa compañía y por darme  
motivación con su ejemplo.*

*A mis amigos Ana Laura, Angélica, Silvia, Lety, Jacobo, Moi, Carlos Horta, Marco, Turcio,  
a mis cuates de la prepa y compañeros conocidos durante la carrera que compartieron  
este reto y de quienes aprendí muchas cosas a través de estos años. Debo mencionar en  
especial a Ana Laura que compartió a mi lado más de medio camino ¡Gracias!*

*A la profesora María de los Ángeles Vargas,  
de quien aprendí mucho bajo su tutela trabajando en el servicio social.*

*Didici in mathematicis ingenio,  
in natura experimentis, in legibus  
divinis humanisque auctoritate,  
in historia testimoniis nitendum esse.*

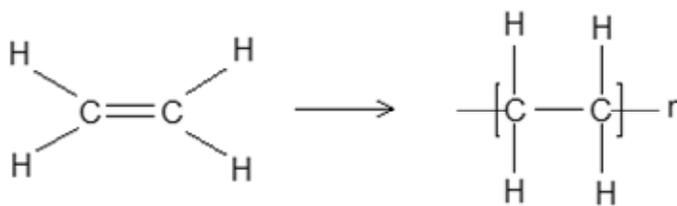
## Índice:

I.	INTRODUCCIÓN .....	6
II.	ANTECEDENTES.....	17
II.1	Polimerización por radicales libres.....	18
II.2	Copolimerización por radicales libres.....	23
II.3	Cinética de copolimerización por radicales libres.....	25
II.4	Determinación de los cocientes de reactividad.....	31
II.5	Polimerización por pulsación laser.....	36
III.	METODOLOGÍA: MÉTODO INTEGRO DIFERENCIAL APLICADO A SISTEMAS DE COPOLIMERIZACIÓN.....	40
III.1	Problema a resolver.....	41
III.2	Suavizado de datos.....	44
III.3	Resolución del modelo de Mayo-Lewis.....	50
IV.	RESULTADOS.....	53
IV.1	Copolimerización de STY/MMA.....	54
IV.2	Copolimerización de DA/DMA.....	71
IV.3	Copolimerización de DA/MMA.....	75
IV.4	Copolimerización de MA/DMA.....	79
IV.5	Copolimerización de MA/MMA.....	83
V.	CONCLUSIONES.....	87
V.1	Copolimerización de STY/MMA.....	87
V.2	Copolimerización de DA/DMA, DA/MMA, MA/DMA y MA/MMA.....	93
VI.	TRABAJO FUTURO.....	97
	ANEXOS.....	98
	A. Tabla de nomenclaturas	
	B. Gráficas de dispersión	
	BIBLIOGRAFÍA.....	114



## I. INTRODUCCIÓN

La polimerización por radicales libres es uno de los procesos más importantes en la producción de polímeros a nivel mundial, alrededor del 50% de la producción de polímeros se realiza a través de este proceso [Report of the working group on chemical and petrochemicals 11<sup>th</sup>]. El procedimiento es usado en su mayoría para la obtención de polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, moléculas de menor tamaño que contienen dobles enlaces carbono-carbono (ver figura 1).



**Figura 1:** molécula de etileno y ejemplo de monómero vinílico.

A través de este proceso se sintetiza prácticamente toda la producción de polietileno de baja densidad (LDPE), poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA). La demanda estimada y el consumo de estos y otros polímeros "de consumo masivo " puede observarse en la tabla 1. Podemos observar en que en varios casos la tasa de crecimiento proyectada es menor que la obtenida al final, esto indica que el consumo estimado para este año de esos materiales fue superado. Sin embargo, la tasa de crecimiento total proyectada es menor a la obtenida debido a que esta tasa supera la capacidad de producción de polímeros a nivel mundial [Report of the working group on chemicals and petrochemicals 11<sup>th</sup>]. Aun así es claro que la tasa de crecimiento de



estos materiales es muy alta debido a que son materiales cada vez más demandados.

**Tabla 1:** Comportamiento de la demanda de polímeros de consumo masivo en kilo toneladas. Report of the working group on chemicals and petrochemicals 11<sup>th</sup>

Polímero	Demanda proyectada 2006-2007	Tasa anual de crecimiento Proyectada	Capacidad estimada	Consumo 2006-2007	Tasa de crecimiento
LDPE	226	2	200	234	2.7
LLD /HDPE	2325	12	1870	1755	6.9
PP	2371	15	1635	1712	8.9
PVC	1143	8	965	1320	10.6
PS	400	5	500	239	5.5
<b>Total</b>	<b>6465</b>	<b>12</b>	<b>5170</b>	<b>5256</b>	<b>8</b>

La polimerización por radicales libres es un caso particular de polimerización en cadena, iniciada por una molécula llamada iniciador; la cual es capaz de dividirse y dejar un par de electrones desapareados, mismos que son conocidos como radicales libres.

La naturaleza química de la molécula producida por la reacción de iniciación determina el tipo de polimerización que se efectuará, esto es, si durante su división e interacción con el monómero el iniciador produce cationes, entonces al proceso de polimerización se le conocerá como polimerización catiónica, de igual forma si el iniciador produce aniones el proceso de polimerización se le conocerá como polimerización aniónica. Cabe aclarar que la naturaleza cinética de la polimerización aniónica, catiónica y por radicales libres son muy diferentes entre si. Sin



embargo, un mismo monómero puede reaccionar a través de distintos procesos de polimerización según la reacción de iniciación que se lleve a cabo (véase tabla 2).

**Tabla 2:** Tipos de iniciación para varios monómeros. Odian 2004.

Monómero	Tipo de iniciador		
	Radical	Catión	Anión
1,1-Dialquil alqueno	-	-	+
1,3-Dieno	+	+	+
Acrilamidas y metacrilamidas	+	-	+
Acrilatos y metacrilatos	+	-	+
Acrlonitrilos y metacrlonitrilos	+	-	+
Aldehídos y cetonas	-	+	+
Alquenos halogenados	+	+	-
Etileno	+	-	+
Ésteres vinílicos	+	-	-
Estireno	-	-	+
Éteres vinílicos	+	-	-
Vinil carbazol	+	+	-
$\alpha$ -Olefinas	-	+	-

La polimerización por radicales libres es de las reacciones mejor estudiadas por la Química [Seymour y Carraher, 1981] ya que una amplia variedad de monómeros, incluso aquellos que no son homopolimerizables (la mayoría polímeros de especialidad como los son el éter fenilvinílico o el *iso*-butil vinil éter [Braun y Hu, 2006]); son capaces de reaccionar a partir de la formación de radicales libres; tal versatilidad logra que compuestos que difícilmente podían ser estudiados obtenidos por técnicas como emulsión, microemulsión o polimerizaciones catalizadas ahora, a través de la polimerización por radicales libres, se logra y facilita esta acción. Sin embargo esta misma propiedad le da la desventaja de ser relativamente sensible a impurezas en el medio dada su poca selectividad. Así mismo, el medio en que se



realizan estas reacciones y la velocidad con la que ocurren dificulta el poder controlar efectivamente el proceso y su estudio. A pesar de esto, este proceso se puede llevar a cabo a condiciones menos rigurosas de presión y temperatura que la mayoría de los procesos de polimerización, por lo que es ampliamente utilizado en la industria dado sus bajos costos de proceso.

Mucho de nuestro conocimiento acerca de la reactividad de monómeros y radicales libre en polimerización en cadena viene del estudio de copolimerización por radicales libres [Odián, 2004]. Existe una cantidad importante de monómeros que aunque no son capaces de formar homopolímeros (véase referencia a [Braun y Hu, 2006]) pueden reaccionar vía radicales libres para formar copolímeros nuevos. Dada esta amplia variedad de posibilidades; entender y poder modelar los mecanismos de reacción de este proceso nos dará la capacidad de diseñar materiales con mejor desempeño o con usos más específicos según su área de aplicación y posiblemente mejorar y hacer más eficientes los procesos de producción de los mismos.

Una amplia variedad de productos se obtienen de los polímeros generados a través de este proceso: películas, fibras, empaques, recubrimientos, bolsas, etc. Y el uso de estos materiales se ha extendido ampliamente en los últimos años por lo que resulta necesario realizar un estudio minucioso de este proceso, con la finalidad de mejorar la forma de producción de materiales poliméricos que cada vez son más demandados; siendo ese estudio el fin que persigue el presente proyecto.



Se cuenta con mucha información publicada en revistas científicas y libros acerca de muchos sistemas de polimerización que se llevan a cabo por radicales libres. De igual forma se cuenta muchos trabajos que tratan de modelar el comportamiento cinético de este proceso y sus diferentes etapas. Sin embargo, el estudio de la polimerización por radicales libres sigue siendo de gran interés para muchos científicos dedicados a los polímeros dada la demanda actual por crear materiales cada vez más específicos para una aplicación. El trabajo tradicional hecho en el modelado y simulación de procesos de copolimerización por radicales libres se ha enfocado a predecir la composición y la conversión [Olaj et al, 1987], pero es necesario comprender la reactividad química de los elementos y reacciones presentes, si queremos crear procesos que sean más seguros y más baratos.

En contraste con el creciente interés en la enorme importancia técnica de la polimerización por radicales libres, el conocimiento detallado de la cinética de polimerización esta aún incompleto [Lacík et al, 2001]. A pesar de poder encontrar en la literatura gran cantidad de valores típicos de las variables cinéticas de un proceso de polimerización por radicales libres se encuentran también muchas diferencias, a veces significativas, entre experimentos realizados a condiciones semejantes. Basta con comparar los datos reportados, por ejemplo en el *Polymer Handbook* [Braundrup et al, 1999], para observar estas diferencias. Es necesario generar modelos que sean capaces de predecir el comportamiento de forma acertada y que nos lleven a un mejor entendimiento de los fenómenos ocurridos.



Un copolímero, a diferencia de un polímero, está formado a partir de la reacción de dos o más monómeros; sin embargo, sigue siendo común que se ocupe el término polímero independientemente del número de monómeros que conformen el material en cuestión. Uno de los aspectos más importantes a determinar en un copolímero, independientemente de la forma en que éste sea sintetizado, es conocer su composición. Este problema ha sido estudiado suponiendo que la reactividad de la cadena reactiva (ya sea a través de un radical, un anión o un catión) sólo depende de la identidad de la unidad monomérica al final de la cadena y es independiente del resto de su composición [Mayo y Lewis, 1944]. Esta es la suposición principal que hace el *Modelo Último (MU)*, uno de los modelos más utilizados en el cálculo de la composición de copolímeros. Para determinar la composición del copolímero, el MU define a los *cocientes de reactividad (r)* como; el cociente de la constante de reacción de un monómero 1 ( $M_1$ ) que reacciona consigo mismo dividido por la constante de reacción de este mismo monómero que reacciona con otro ( $M_2$ ), siendo éste cociente  $r_1$ , y de igual forma, para el segundo monómero involucrado, con un cociente  $r_2$ . La tendencia de dos monómeros a copolimerizar de una u otra forma, está dada por valores de  $r$  a partir de cero y no considerablemente lejanos a uno. Para valores mayores a la unidad,  $r$  indica mayor preferencia de  $M_1$  a reaccionar con monómeros iguales a él formando copolímeros con grandes segmentos de uniones  $M_1-M_1$ ; y valores por debajo de la unidad indican que éste reaccionara mayormente con el otro monómero formando copolímeros con grandes segmentos de uniones  $M_1-M_2$ . La formación de segmentos amplios de uno u otro de uniones determinará finalmente las características fisicoquímicas del copolímero, por lo tanto, el cálculo del correcto valor de  $r$  nos puede enfocar a un mejor



conocimiento de las propiedades de copolímeros y su uso en la vida común.

Otra variable cinética importante a determinar en un sistema de copolimerización es la constante global de propagación ( $K_p$ ) dado que ésta variable nos da una idea global de cómo se lleva a cabo la reacción entre los dos monómeros. Sin embargo, el MU no ha sido capaz de predecir de forma adecuada la constante de propagación global o la secuencia de triadas [López-Serrano et al, 2007] para algunos sistemas de reacción. Para esto se han propuesto varios modelos más para los casos que no pueden ser descritos adecuadamente por el MU. Entre estos los más utilizados son el *Modelo Penúltimo (MP)* [Merz et al, 1946] que toma en cuenta el efecto que tienen la penúltima unidad monomérica de la cadena reactiva (lo cual queda expresado con dos parámetros más que el MU,  $r_{11}$ ,  $r_{12}$ ,  $r_{22}$  y  $r_{21}$ ) y el modelo propuesto por Harwood comúnmente conocido como *Modelo Bootstrap (MB)* [Harwood, 1987] que considera la concentración de monómero en el sitio de reacción y del medio global de la misma. En el caso de sistemas de polimerización (en los cuales solo hay un tipo de monómero involucrado en la reacción a diferencia de los sistemas de copolimerización en los cuales hay dos o más) la constante de reacción nos da información sobre la tendencia de este monómero a reaccionar consigo mismo. Esta constante se le conoce como la constante global de homopolimerización ( $K$ ) y son valores que se pueden ser utilizados en sistemas de copolimerización que involucren este mismo monómero para conocer la forma en que la reacción de este monómero consigo mismo afecta la reacción con otro monómero diferente. Además, el conocimiento de las constantes de homopolimerización nos puede llevar



a al mejor entendimiento y control de los procesos de polimerización por el cual se obtienen la mayoría de los materiales poliméricos producidos actualmente con lo cual se pueden crear procesos más eficientes en términos energéticos y de costos. Los valores de  $K$  han sido reportados como valores constantes para muchos monómeros y existe una gran diferencia entre estos datos aun generados por experimentos a valores semejantes.

Recientemente, López-Serrano y colaboradores [López-Serrano et al, 2004] han propuesto un método de evaluación de modelos de copolimerización utilizando un *método integro-diferencial*. La metodología propuesta está dirigida al problema de modelar sistemas en los cuales se tenga información de la composición del copolímero y de la constante de propagación global de propagación contra la alimentación inicial de uno de los monómeros. Este método pretende aprovechar la robustez del método integral y la capacidad de discriminación del método diferencial entre otras bondades de ambos métodos.



En este trabajo se ocupa el método integro-diferencial como una herramienta para la estimación de  $r$  y  $K$  en varios sistemas de copolimerización con el objeto de estudiar el uso de este método como una alternativa viable a la estimación adecuada de estas variables y que nos permitan obtener información útil acerca de la cinética de copolimerización de radicales libres.

Los sistemas de copolimerización analizados en este trabajo son casos típicos de copolimerización por radicales libres que han sido ampliamente estudiados y de los cuales se cuenta con información confiable obtenida a partir de trabajos experimentales reportados en la literatura. Los sistemas de copolimerización estudiados son:

- 1) Estireno/Metil metacrilato (**STY/MMA**) a cinco diferentes temperaturas (17°C, 27°C, 37°C, 47°C y 57°C) determinadas por experimentos de pulsación laser (**PL**) analizando la distribución de peso molecular del copolímero a través de cromatografía de exclusión de tamaño (**SEC**) utilizando un viscosímetro diferencial (**DV**) y dos distintos tipos de detectores: por escaneo de luz laser de ángulo bajo (**LALLS**) y un detector diferencial de índice refractivo (**DRI**).
- 2) Dodecil acrilato/Dodecil metacrilato (**DA/DMA**)
- 3) Dodecil acrilato/Metil metacrilato (**DA/MMA**)
- 4) Metil acrilato/Dodecil metacrilato (**MA/DMA**)



### 5) Metil acrilato/Metil metacrilato (**MA/MMA**)

La copolimerización de estos cuatro últimos casos se llevo acabo a 22°C por experimentos de **PL-SEC** con un detector no especificado. Los detalles de la parte experimental de estos casos puede leerse en los artículos de los cuales se obtuvieron [*Fukuda et al, 1985*] [*Coote et al 1997*] [*Müller, 2005*].



---

### Objetivos

- Validar o rechazar el modelo general de Mayo-Lewis (MGML) de copolimerización para la estimación de los valores de  $r$  y  $K$ .
- Analizar las posibles diferencias de los resultados obtenidos por dos ajustes distintos de los datos experimentales de copolimerización de STY-MMA. La diferencia en estos ajustes es el error contenido en ellos. El método integro-diferencial utiliza estos ajustes para la estimación de resultados, por lo tanto se pretende analizar como afecta el error contenido en estos ajustes a los resultados finales obtenidos.
- Analizar las posibles diferencias de los resultados obtenidos por datos medidos con tres distintos tipos de detectores: viscosímetro diferencial ( $VD$ ), barrido en línea de luz laser de bajo ángulo (LALLS) y con un detector de índice refractivo (DRI) con los cuales se determino la distribución del peso molecular del copolímero. Se pretende analizar si es posible discriminar el uso de alguno de estos detectores a partir de los resultados obtenidos en este trabajo haciendo una comparación del error contenido en estos datos.
- Analizar también a través del método integro-diferencial la cinética de copolimerización de varios sistemas de acrilatos.



---

### Hipótesis

El sistema STY-MMA ha sido analizado anteriormente utilizando el método integro-diferencial por [López-Serrano *et al*, 2007]. En este trabajo se espera que el comportamiento del sistema utilizando datos de una fuente en la literatura distinta al trabajo previo sea semejante comprobando así la robustez de la metodología; y se pretende ampliar este estudio con un análisis del efecto de la temperatura sobre las variables cinéticas calculadas. Posiblemente el efecto de la temperatura se observará en un cambio en el valor de  $r$  y  $K$ . Dado que la metodología es capaz de calcular la trayectoria de estos valores con el cambio de la composición se espera que estas tendencias comprueben un comportamiento no constante a diferencia de como lo reportan muchos autores, y que no cambien notablemente en su comportamiento respecto a la temperatura independientemente del aumento en sus valor. Se espera también que los resultados del análisis de estos datos sean semejantes entre los datos obtenidos por tres distintos métodos de determinación experimental de la distribución del peso molecular del copolímero: LALLS, DRI y DV; y que estos resultados sean un factor para discriminar el uso de uno u otro detector. De igual forma se espera que el método sea capaz de validar los modelos de copolimerización propuestos anteriormente para los sistemas de acrilatos analizados y nos dé más información sobre estos sistemas como las tendencias de  $r$  y  $K$  respecto a la composición del sistema que no han sido reportadas anteriormente.



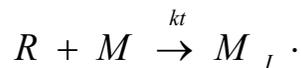
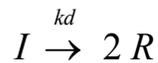
## II. ANTECEDENTES

En este capítulo se explican las características generales de un proceso de polimerización por radicales libres, así como sus diversas etapas y mecanismos de reacción. De igual forma se presenta el proceso de copolimerización por radicales libres y se deducen las ecuaciones representativas de la cinética de este proceso. Se presenta también un breve enfoque a la definición de cocientes de reactividad y el comportamiento típico de éstos en un proceso de copolimerización por radicales libres para diferentes valores  $r$  además de los métodos más comunes de calculo para esta variable. Finalmente se da una breve explicación de la técnica de polimerización de radicales libre por pulsación laser como principal fuente experimental para la obtención de resultados confiables en sistemas de copolimerización por radicales libres.

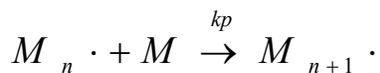
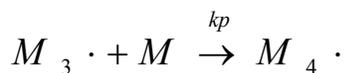
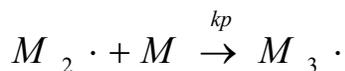
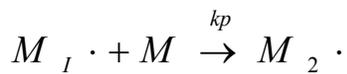


## II.1 Polimerización por radicales libres

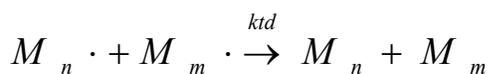
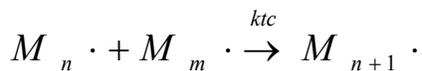
La polimerización por radicales libres es un proceso que se lleva a cabo por la reacción entre dos monómeros a causa de la producción previa de radicales libre. El proceso general consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Los componentes principales para este proceso son monómeros, ya sean uno o varios de distinta naturaleza química, y una sustancia o una forma de iniciación que promueva la formación de radicales libres. Algunas veces se ocupan agentes de transferencia para controlar la longitud de cadena. La evolución general de un proceso de polimerización por radicales libres se observa a continuación:



1) Iniciación



2) Propagación



3) Terminación

$I$  es el iniciador,  $R$  es un radical,  $M$  es cualquier monómero y  $M \cdot$  es el radical del mismo monómero;  $k_d$  es la constante de disociación catalítica,  $k_t$  la constante de iniciación,  $k_p$  es la constante de propagación



global,  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  son las constantes de terminación por unión y desproporción respectivamente.

### II.1.1 Iniciación

En la etapa de iniciación se lleva a cabo una reacción en la que una molécula se divide ya sea a causa de una fuente de energía externa, o por la reacción con otra molécula; y forma generalmente dos radicales libres, cada uno con un electrón desapareado. El radical libre formado reacciona rápidamente con el monómero abriendo la unión  $\pi$  de un doble enlace tomando un electrón de la estructura de la cadena y haciendo que ésta se quede con un electrón desapareado que se asocia al carbono que no está unido al fragmento del iniciador [Odian 2004]. Esto nos lleva a que en la estructura del monómero que reaccionó con el iniciador se encuentre un electrón desapareado capaz de reaccionar con otro monómero para permitir continuar el proceso.

La reacción por la cual un iniciador libera algún tipo de radical puede ser iniciada de diversas maneras dependiendo de la naturaleza química de estas sustancias [Odian 2004]. La disociación de la molécula por efecto de altas temperaturas es una forma muy común de iniciar esta reacción; la rapidez de producción de radicales por éste procesos está dado por la siguiente expresión:

$$R_d = 2 f K_{td} [I] \quad (1)$$

Donde  $f$  es la eficiencia del iniciador e  $[I]$  es la concentración inicial de iniciador y  $K_{td}$  es la constante de disociación catalítica. La eficiencia del iniciador está definida como la fracción de los radicales formados que inician una cadena de polimerización. La reacción de iniciación también



puede darse por efectos de alguna fuente de radiación como luz ultravioleta o lámparas de cátodo hueco. También se ha estudiado la posibilidad de iniciar la polimerización por una reacción electrolítica [Olaj et al, 1987] [Otero y Mugarz, 1987].

### **II.1.2 Propagación**

Una vez generado uno o más radicales libres reaccionarán abriendo la unión  $\pi$  en los dobles enlaces de monómeros insaturados y generando nuevos radicales dentro de la cadena del monómero, el cual es capaz de unirse a otro monómero a través de este radical propiciando un crecimiento acelerado del tamaño de la cadena y una disminución constante en la concentración inicial de dicho monómero [Matyjaszewski, 1998].

A diferencia de una polimerización por pasos los monómeros solo reaccionan con otras especies a través del radical formado, dos monómeros no pueden reaccionar entre sí si no es a través de un radical, de igual forma un monómero no puede reaccionar con una especie de mayor tamaño si esta no contiene un radical libre capturado en pasos anteriores. Entonces, el polímero crece por la adición sucesiva de monómeros. Esta etapa de la reacción de polimerización esta gobernada por varios efectos:

1. Efectos polares: Los radicales libres reaccionan rápidamente con monómeros electrofílicos y esto puede tener un efecto muy importante en reacciones radicales [Matyjaszewski, 1998].



2. Efectos estéricos: Se ha observado que los típicos arreglos de cabeza-cola o cabeza-cabeza de reacciones de propagación difícilmente ocurren en reacciones con radicales, esto demuestra la importancia del efecto estérico en éstas reacciones [Moad y Solomon, 1995].
3. Efectos de estabilidad: Estos efectos cobran importancia cuando es posible la deslocalización de un electrón desapareando la molécula reactiva o en el producto. Si la molécula con el radical reactivo tiene un electro altamente deslocalizable, entonces tendrá cierta estabilidad relativa y el radical será poco reactivo [Matyjaszewski, 1998]. Si por el contrario, la molécula con el radical reactivo no contienen electrones deslocalizables entonces será una molécula muy reactiva.
4. Efectos térmicos: Estos efectos se dan como resultados de la diferencia de energías relativas entre reactivos y productos, y determinan varios aspectos importantes de la cualquier reacción química. Para las reacciones de propagación por radicales libres existe una relación aproximadamente lineal entre la energía de activación  $E_{act}$  y la entalpia de reacción  $\Delta H_r$  conocida como la relación Bell-Evans-Polanyi [Evans y Polanyi, 1936] [Bell, 1936]:

$$E_{act} = \rho \Delta H_r + C \quad (2)$$

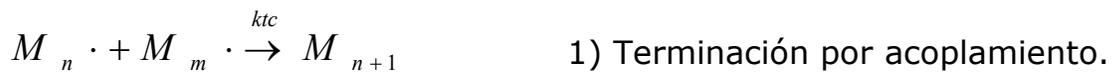
Donde  $\rho$  y  $C$  son constantes.

### II.1.3 Terminación

Una vez que el proceso de propagación se ha llevado hacia grandes porcentajes de conversión de monómeros a polímeros, los radicales

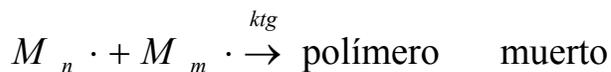


formados al inicio del proceso se encuentran contenidos en cadenas de mayor tamaño y la cantidad de monómero con el que pueden reaccionar es ahora limitada; estos radicales pueden reaccionar ahora con mayor probabilidad con otro radical en otra cadena para unirlos o cerrarlas. En general se tienen dos procesos por los cuales se pueden anular un radical libre: por unión o por desproporción según el siguiente esquema.



En donde  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  son las constantes de terminación por unión y desproporción respectivamente.

En general se puede expresar como:



En donde  $k_{tg}$  es la constante de terminación global.

En el cual no se especifica el modo de terminación de la polimerización y

$$k_{tg} = ak_{tc} + (1 - a)k_{td} \quad (3)$$

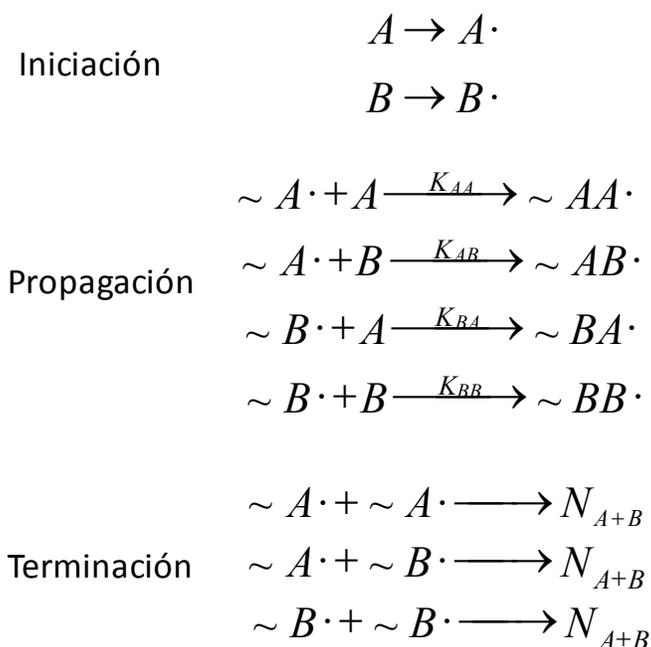
Donde  $(1 - a)$  es la fracción de partículas perdidas por unión y desproporción respectivamente [Odián 2004].



## II.2 Copolimerización por radicales libres

Se le llama copolimerización al proceso por el cual dos o más monómeros distintos se unen para formar un polímero de mayor peso molecular y que comparte características físicas y químicas de ambos compuestos según su proporción.

En la copolimerización por radicales libres, dos monómeros distintos se unen a través de su reacción con un radical de algún tipo. El proceso general se muestra en la figura 2.



**Figura 2:** Proceso típico de copolimerización entre monómeros A y B.

$A\cdot$  es el radical del monómero A,  $B\cdot$  es el radical del monómero B.



Dependiendo de la distribución de ambos monómeros en el polímero final podemos dividir a los tipos de polímeros formados según se muestra en la figura 3.

• Polímeros aleatorios	~ABAABBABAAABABB~
• Polímeros alternados	~ABABABABABABABA~
• Polímeros en bloque	~AAAABBBBBBBBAAAA~
• Polímeros ramificados	~ABAABBABAAABABB~              ABBA   ABBA

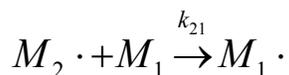
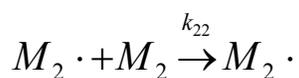
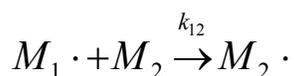
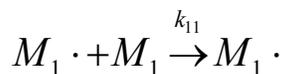
**Figura 3:** Tipos de copolímeros según la distribución de monómeros A y B.

El tipo de distribución que tenga el polímero final determinara sobre todo sus características físicas como dureza, elasticidad y porosidad [Krzysztof, 1998].

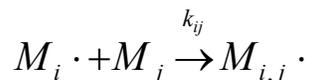


### II.3 Cinética de copolimerización por radicales libres

En general se pueden plantear las ecuaciones que representen la cinética de la copolimerización por radicales libres de la siguiente manera:



En general

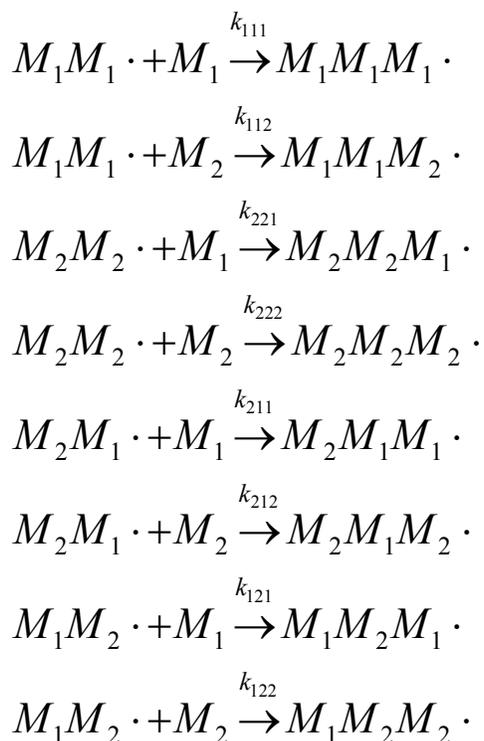


Note que se hace la suposición de que las constantes de reacción dependen sólo de la naturaleza del grupo terminal [Mayo y Lewis, 1946].

Si se toma en cuenta únicamente la naturaleza del grupo terminal tendríamos el caso anteriormente expuesto con solo 4 constante:  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{21}$ .

Este modelo se le conoce como modelo último o modelo terminal.

Si tomamos en cuenta la contribución de la naturaleza del penúltimo grupo tendríamos lo siguiente:



Este modelo se le conoce como modelo penúltimo (*MP*) y tiene 8 constantes:  $k_{111}$ ,  $k_{112}$ ,  $k_{121}$ ,  $k_{122}$ ,  $k_{211}$ ,  $k_{212}$ ,  $k_{221}$  y  $k_{222}$  todas son constantes de reacción para cada reacción posible en este modelo.

Se ha demostrado en forma experimental que ambos modelos describen apropiadamente el comportamiento cinético de una copolimerización por radicales libres [Odia, 2004].

Si planteamos las ecuaciones de desaparición de monómeros para el modelo último tendremos lo siguiente:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (4)$$



$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2 \cdot][M_2] + k_{12}[M_1 \cdot][M_2] \quad (5)$$

Para resolver este sistema se puede suponer que la concentración de radicales libres en la mezcla reaccionante  $[M_1 \cdot]$  y  $[M_2 \cdot]$  se mantiene constante respecto al tiempo, esto es suponer pseudoestado estacionario en la concentración de radicales libres.

$$-\frac{d[M_1 \cdot]}{dt} = -\frac{d[M_2 \cdot]}{dt} = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] = 0 \quad (6)$$

Podemos reescribir esta ecuación colocando a  $k_{12}$  y  $k_{21}$  en cada lado:

$$k_{12}[M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (7)$$

Despejamos  $M_1/M_2$ :

$$\frac{[M_1 \cdot]}{[M_2 \cdot]} = \frac{k_{21}[M_1]}{k_{12}[M_2]} \quad (8)$$

Ahora, si tomamos las ecuaciones originales 4 y 5 y planteamos la desaparición de un monómero respecto a otro tenemos lo siguiente:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1] \frac{[M_1 \cdot]}{[M_2 \cdot]} + k_{21}[M_1]}{k_{22}[M_2] + k_{12}[M_2] \frac{[M_1 \cdot]}{[M_2 \cdot]}} \quad (9)$$



Con la suposición anteriormente hecha del pseudoestado estacionario podemos definir a  $r_1$  y  $r_2$  como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{(10)(11)}$$

$r_1$  y  $r_2$  son los coeficientes de reactividad y éstos nos determinan la forma en que reaccionan los monómeros respecto al otro, en otras palabras, cual de los dos es más reactivo y se encuentra presente en mayor forma en el polímero final. La tendencia de dos monómeros a copolimerizar está dada por valores de  $r$  entre cero e infinito. Un valor de  $r_1$  mayor a la unidad significa que  $[M_1 \cdot]$  preferirá reaccionar añadiendo  $[M_1]$  en lugar de  $[M_2]$ . Mientras que un valor menor a la unidad significa que reaccionará añadiendo preferentemente  $[M_2]$ . Un valor igual a cero significa que el monómero no reacciona consigo mismo en un proceso de homopolimerización durante la reacción.

En el caso del MP los coeficientes de reactividad se definen de la siguiente forma:

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}} \quad r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}} \quad \text{(12), (13)}$$
$$r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}} \quad r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}} \quad \text{(14), (15)}$$

Si dividimos el numerador y denominador de la ecuación 9 entre  $k_{21}[M_2] \cdot [M_1]$



Y utilizando las definiciones de  $r_1$  y  $r_2$  tenemos:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (16)$$

Esta ecuación se le conoce como la ecuación de copolimerización o la ecuación de composición de copolímero [Odián 1991].

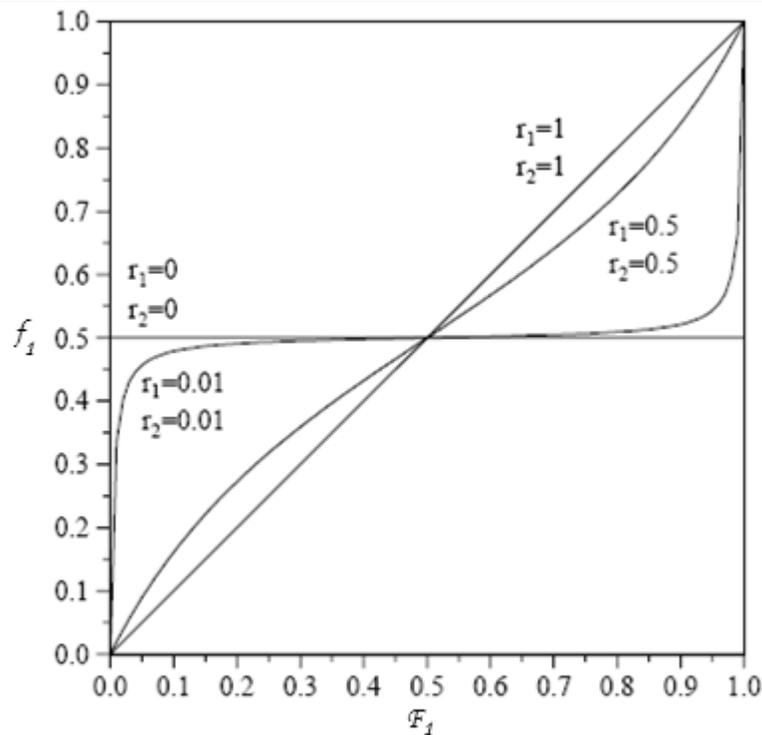
Existen formas alternativas a estas ecuaciones que nos pueden dar datos interesantes sobre el comportamiento del fenómeno. Si definimos a  $f_1$  y  $f_2$  como las fracciones mol de  $[M_1]$  y  $[M_2]$  en la alimentación y  $F_1$  y  $F_2$  como las fracciones mol de  $[M_1]$  y  $[M_2]$  en el copolímero podemos escribir la ecuación 16 como:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_2] + [M_1]} \quad (17)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_2] + d[M_1]} \quad (18)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (19)$$

En base a esta ecuación y a los coeficientes de reactividad se pueden esperar comportamientos típicos para cada tipo de polímeros; Esto lo podemos observar en la figura 4.



**Figura 4:** Comportamiento típico para un proceso de copolimerización por radicales libres a distintos valores de  $r_1$  y  $r_2$  [Odián, 1991].

En el punto en el cual la línea continua atraviesa la línea de 45° se encuentra el azeótropo de la copolimerización (ver figura 4). En el azeótropo el copolímero tiene exactamente la misma composición que la alimentación del monómero por consiguiente:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (20)$$

y no hay deriva de composición dado que el monómero es incorporado a las cadenas del copolímero en la misma proporción que la composición de la alimentación.



## II.4 Determinación de los cocientes de reactividad

Existen dos tipos de métodos de cálculo de los coeficientes de reactividad: Lineales y no lineales. Entre lo métodos lineales encontramos el método propuesto por Mayo-Lewis [Mayo y Lewis, 1946], Fineman-Ross [Fineman y Ross, 1950] y Kelen-Tudos [Kelen y Tudos, 1975] entre otros así como el esquema Q-e [Alfrey y Price, 1947] y método de Skeist [Skeist, 1946]. Entre los métodos no lineales podemos encontrar el método de error en variables [Hagiopol y Frangu, 2003].

Para calcular los coeficientes de reactividad es necesario determinar la composición del copolímero o de la mezcla de monómero que no ha reaccionado. Para determinar la composición del copolímero se pueden emplear métodos espectroscópicos (IR, UV, NMR) dependiendo de cual grupo característicos o elemento este presente [Coote et al, 1997]. También se puede determinar a partir de mediciones del índice de refracción o por turbidimetría. La composición del la mezcla de monómeros remanentes puede ser determinada de forma eficiente a partir del uso de alguna técnica cromatográfica como cromatografía de gases o HPLC [Coote et al, 1997]. En algunos casos será necesario verificar que el copolímero se haya formado esto se puede hacer mediante pruebas de solubilidad o por centrifugación [Matyjaszewski, 1998]. En los experimentos cuyos resultados se ocupan en este trabajo se utilizo la técnica de pulsación laser (PL) para llevar a cabo las reacciones de copolimerización junto con cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) para determinar la distribución de peso molecular del copolímero. Estos datos fueron medido con tres distintos tipos de detectores: un viscosímetro diferencial (DV), un detector de escaneo de



luz laser de ángulo bajo (LALLS) y un detector por índice de refracción (DRI). Los lectores interesados en los detalles de éstos experimentos pueden consultar la referencias a los mismos [Coote et al, 1997] [Olaj et al, 1987].

Dado que la ecuación de copolimerización 9 consiste de una ecuación con dos incógnitas ( $r_1$  y  $r_2$ ), dos experimentos con diferentes relaciones de mezcla inicial de monómero  $[M_1]/[M_2]$  teóricamente son suficientes para el cálculo de los coeficientes de reactividad. Utilizando éste método, la ecuación con la que calculamos los cocientes de reactividad sería:

$$r_2 = \frac{\log \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{\rho} \log \frac{1 - \rho \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - \rho \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}}}{\log \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \log \frac{1 - \rho \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 - \rho \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}}} \quad (21)$$

Donde  $\rho = \frac{(1-r_1)}{(1-r_2)}$  (22) [Ishizu et al, 2000]

Sin embargo este método es muy impreciso y por lo general es necesario realizar varios experimentos. En términos de la ecuación 19 la ecuación con la cual calculamos los cocientes de reactividad es:

$$r_2 + \frac{r_1 f_1^2 (F_1 - 1)}{F_1 f_2^2} = \frac{f_1 (1 - 2F_1)}{F_1 f_2} \quad (23)$$



Nótese que esta ecuación se puede expresar como una línea recta. Entonces, datos de la alimentación y composición del copolímero para una serie de varios datos a la alimentación pueden ser usados para trazar una gráfica de la cual determinar  $r_1$  y  $r_2$ .

Otro método de cálculo se da a partir de la determinación de las longitudes de secuencia ( $S$ ) que dependen de la relación  $\frac{[M_1]}{[M_2]}$  y de los cocientes de reactividad ( $r$ ) que reflejan las tendencias inherentes de un radical a reaccionar con su mismo monómero. La relación entre estas variables esta dada por la siguiente ecuación:

$$\bar{S}_{M_1} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (24) \quad \text{y} \quad \bar{S}_{M_2} = 1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} \quad (25)$$

Si fuera posible medir fácilmente la longitudes de secuencia de cada monómero ( $S_{M_1}$  y  $S_{M_2}$ ) las ecuaciones anteriores podrían dar un método fácil de determinar los valores de  $r_1$  y  $r_2$ , sin embargo estas mediciones son complicadas por lo que se prefieren ocupar otros métodos como los descritos a continuación.

### II.4.1 Método Mayo-Lewis

El método de Mayo-Lewis [Mayo y Lewis, 1944] consiste en reescribir la ecuación 9 de la siguiente forma:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left\langle 1 + \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \right\rangle - 1 \right] \quad (26)$$



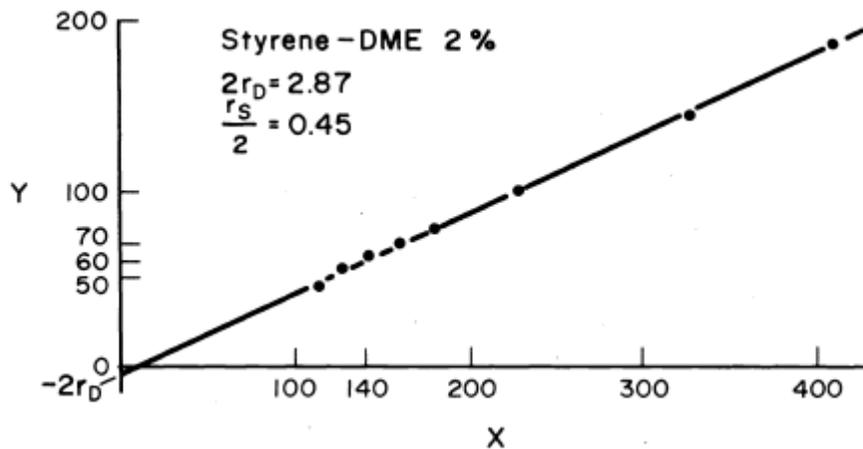
En esta ecuación se sustituyen datos de composición del monómeros en la alimentación y en el copolímero (a bajas niveles de conversión) y se grafica  $r_2$  contra varios valores de  $r_1$ . Cada experimento nos dará una línea, y cruce de varias de estas líneas nos darán los mejores valores de  $r_1$  y  $r_2$ .

### II.4.2 Método de Fineman-Ross

Fineman y Ross [Fineman y Ross, 1950] tomaron la ecuación 16 y la reescribieron de la siguiente forma:

$$G = r_1 F - r_2 \quad (27)$$

donde  $G = x(y-1)/y$ ,  $F = x^2/y$ ,  $x = [M_1]/[M_2]$  y  $y = d[M_1]/d[M_2]$ . En este caso se grafica G contra F para producir una línea cuyo ángulo será  $r_1$  y su intersección con el eje vertical será  $r_2$  como se observa en la figura 5.



**Figura 5:** Ejemplo de un diagrama de Fineman-Ross para el sistema STY/DME [Fineman y Ross, 1950].

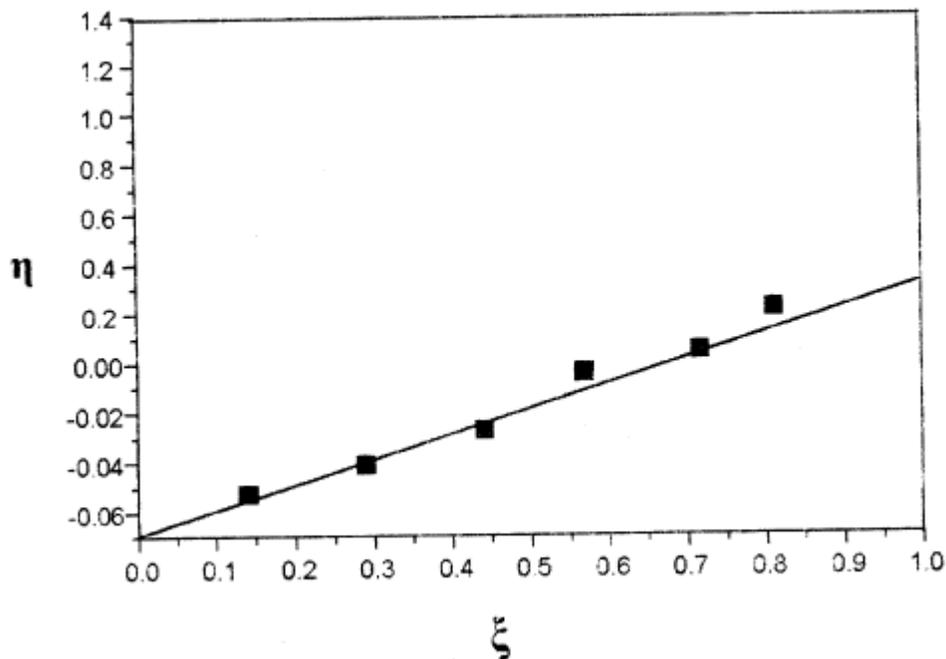


### II.4.3 Método de Kelen-Tudos

Kelen y Tudos [Kelen y Tudos, 1975] refinaron la forma de linearización de Fineman y Ross añadiendo a la ecuación 27 una constante positiva arbitraria  $\alpha$  para distribuir los datos más uniformemente dando el mismo peso a todos los puntos. Llegaron a la siguiente ecuación:

$$\eta = \left[ r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (28)$$

Donde  $\eta = G/(\alpha + F)$  y  $\xi = F/(\alpha + F)$ . Si graficamos  $\eta$  contra  $\xi$  obtendremos una línea cuya intersección con  $\eta=0$  y  $\eta=1$  son  $-r_2/\alpha$  y  $r_1$  respectivamente (ver figura 6). El valor de  $\alpha$  se determina de tal manera que  $\alpha = F_m / F_M$  donde  $F_m$  y  $F_M$  son los valores mínimos y máximos de F.



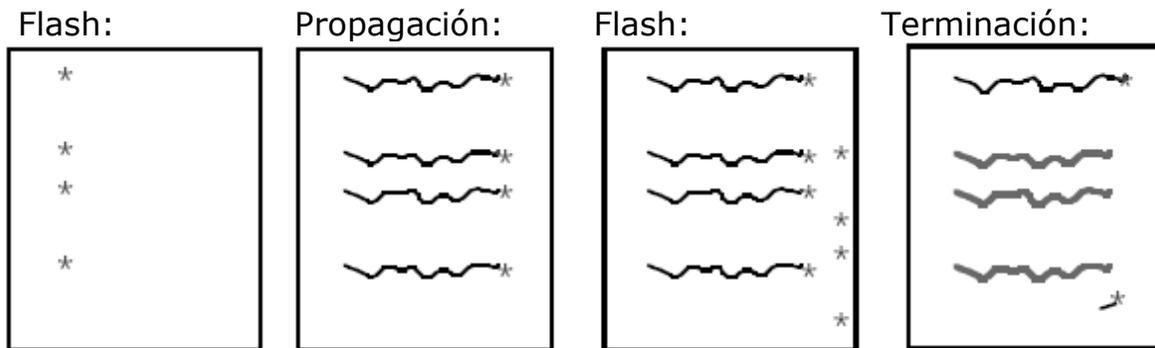
**Figura 6:** Ejemplo de un diagrama de Kelen-Tudos para el sistema Estireno-2-etoxietil metacrilato [Kelen y Tudos, 1975].



## II.5 Polimerización por pulsación laser

La técnica de pulsación laser ha mejorado enormemente la calidad con la que las constantes de velocidad de los distintos pasos de un proceso de polimerización por radicales libre pueden ser medidas [Beuermann et al, 2001]. Los datos utilizados en este trabajo de tesis fueron obtenidos a partir de experimentos de pulsación laser (para información más detallada de los experimentos con los cuales se obtuvieron estos datos consulte los artículos de referencia a los mismos [Coote et al, 1997]) determinando la distribución de peso molecular en cada pulsación con cromatografía de exclusión de tamaño de película (SEC por sus siglas en ingles) conectado a tres distintos tipos de detectores (DV, LALLS y DRI). La técnica de pulsación laser ha revolucionado la cinética polimerización por radicales libres [Gilbert, 2005] particularmente en lo que concierne a la determinación del cociente de propagación ( $k_p$ ). Antes del uso de la técnica los datos reportados para este parámetro variaban incluso en órdenes de magnitud para experimentos semejantes. Esto se debía a que muchos de los métodos antes utilizados asumían suposiciones que muchas veces no son validas.

En la polimerización inducida por pulsación laser tenemos un sistema que contiene monómero e iniciador que reacciona por medio de un laser para formar varios radicales. Cada pulsación genera varios radicales que reaccionan con el monómero iniciando la polimerización, esta se detiene casi instantáneamente con la siguiente pulsación dado que ésta genera nuevos radicales que reaccionan con los anteriores eliminándose y deteniendo el proceso en casi todas las cadenas activas, esto puede ejemplificarse en la figura 7.



**Figura 7:** ejemplo del proceso de polimerización por pulsación laser.

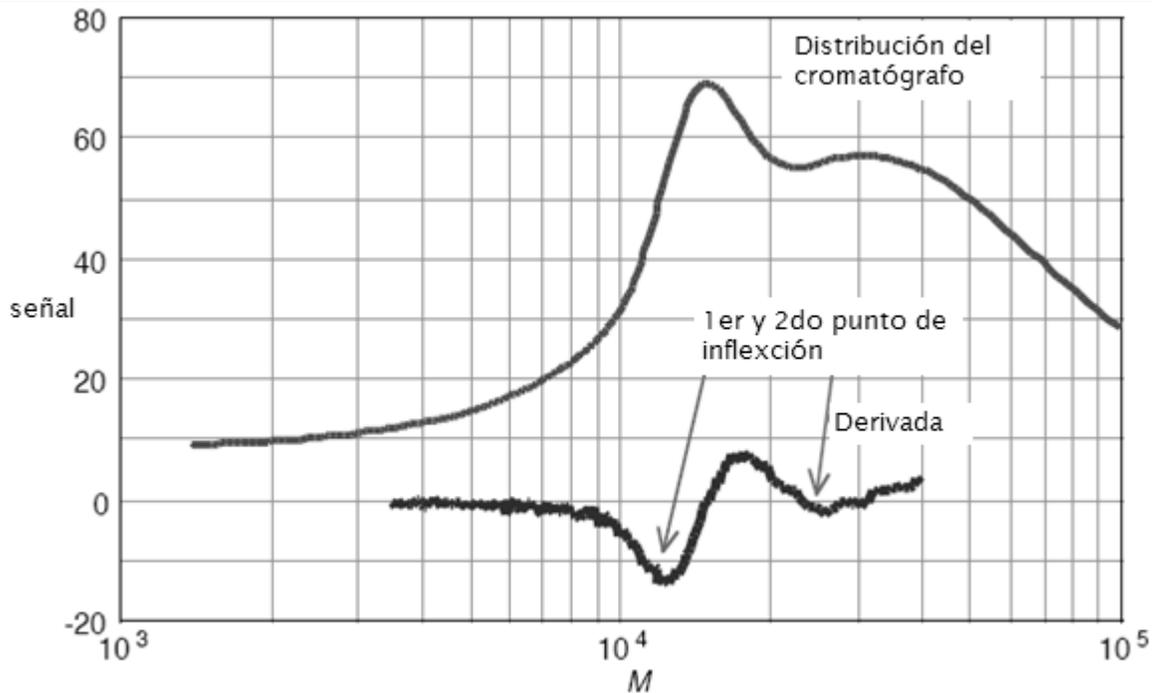
Determinando el grado de polimerización de la cadena terminada  $\left(\frac{d[M]}{dt}\right)$

se puede obtener el valor de  $k_p$  a partir de conocer la alimentación y el tiempo entre pulsos:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \times [M] \times t_p \quad (32)$$

donde  $t_p$  es el tiempo entre pulsaciones en segundos,  $k_p$  esta en (L/mol s) y  $[M]$  esta en (mol/L).

Modelando la cinética de polimerización por este método (haciendo distintas suposiciones como la forma de terminación de una cadena) se muestra que el grado de polimerización es un valor muy cercano al punto de inflexión en una gráfica de SEC, esto se puede apreciar en la figura 8.



**Figura 8:** Gráfica obtenida por SEC, la derivada presenta los dos puntos de inflexión dados por la primera y segunda pulsación laser.

Los puntos de inflexión de la derivada indican el inicio y final del proceso de polimerización dados por la primera y segunda pulsación. Estos dependen a su vez del tiempo entre pulsación, si este tiempo es menor, el error inherente a la medición por equipo se reduce. El valor de  $K_p$  se encuentra en el máximo de la curva entre estos puntos [Gilbert 2005].

La determinación de  $k_p$  por este medio debe realizarse en varios experimentos y debe ser consistente en que el valor de  $k_p$ :

- No depende del tiempo entre pulsos
- No depende del poder del laser
- No depende de la concentración del iniciador
- No depende de la ubicación del primer y segundo punto de inflexión



## Antecedentes



---

Si el valor obtenido después de varios experimentos cumple estas condiciones se puede considerar que el valor de  $K_p$  esta correctamente determinado.



### ***III. METODOLOGÍA: MÉTODO INTEGRO DIFERENCIAL APLICADO A SISTEMAS DE COPOLIMERIZACIÓN***

En este capítulo se explica la metodología con la cual fueron analizados los datos de los distintos sistemas de copolimerización estudiados en esta tesis utilizando el caso de STY-MMA con datos de  $K_p$  obtenidos por PL-SEC-DV a 17°C como ejemplo [Coote et al, 1997].

La aplicación del método integro-diferencial al problema de la estimación de los cocientes de reactividad considera dos medidas diferentes de parámetros cinéticos (composición del polímero y constante global de copolimerización contra composición en la alimentación) [López-Serrano et al, 2007]. Este trabajo aplica éste modelo y la metodología propuesta para la evaluación de los cocientes de reactividad y las constantes de reacción de homopolimerización de los sistemas de copolimerización estudiados. Aquel lector interesado en un estudio más profundo de la formulación de éste método deberá consultar las referencias. [López-Serrano et al, 2007] [Fukuda et al, 1985] [Coote et al, 1997].



### III.1 Problema a resolver

Necesitamos una forma de resolver el problema de la estimación de los cocientes de reactividad ( $r$ ) y de las constantes de homopolimerización ( $k$ ) para un sistema de copolimerización por radicales libres. El modelo general de Mayo-Lewis (MGML) para sistemas de copolimerización nos da una forma de atacar este problema.

Partimos del MGML para sistemas de copolimerización escrito de una forma conveniente para nuestros fines de la siguiente forma:

$$F = \frac{r_1 f^2 + f(1-f)}{r_1 f^2 + 2f(1-f) + r_2 (1-f)^2} \quad (33)$$

$$k_p = \frac{r_1 f^2 + 2f(1-f) + r_2 (1-f)^2}{r_1 \frac{f}{k_1} + r_2 \frac{(1-f)}{k_2}} \quad (34)$$

Donde  $F$  es la fracción de monómero en el copolímero y  $f$  es la fracción de monómero en la alimentación.

La ecuación 33 es una función que depende de  $f$  y de  $r$

$$F = \mathbf{f}(f, \mathbf{r}) \quad (35)$$

por lo tanto su derivada será una ecuación que contendrá estas mismas variables



$$F' = \partial_f \mathbf{f}(f, \mathbf{r}) \quad (36)$$

El método integro diferencial propone que podemos utilizar estas dos funciones ( ecuaciones 35 y 36) como un sistema de ecuación con el cual podemos determinar los valores  $r_1$  y  $r_2$  dado que tenemos dos ecuaciones con dos incógnitas.

Para esto es necesario que ambas ecuaciones sean independientes y esto se puede comprobar a partir de obtener el determinante del sistema

$$\det J(f, r) = \frac{f^2(1-f)^2}{\{r_2 + f[2(1-r_2) + f(r_1 + r_2 - 2)]\}} \neq 0 \quad (37)$$

donde  $J$  es la matriz de  $2 \times 2$  formada por las derivadas parciales de primer orden de la funciones descritas en la ecuación 35 y 36.

De igual forma podemos tomar la ecuación 34 y su derivada como un sistema de ecuaciones a partir de cual podemos determinar el valor de  $k_1$  y  $k_2$

$$Kp = \mathbf{f}(f, \mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (38)$$

$$Kp' = \partial_{Kp} \mathbf{f}(f, \mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (39)$$

Y establecer su condición de independencia a partir del determinante del sistema



$$\det M(f, \mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{\left\langle k_1^2 k_2^2 r_1 r_2 \{r_2 + f[2 - 2r_2 + f(r_1 + r_2 - 2)]\} \right\rangle^2}{[fk_2 r_1 + (1-f)k_1 r_2]^4} \neq 0$$

(40)

donde  $M$  es la matriz de  $2 \times 2$  formada por las derivadas parciales de primer orden de la funciones descritas en la ecuación 38 y 39.

Entonces, con estos sistemas de ecuaciones es posible resolver el problema de la estimación de  $\mathbf{r}$  y de  $\mathbf{k}$  a partir de obtener funciones que representen los datos que necesitamos. En el caso de la determinación de  $\mathbf{r}$  es necesario tener datos de composición del copolímero y de la alimentación, ósea  $F$  vs  $f$ . En el caso de la determinación de  $\mathbf{k}$  es necesario, además de los datos composición, datos de la constante global de propagación, ósea  $k_p$  vs  $f$ . Ambas series de datos se pueden representar en forma de funciones continuas a partir de datos experimentales.



### III.2 Suavizado de datos

Como primer paso del método integro-diferencial es necesario realizar una técnica de regresión estándar para ajustar los datos experimentales de composición ( $F$  vs  $f$ ) y de la constante global de propagación ( $k_p$  vs  $f$ ) a través de una función continua diferenciable que sea capaz de representar los datos de forma adecuada. Para cada ajuste se calculo el valor de la dispersión de los datos a través de la *desviación estándar* ( $\sigma$ ) y su gráfica de dispersión (todas las gráficas de dispersión se encuentran en el anexo B); y se determino qué tan buena es la descripción de este modelo a los datos experimentales a través del *coeficiente de correlación* ( $R^2$ ). El valor de  $\sigma$  obtenido del reporte del ajuste se utilizó después en la estimación de  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $k_1$  y  $k_2$  para calcular las bandas de error asociadas a las estimaciones [López-Serrano et al, 2007].

Para los datos de copolimerización de  $F$  vs  $f$ , donde  $F$  es la fracción de monómero (STY) en el copolímero y  $f$  es la fracción de monómero en la alimentación; el ajuste se realizó a través del MP de copolimerización ajustando los parámetros  $r_{11}$ ,  $r_{12}$ ,  $r_{21}$  y  $r_{22}$  de las ecuaciones 45 y 46 sustituidas en la ecuación 44.

El modelo resumido se muestra a continuación:

$$F(x) = \frac{(1 + r_1 x)}{\left( \frac{2 + r_2}{x} + r_1 x \right)} \quad (41)$$

$$x = \frac{f}{1 - f} \quad (42)$$



$$r_1 = \frac{r_{21}(r_{11}x + 1)}{(r_{21}x + 1)}, \quad r_2 = \frac{r_{12}(r_{22}x + 1)}{(r_{12} + x)} \quad \text{(43),(44)}$$

Para los datos de  $k_p$  vs  $f$  el ajuste se hizo a través de ecuaciones de la forma:

$$k_p = \frac{c_1 + f}{c_2 + c_3f + c_4f^2} \quad \text{(45)}$$

Donde  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  y  $c_4$  son los parámetros ajustables a cada sistema y son valores constantes.

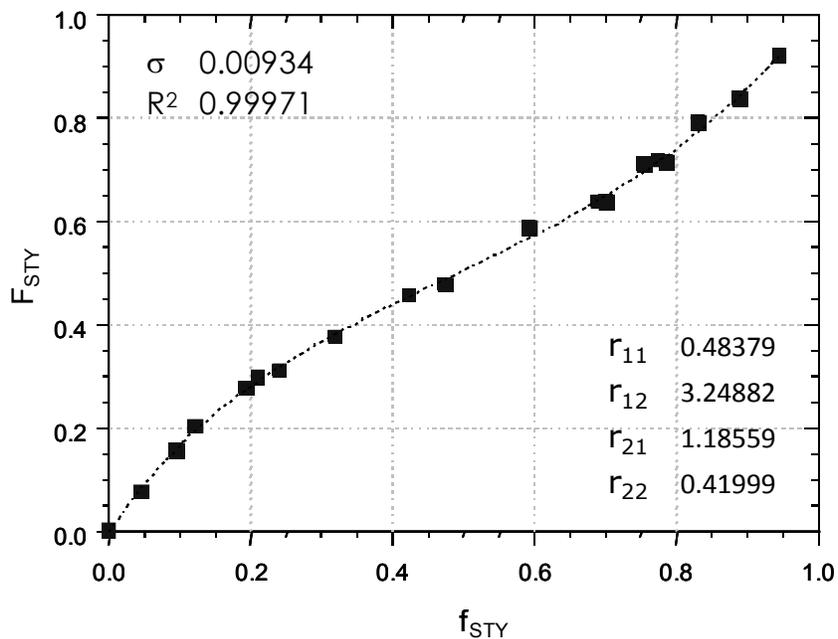
Para realizar estos ajustes se utilizó el programa Scientist® de MicroMath®.

En la figura 9 podemos ver el resultado del ajuste de los datos de composición. Se observa que la línea que representa el ajuste hecho a través de MP describe de forma adecuada los datos experimentales, esto lo podemos corroborar con el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.99971 y la desviación estándar ( $\sigma$ ). Sin embargo para comprobar que el ajuste fue adecuado el coeficiente de correlación y la desviación estándar no son suficientes ya que este no nos da información acerca de la distribución de los puntos experimentales sobre la línea del ajuste; puede que todos los puntos estén por arriba o por debajo de la línea y esto no es observable en los valores de  $R^2$  y  $\sigma$ . Este último caso no representa un ajuste adecuado a los datos experimentales.

Para evaluar la distribución de los datos se evaluaron las gráficas de dispersión de cada uno de los ajustes realizados. Las medidas de



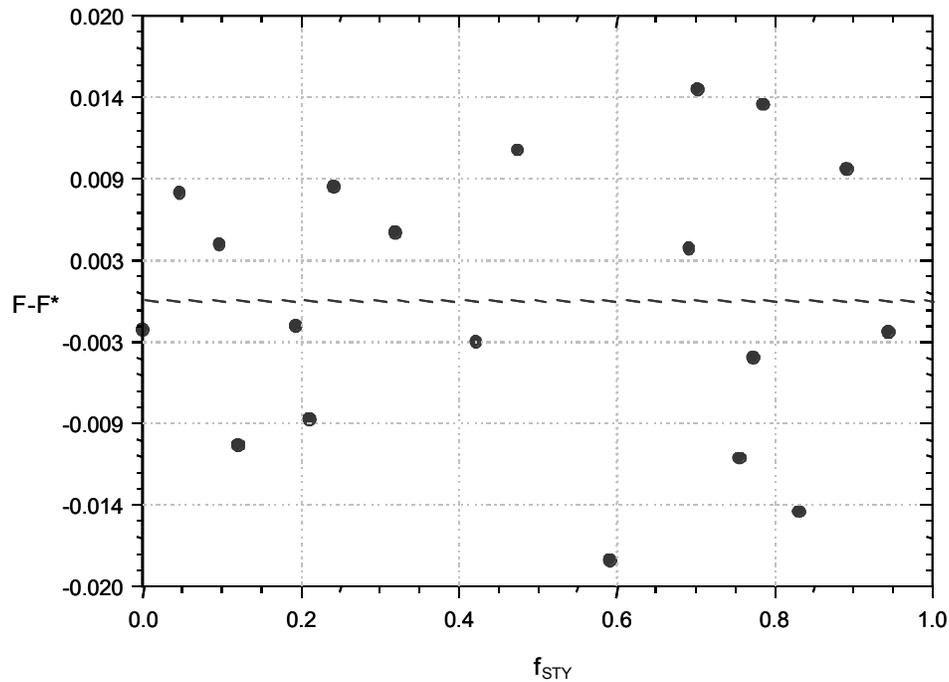
dispersión permiten evaluar la distancia de los valores de la variable a un cierto valor central y permiten identificar la concentración de los datos en un cierto sector del recorrido de la variable. Estas figuras fueron obtenidas graficando la diferencia entre los datos experimentales ( $F$  y  $k_p$  experimentales) y los valores obtenidos por el ajuste realizado a estos datos ( $F_{calc}$  y  $k_{p_{calc}}$ ) contra el la variable en la cual se mueven, en este caso  $f$ . Las gráficas de dispersión del ajuste correspondiente a la figura 9 se puede observar en la figura 10. En esta figura vemos claramente que existe una distribución más o menos homogénea de los datos experimentales tanto sobre la línea de cero (que es la línea que representa a la línea de ajuste en la figura 9) como por debajo de esta. Por lo tanto, considerando esta distribución así como los valores de  $R^2$  y  $\sigma$  podemos decir que este ajuste es adecuado.



**Figura 9:** Copolimerización del sistema STY-MMA a 40°C.  $F$  es la fracción de STY en el copolímero y  $f$  es la fracción de STY en la

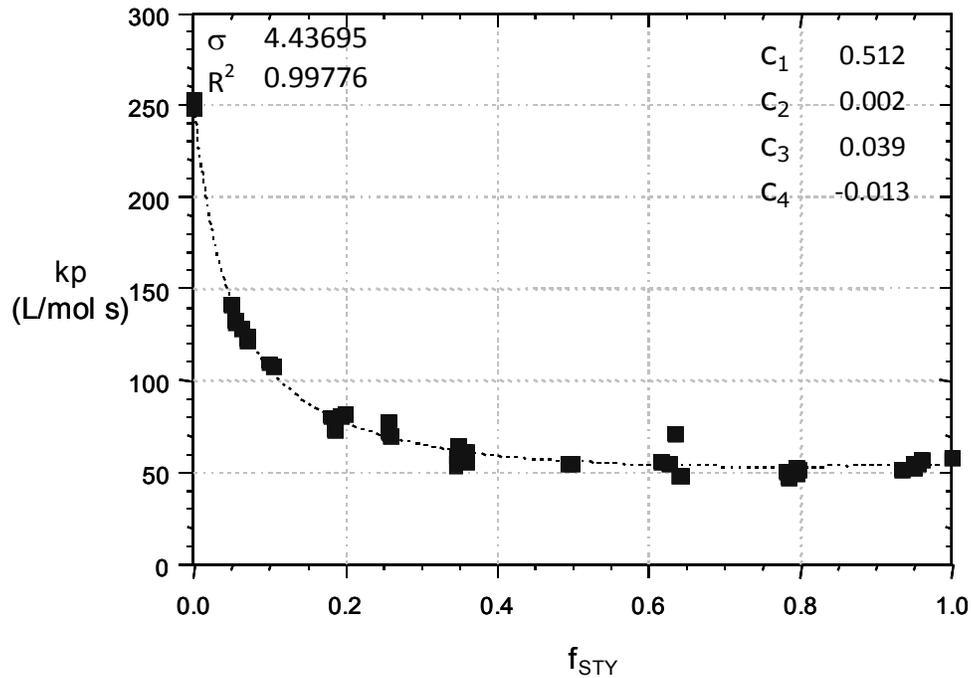


alimentación. La línea punteada representa el ajuste realizado. Los datos experimentales fueron tomados de [Fukuda et al, 1985]

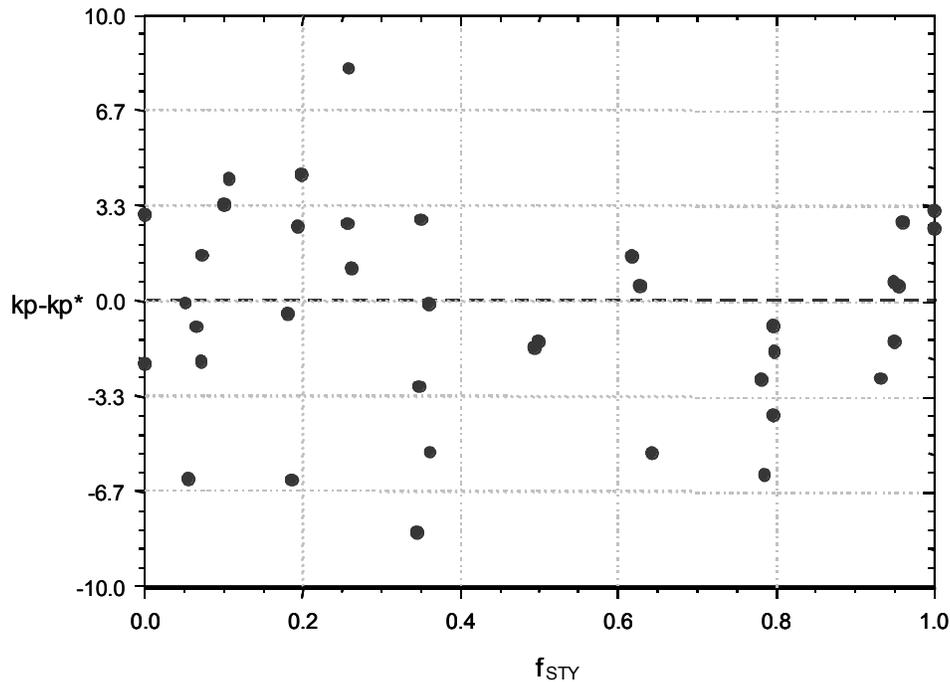


**Figura 10:** Dispersión de los datos del ajuste de figura 9.

En la figura 11 observamos el resultado del ajuste realizado a los datos de la constante global de copolimerización ( $k_p$ ) contra la composición en la alimentación ( $f$ ). La figura 11 muestra valores de  $R^2$  y  $\sigma$  que podemos considerar adecuados y su gráfica dispersión (ver figura 12) muestra también una distribución homogénea de los datos experimentales por lo que podemos decir que este ajuste da una descripción adecuada a los datos experimentales.



**Figura 11:**  $k_p$  vs  $f$  obtenido por PL-SEC-DV a 40°C. La línea punteada representa el ajuste realizado. Los datos experimentales fueron tomados de [Coote et al, 1997].



**Figura 12:** Dispersión de los datos de la figura 11.



## Metodología



Ahora que se cuenta con una forma de representar los datos experimentales a través de una función continua suavizada el siguiente paso es utilizar estas funciones para resolver el modelo teórico que describe el proceso de copolimerización a través de datos de composición del polímero y la constante global de copolimerización contra composición en la alimentación.



### III.3 Resolución del modelo de Mayo-Lewis

Ahora que contamos con una función suavizada que nos describe los datos de composición del sistema podemos resolver el problema de la estimación de  $r$ . Para esto es necesario resolver de forma analítica las ecuaciones 35 y 36 con lo cual obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + 2 r_2 f_2^2} \quad (46)$$

$$F_1' = \frac{f_2 + 2 f_1 (r_1 - 1) r_2 + f_1^2 (r_1 + r_2 - 2 r_1 r_2)}{\{r_2 + f_1 [2 - 2 r_2 + f_1 (r_1 + r_2 - 2)]\}^2} \quad (47)$$

Dado este sistema es posible obtener las ecuaciones siguientes:

$$r_1 = \frac{(f_1 - 1) [F_1 - 2 F_1^2 + (f_1 - 1) f_1 F']}{f_1 [-2 (F_1 - 1) F_1 + (f_1 - 1) f_1 F']} \quad (49)$$

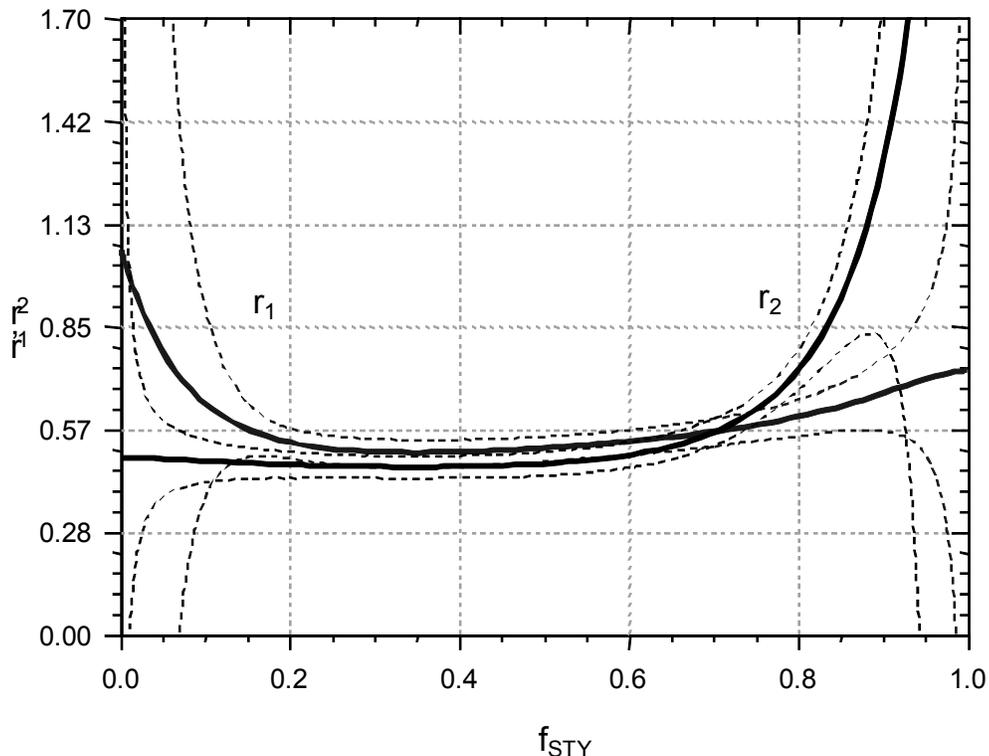
$$r_2 = \frac{f_1 [(3 - 2 F_1) F_1 - 1 + (f_1 - 1) f_1 F']}{f_1 [-2 (F_1 - 1) F_1 + (f_1 - 1) f_1 F']} \quad (50)$$

Donde  $F_1$  es la medida experimental de la composición del copolímero (expresado con la ecuación 41) y  $F'$  es su derivada.

Con estas dos ecuaciones es posible a partir de datos de  $F$  vs  $f$  estimar tanto  $r_1$  como  $r_2$ . Debido a que la función que describe los datos de composición esta en función de los datos de composición de alimentación al sistema y que además es una función continua entonces es posible describir los valores de  $r$  a lo largo de todos los valores de



composición del sistema a través de una función también continua y suavizada. Los resultados obtenidos a partir de esta estimación para este ejemplo se observa en la figura 13, las gráficas fueron obtenidas utilizando el programa Scientist®.



**Figura 13:** Estimación de los cocientes de reactividad ( $r_1$  y  $r_2$ ) a partir del ajuste hecho con los datos reportados por [Fukuda et al, 1985]. Las líneas punteadas representan las barras del error contenido en cada estimación.

Ya que se obtuvimos una representación de los valores de  $r$  a través de una función continua suavizada, es posible utilizar esta función junto con la función que nos describe los datos de la constante global de propagación (ecuación 45), para la estimación de los valores de  $k$ ; para esto, es necesario resolver de forma analítica las ecuaciones 38 y 39 y

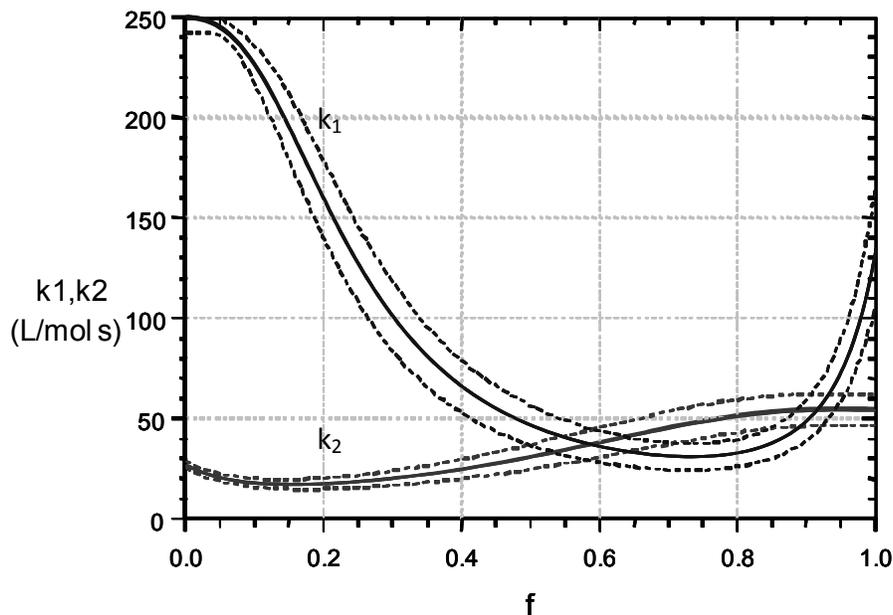


despejar del sistema las variables para  $k_1$  y  $k_2$  (tal como se hizo con  $r_1$  y  $r_2$ ) para obtener las siguientes ecuaciones:

$$k_1 = \frac{f_1 k_p k_2 r_1}{f_1 k_2 [2 + f_1 (r_1 - 2) + (f_1 - 1) [(f_1 - 1) k_2 + k_p] r_2]} \quad (51)$$

$$k_1 = \frac{k_p^2 r_2}{f_1 k_p' r_2 + k_p r_2 + f_1^3 k_p' (r_1 + r_2 - 2) - f_1^2 [2k_p' (r_2 - 1) + k_p (r_1 + r_2 - 2)]} \quad (52)$$

donde  $k_p$  es la medida experimental de la constante de propagación global (expresado con la ecuación 45) y  $k_p'$  es su derivada. De esta forma obtenemos una representación de los valores de  $k$  a lo largo de todos los valores de composición de alimentación del sistema. Esto se puede observar en la figura 14.



**Figura 14:** Estimación de las constantes de homopolimerización ( $k_1$  y  $k_2$ ) para los datos de PL-SEC-DV a 17°C. Las líneas punteadas representan las barras del error contenido en cada estimación.



## **IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS**

En esta sección se muestran los resultados de las estimaciones hechas para los casos de la copolimerización de:

- 1) Estireno/Metil metacrilato (**STY/MMA**) a cinco diferentes temperaturas (17°C, 27°C, 37°C, 47°C y 57°C) determinadas por experimentos de pulsación laser (**PL**) analizando la distribución de peso molecular del copolímero a través de cromatografía de exclusión de tamaño (**SEC**) utilizando un viscosímetro diferencial (**DV**) y dos distintos tipos de detectores: por escaneo de luz laser de ángulo bajo (**LALLS**) y un detector diferencial de índice refractivo (**DRI**).
- 2) Dodecil acrilato/Dodecil metacrilato (**DA/DMA**)
- 3) Dodecil acrilato/Metil metacrilato (**DA/MMA**)
- 4) Metil acrilato/Dodecil metacrilato (**MA/DMA**)
- 5) Metil acrilato/Metil metacrilato (**MA/MMA**)

La copolimerización de estos cuatro últimos casos se llevo acabo a 22°C por experimentos de **PL-SEC** con un detector no especificado. Los detalles de la parte experimental de estos casos puede leerse en los artículos de los cuales se obtuvieron de [Fukuda et al, 1985] [Coote et al 1997] [Müller, 2005].

En todos los casos se hicieron las estimaciones de cocientes de reactividad ( $r_1$  y  $r_2$ ) y las constantes de homopolimerización ( $k_1$  y  $k_2$ ) como se explica en el capítulo anterior. Se incluye también el análisis de estos resultados.

Todas las gráficas de dispersión de los ajustes a los datos de  $F$  vs  $f$  y  $k_p$  vs  $f$  se encuentran en el anexo B.

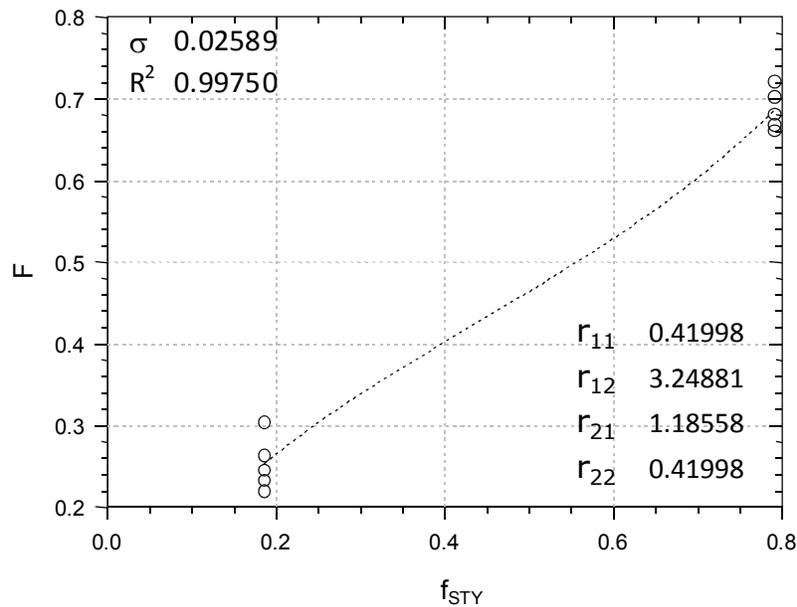


## IV.1 Copolimerización de STY/MMA

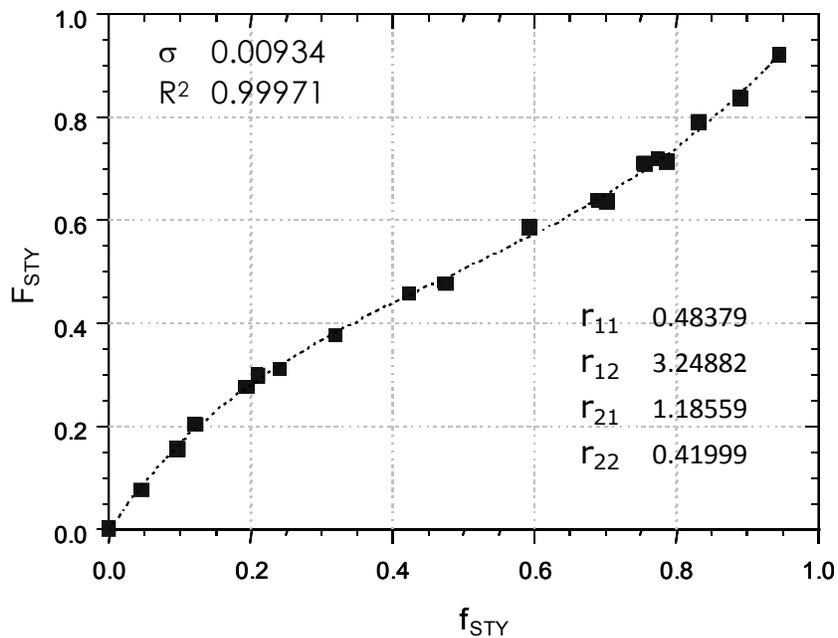
Los datos de composición utilizados para la estimación de cocientes de reactividad en este sistema fueron tomados del trabajo experimental de [Fukuda et al, 1985]. En otros trabajos Coote y colaboradores [Coote et al 1997] reportan también datos de composición para este sistema y los utiliza junto con los valores de la constante global de copolimerización ( $k_p$ ) para estimar los cocientes de reactividad. Sin embargo, estos datos reportados en este artículo presentan un ajuste muy pobre al modelo penúltimo de copolimerización (MP) y el error contenido en este ajuste es considerablemente alto para la estimación adecuada de  $r_1$  y  $r_2$  utilizando la metodología anterior por lo cual se decidió utilizar los datos reportados por Fukuda y colaboradores para la estimación de estos parámetros. Los ajustes hechos para ambos datos se encuentran en las figuras 15 y 16. La figura 15 muestra los datos de Coote y colaboradores, podemos observar que los datos experimentales lo muestran la tendencia típica de un proceso de copolimerización y que solo tenemos datos a dos valores de composición en la alimentación. La figura 16 muestra los datos de Fukuda y colaboradores, estos datos sí presentan el comportamiento típico de un sistema de copolimerización y tenemos datos en un amplio rango de valores de composición en la alimentación.



## Resultados



**Figura 15:** Copolimerización del sistema STY-MMA a 20°C reportado por [Coote et al 1997]. La línea punteada representa el ajuste hecho con el MP a los datos experimentales representados por los círculos.



**Figura 16:** Copolimerización del sistema STY-MMA a 40°C reportado por [Fukuda et al, 1985]. La línea punteada representa el ajuste hecho con el MP a los datos experimentales representados por los círculos.

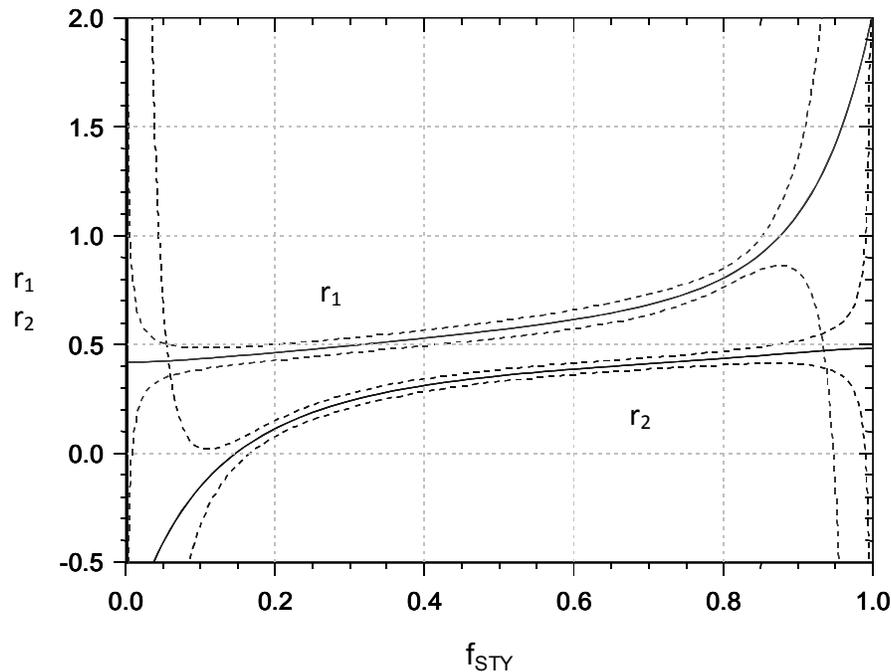


## Resultados

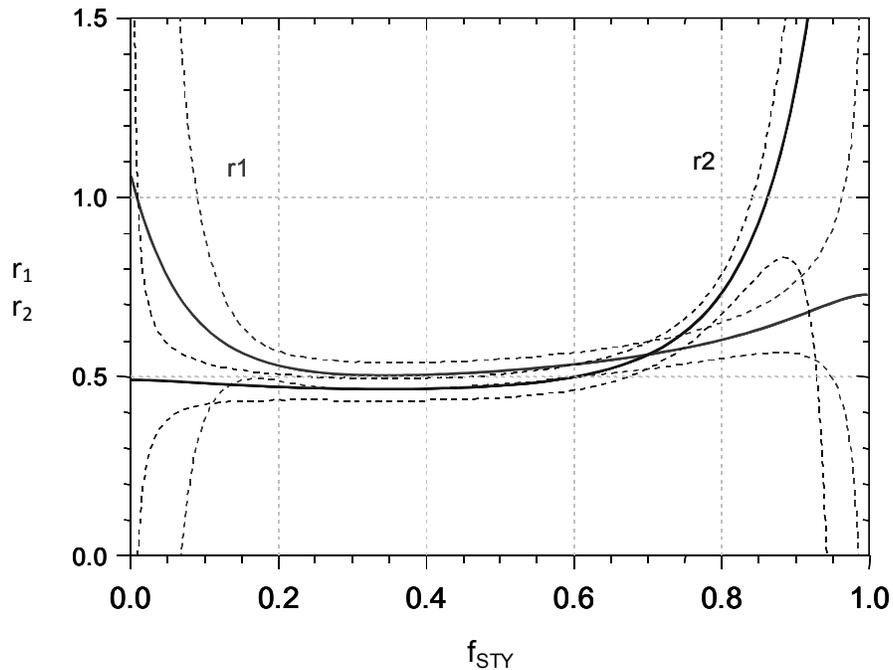


El MP presentó un mejor ajuste a los datos reportados por *Fukuda y colaboradores* en comparación con los datos reportados por *Coote* debido simplemente a que estos últimos no presentan una tendencia típica de una reacción de copolimerización. Esto se puede corroborar comparando los valores de  $\sigma$  y  $R^2$  ( $\sigma=0.02589$  y  $R^2= 0.99750$  de los datos de *Coote y colaboradores* contra  $\sigma=0.00934$  y  $R^2= 0.99971$  de los datos de *Fukuda y colaboradores*). Recordemos que entre mejor sea el ajuste hecho a estos datos mejor será la estimación de los parámetro siguientes. Para probar esto se calculó la estimación, para ambos casos, de los cocientes de reactividad siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior.

Los resultados se muestran en las figuras 17 y 18.



**Figura 17:** Estimación de los cocientes de reactividad ( $r_1$  y  $r_2$ ) a partir del ajuste hecho con los datos reportados por [*Coote et al 1997*]. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



**Figura 18:** Estimación de los cocientes de reactividad ( $r_1$  y  $r_2$ ) a partir del ajuste hecho con los datos reportados por [Fukuda et al, 1985]. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.

Podemos observar que la estimación de  $r$  obtenida por lo datos de Coote y colaboradores (que representa el caso con mayor error contenido en el ajuste a los datos de composición, Ver figura 17) muestran un comportamiento constante a lo largo de toda la reacción y que  $r_2$ , en un intervalo corto al comienzo de la reacción, incluso muestra valores negativos; sin embargo las barras de error en esta zona son demasiado amplias y no nos permiten asegurar cual sería el valor adecuado. Por otro lado, las  $r$  obtenidas con los datos de Fukuda y colaboradores (que representan el caso en el cual el error contenido en el ajuste es mucho menor, Ver figura 18) muestra curvas suavizadas también con un alto intervalo de error en ambos extremos de la reacción; sin embargo a pesar de que su comportamiento presenta cierta curvatura si observamos el rango en el cual se mueven tanto  $r_1$  como  $r_2$  pueden ser consideradas constantes.



## Resultados



---

Para corroborar que el método integro diferencial es sensible al error contenido en los ajustes se realizaron los cálculos de  $k_1$  y  $k_2$  para este sistema a cinco distintas temperaturas utilizando los valores de  $r_{11}$ ,  $r_{21}$ ,  $r_{22}$  y  $r_{12}$  obtenidos de los ajustes a los datos de *Coote y colaboradores* y de *Fukuda y colaboradores*. Las tendencias de estas variables obtenidas por ambos datos se muestran junto con los resultados de cada caso en las secciones siguientes.

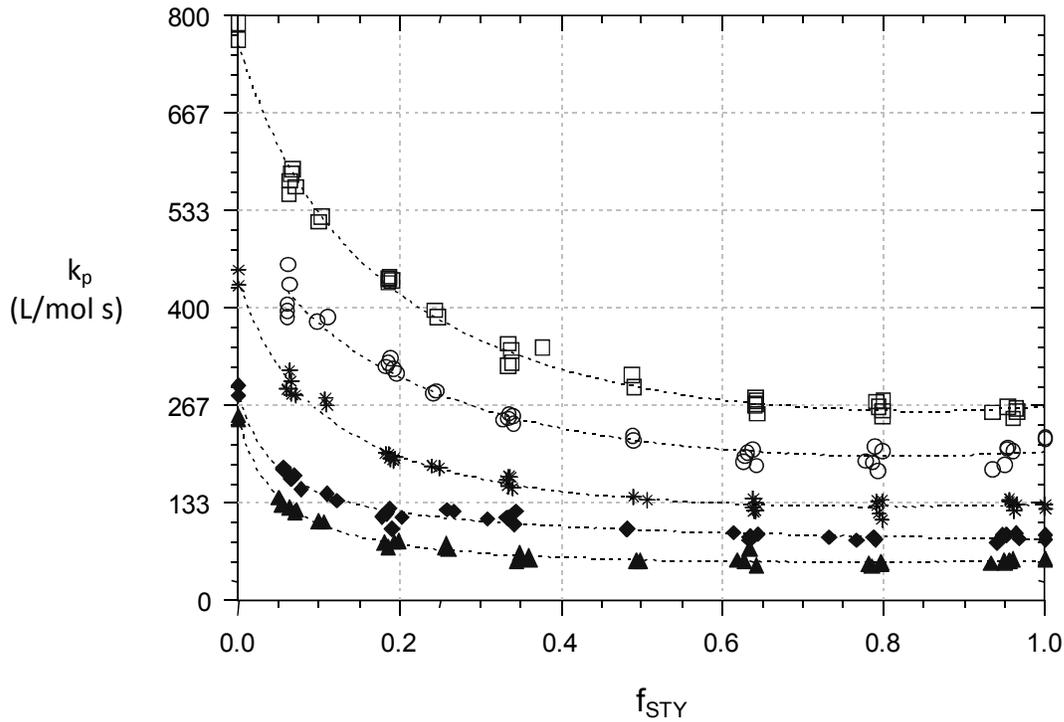


#### IV.1.1 Resultados de los datos obtenidos con PL-SEC-DV

Los resultados del ajuste de los datos de  $k_p$  vs  $f_{STY}$  se muestran en la figura 19, estos datos muestran que el valor de  $k_p$  desciende forma exponencial y tiende a ser constante alrededor de 0.5 de conversión en adelante. El aumento en la temperatura hace que el valor de  $k_p$  se incremente también conservando la misma tendencia.

El valor de las variables ajustadas  $c_1$  a  $c_4$  (véase ecuación 45) así como de  $\sigma$  y  $R^2$  correspondiente a los ajustes de la figura 19 se muestran en la tabla 3. El coeficiente de correlación más alto se obtuvo para los datos a 57°C (cuadrados) aunque es de tomar en cuenta que en ningún caso el valor es menor a 0.996. En general los valores de  $c_4$  tienden a ser números cercanos a cero ya sea por arriba o por debajo de este; las demás variables tienen a aumentar su valor con la temperatura.

Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos por los ajustes a los datos de *Fukuda y colaboradores* se observan en las figuras 20 y 21.  $k_1$  muestra un comportamiento lineal a temperaturas bajas su tendencia presenta cambios sobre todo a conversiones altas al aumentar la temperatura,  $k_2$  decae rápidamente alrededor de 0.2 de conversión y se recupera un poco al final alrededor de 0.8, al aumentar la temperatura este cambio es más notorio. Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos por los ajustes a los datos de *Coote y colaboradores* se observan en las figuras 22 y 23. Las figuras muestran una tendencia semejante a la de las figuras 20 y 21 además de un comportamiento similar con la temperatura. En comparación con los datos de  $k$  obtenidos por los ajustes de *Fukuda y colaboradores* vemos que  $k_1$  muestran la misma tendencia al final de la reacción y  $k_2$  muestran la misma tendencia al principio de la misma.



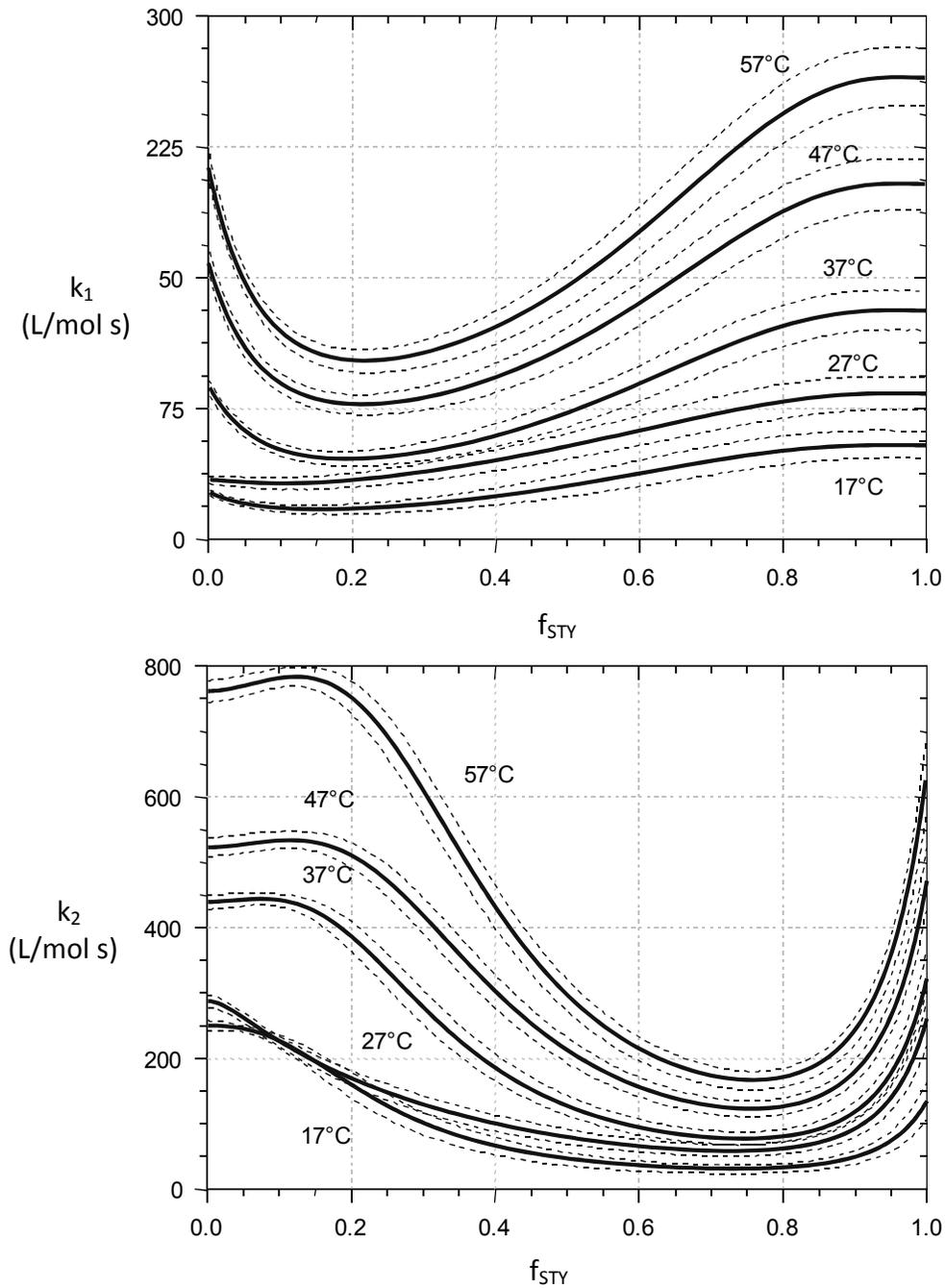
**Figura 19:** Datos de  $k_p$  vs  $f$  para la serie de datos experimentales obtenidos por PL-SEC-DV, ajustados a la ecuación (45) Los datos fueron tomados del trabajo de [Coote et al 1997]. Las líneas punteadas representan los ajustes realizados.

**Tabla 3:** Parámetros ( $c_1...c_4$ ), desviación estándar ( $\sigma$ ) y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para los ajustes a los datos de la figura 19.

	▲ 17°C	● 27°C	* 37°C	○ 47°C	□ 57°C
$c_1$	0.51170	0.15620	1.31552	36.1642	22.2740
$c_2$	0.002046	0.00054	0.002992	0.06904	0.02922
$c_3$	0.03874	0.01173	0.02559	0.28314	0.13741
$c_4$	-0.01302	0.001517	-0.01095	-0.16967	-0.07885
$\sigma$	4.42695	7.05763	9.07765	14.3467	12.4495
$R^2$	0.99776	0.99696	0.99804	0.997329	0.999088



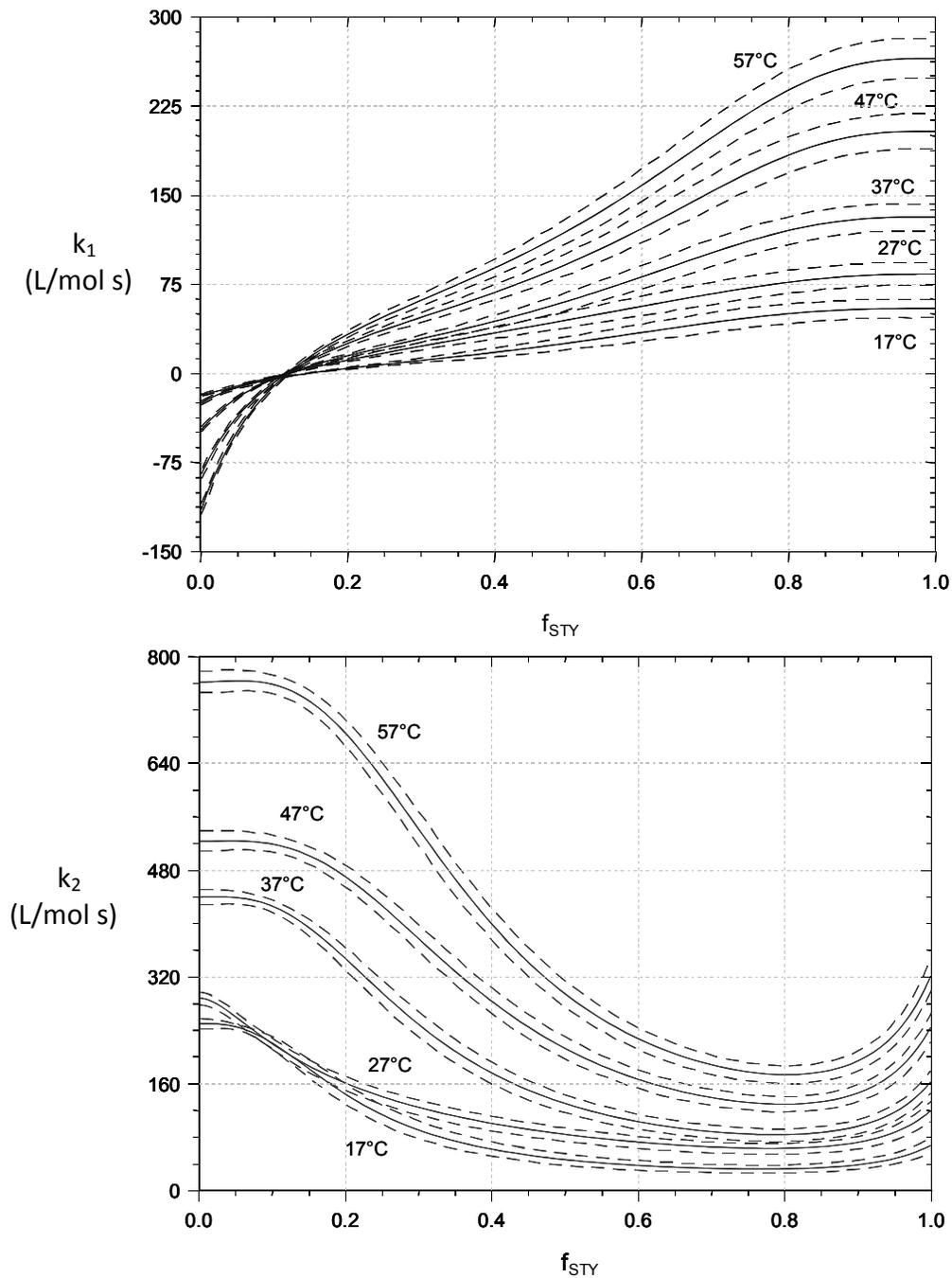
## Resultados



**Figura 20 y 21:** Estimación de  $k_1$  y  $k_2$  utilizando los datos obtenidos de los ajustes de la figura 19 y los datos de  $r$  de [Fukuda et al, 1985]. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



## Resultados



**Figura 22 y 23:** Estimación de  $k_1$  y  $k_2$  utilizando los datos obtenidos de los ajustes de la figura 19 y los datos de  $r$  de [Coote et al 1997]. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



#### IV.1.2 Resultados de los datos obtenidos con PL-SEC-DRI

Los resultados del ajuste de los datos de  $k_p$  vs  $f_{STY}$  se muestran en la figura 24, estos datos muestran que el valor de  $k_p$  desciende forma exponencial y tiende a ser constante alrededor de 0.5 de conversión en adelante. El aumento en la temperatura hace que el valor de  $k_p$  se incremente también conservando la misma tendencia.

El valor de las variables ajustadas  $c_1$  a  $c_4$  (ecuación 45) así como de  $\sigma$  y  $R^2$  correspondiente a los ajustes de la figura 24 se muestran en la tabla 4. El coeficiente de correlación más alto se obtuvo para los datos a 47°C (cuadrados) aunque es de tomar en cuenta que en ningún caso el valor es menor a 0.996. En general los valores de  $c_4$  tienden a ser números cercanos a cero ya sea por arriba o por debajo de este; las demás variables tienen a aumentar su valor con la temperatura.

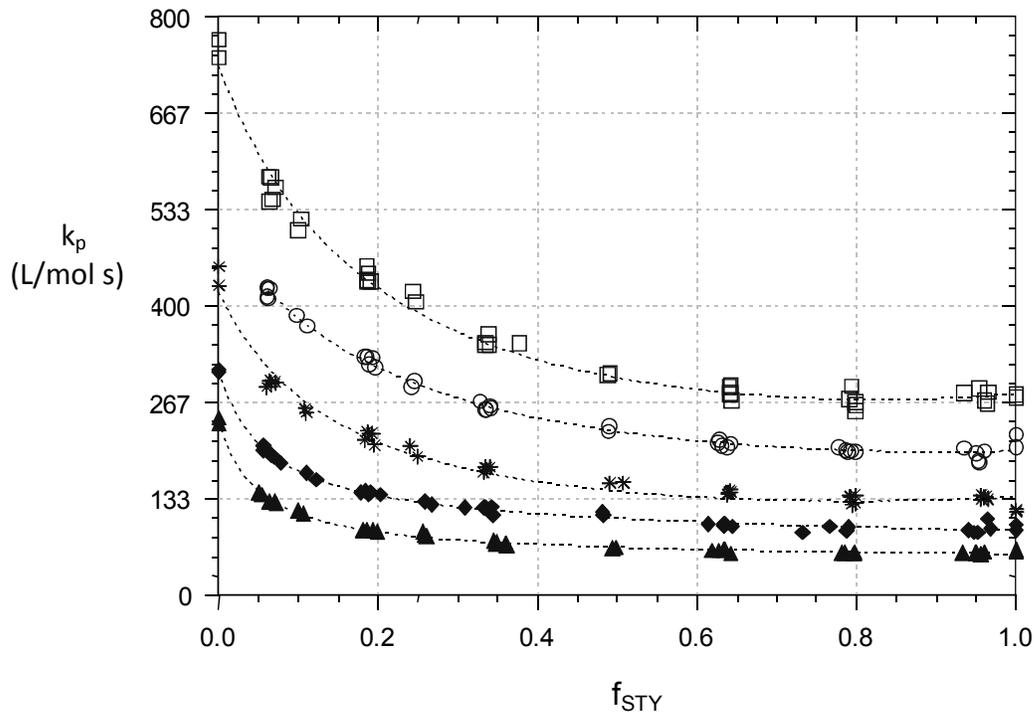
Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos por los ajustes a los datos de *Fukuda* y *colaboradores* se observan en las figuras 25 y 26.  $k_1$  muestra un comportamiento lineal a temperaturas bajas su tendencia presenta cambios sobre todo a conversiones altas al aumentar la temperatura,  $k_2$  decae rápidamente alrededor de 0.2 de conversión y se recupera un poco al final alrededor de 0.8, al aumentar la temperatura este cambio es más notorio. Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos por los ajustes a los datos de *Coote* y *colaboradores* se observan en las figuras 27 y 28. Las figuras muestran una tendencia semejante a la de las figuras 25 y 26 además de un comportamiento similar con la temperatura. En comparación con los datos de  $k$  obtenidos por los ajustes de *Fukuda* y *colaboradores* vemos que  $k_1$  muestran la misma tendencia al final de la reacción y  $k_2$  muestran la misma tendencia al principio de la misma. Los



## Resultados



resultados obtenidos son muy parecidos a los resultados obtenidos por PL-SEC-DV.



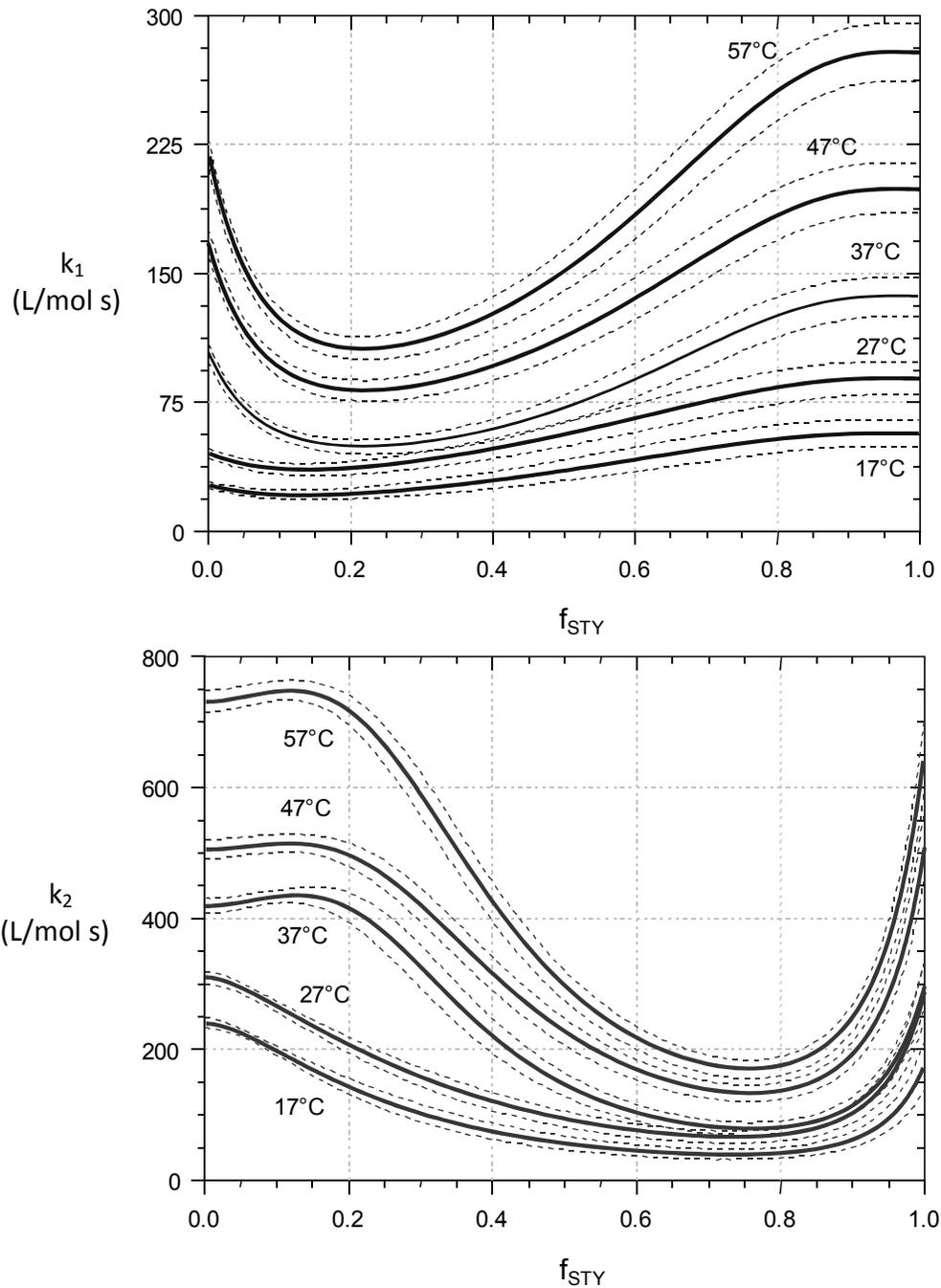
**Figura 24:** Datos de  $k_p$  vs  $f$  para la serie de datos experimentales obtenidos por PL-SEC-DRI, ajustados a la ecuación (45) Los datos fueron tomados del trabajo de [Coote et al 1997]. Las líneas punteadas representan los ajustes realizados.

**Tabla 4:** Parámetros ( $c_1...c_4$ ), desviación estándar ( $\sigma$ ) y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para los ajustes a los datos de la figura 24.

	▲ 17°C	◆ 27°C	✱ 37°C	○ 47°C	□ 57°C
$C_1$	0.23889	0.21007	66.8240	371.3977	264.4673
$C_2$	0.00099	0.00068	0.1592	0.7330	0.3611
$C_3$	0.02008	0.01113	0.9002	2.5135	1.4911
$C_4$	0.00049	0.00179	-0.5626	-1.3813	-0.8992
$\sigma$	2.6335	4.2261	11.7206	6.6030	13.9012
$R^2$	0.99926	0.99912	0.99690	0.99944	0.99884



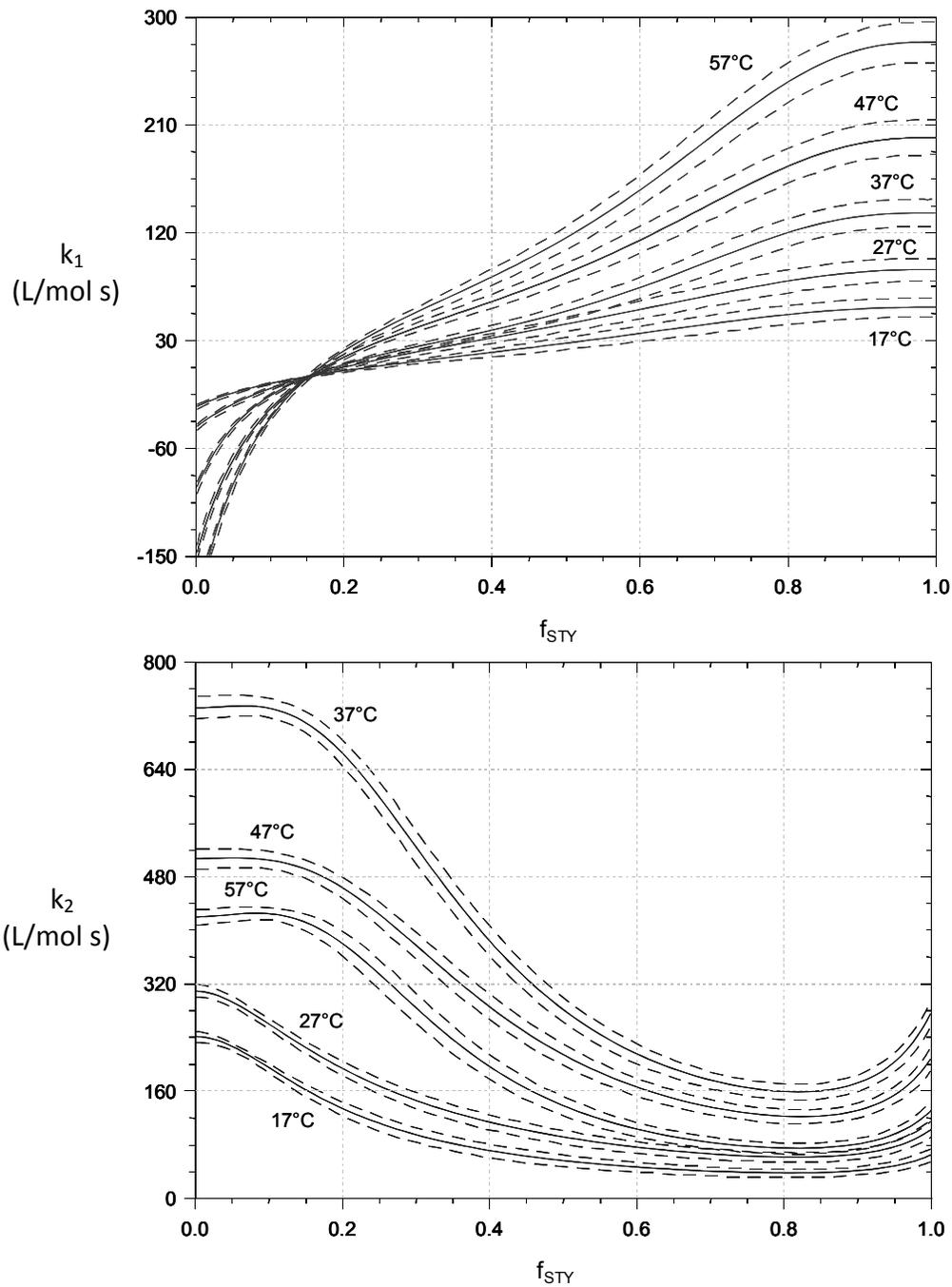
## Resultados



**Figura 25 y 26:** Estimación de  $k_1$  y  $k_2$  utilizando los datos obtenidos de los ajustes de la figura 24 y los datos de  $r$  de [Fukuda et al, 1985]. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



## Resultados



**Figura 27 y 28:** Estimación de  $k_1$  y  $k_2$  utilizando los datos obtenidos de los ajustes de la figura 24 y los datos de  $r$  de [Coote *et al* 1997]. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



#### **IV.1.3 Resultados de los datos obtenidos con PL-SEC-LALLS**

Los resultados del ajuste de los datos de  $k_p$  vs  $f_{STY}$  se muestran en la figura 29, estos datos muestran que el valor de  $k_p$  desciende forma exponencial y tiende a ser constante alrededor de 0.5 de conversión en adelante. El aumento en la temperatura hace que el valor de  $k_p$  se incremente también conservando la misma tendencia.

El valor de las variables ajustadas  $c_1$  a  $c_4$  (véase ecuación 45) así como de  $\sigma$  y  $R^2$  correspondiente a los ajustes de la figura 29 se muestran en la tabla 5. El coeficiente de correlación más alto se obtuvo para los datos a 47°C (cuadrados) aunque es de tomar en cuenta que en ningún caso el valor es menor a 0.996. En general los valores de  $c_4$  tienden a ser números cercanos a cero ya sea por arriba o por debajo de este; las demás variables tienen a aumentar su valor con la temperatura.

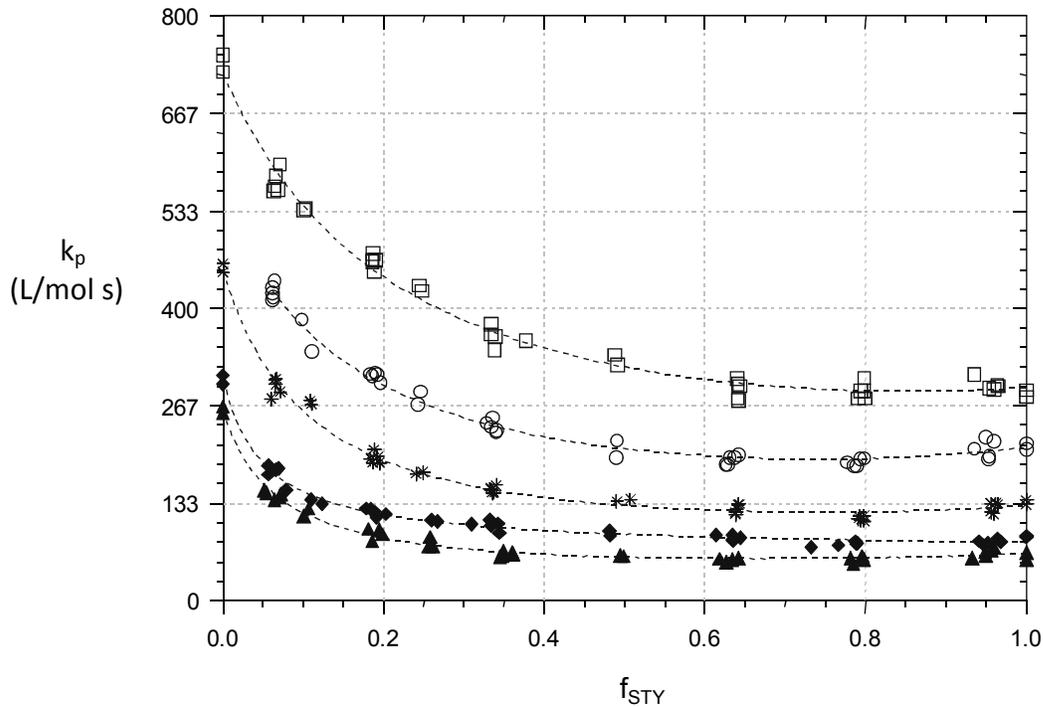
Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos por los ajustes a los datos de *Fukuda* y *colaboradores* se observan en las figuras 30 y 31.  $k_1$  muestra un comportamiento lineal a temperaturas bajas su tendencia presenta cambios sobre todo a conversiones altas al aumentar la temperatura,  $k_2$  decae rápidamente alrededor de 0.2 de conversión y se recupera un poco al final alrededor de 0.8, al aumentar la temperatura este cambio es más notorio. Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  obtenidos por los ajustes a los datos de *Coote* y *colaboradores* se observan en las figuras 32 y 33. Las figuras muestran una tendencia semejante a la de las figuras 30 y 31 además de un comportamiento similar con la temperatura. En comparación con los datos de  $k$  obtenidos por los ajustes de *Fukuda* y *colaboradores* vemos que  $k_1$  muestran la misma tendencia al final de la reacción y  $k_2$  muestran la misma tendencia al principio de la misma. Los



## Resultados



resultados obtenidos son muy parecidos a los resultados obtenidos por PL-SEC-DV y PL-SEC-DRI.



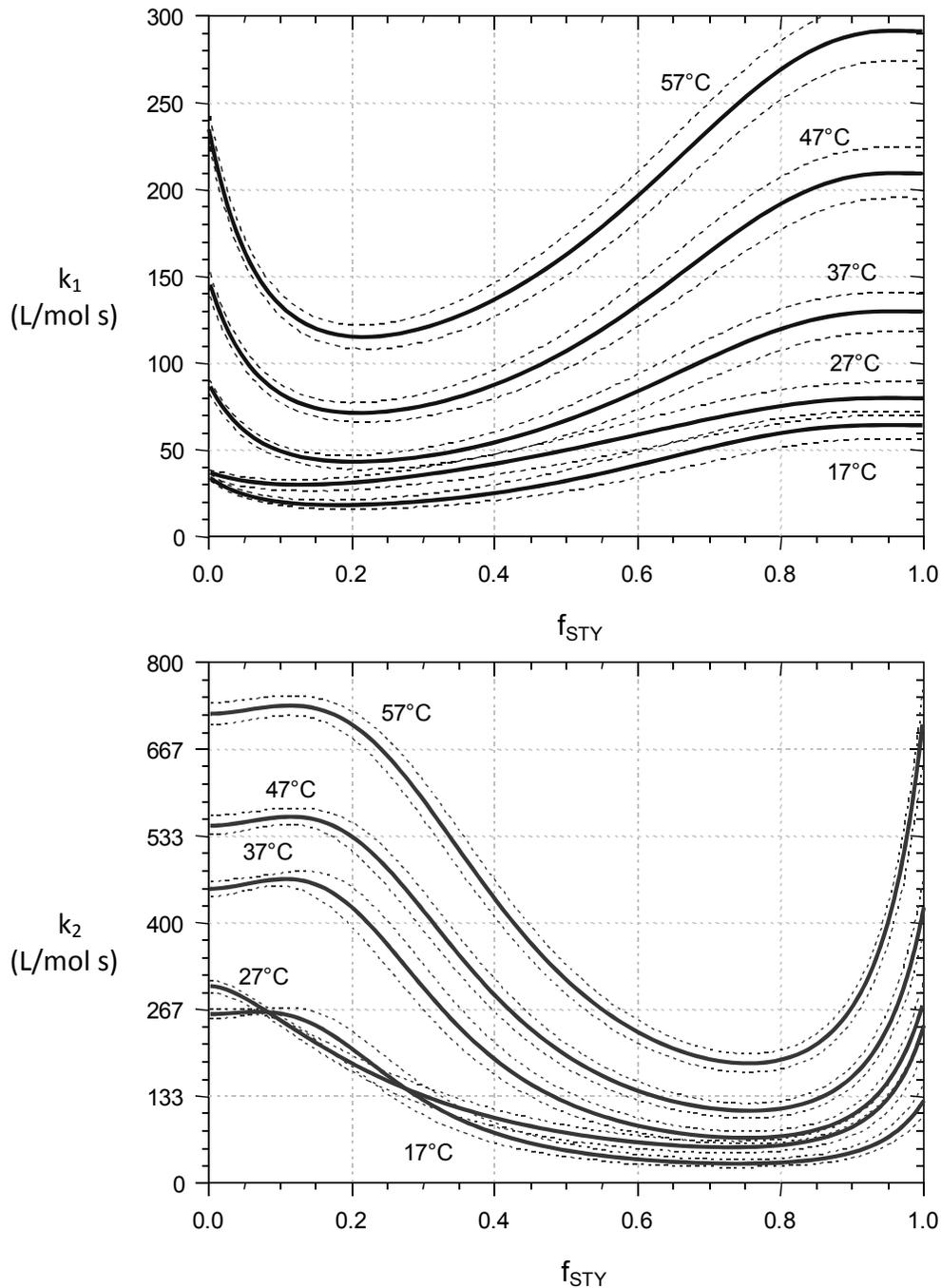
**Figura 29:** Datos de  $k_p$  vs  $f$  para la serie de datos experimentales obtenidos por PL-SEC-LALLS, ajustados a la ecuación (45) Los datos fueron tomados del trabajo de [Coote et al 1997]. Las líneas punteadas representan los ajustes realizados.

**Tabla 5:** Parámetros ( $c_1...c_4$ ), desviación estándar ( $\sigma$ ) y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para los ajustes a los datos de la figura 29.

	▲ 17°C	◆ 27°C	✱ 37°C	○ 47°C	□ 57°C
$C_1$	1.3089	0.2224	3.2591	28.9426	71.9517
$C_2$	0.0050	0.0007	0.0072	0.0526	0.0997
$C_3$	0.0712	0.0142	0.0612	0.2669	0.3574
$C_4$	-0.0403	0.0004	-0.0355	-0.1767	-0.2065
$\sigma$	5.4954	5.6338	9.3294	9.4397	14.0386
$R^2$	0.99711	0.99805	0.99789	0.99880	0.99887



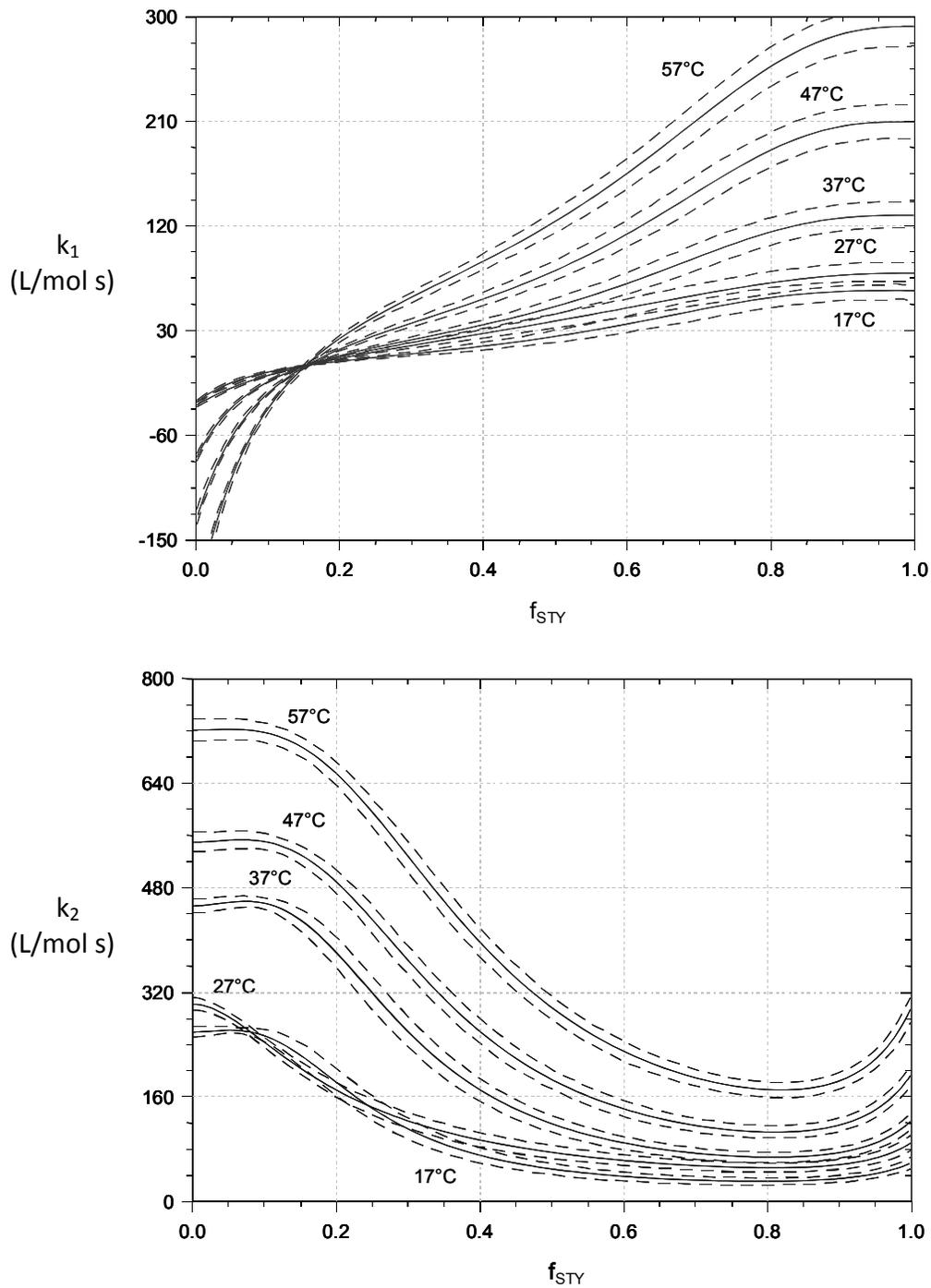
## Resultados



**Figuras 30 y 31:** Estimación de  $k_1$  y  $k_2$  utilizando los datos obtenidos de los ajustes de la figura 29 y los datos de  $r$  de [Fukuda et al, 1985]. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



## Resultados



**Figura 32 y 33:** Estimación de  $k_1$  y  $k_2$  utilizando los datos obtenidos de los ajustes de la figura 29 y los datos de  $r$  de [Coote et al 1997]. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



## IV.2 Copolimerización de DA/DMA

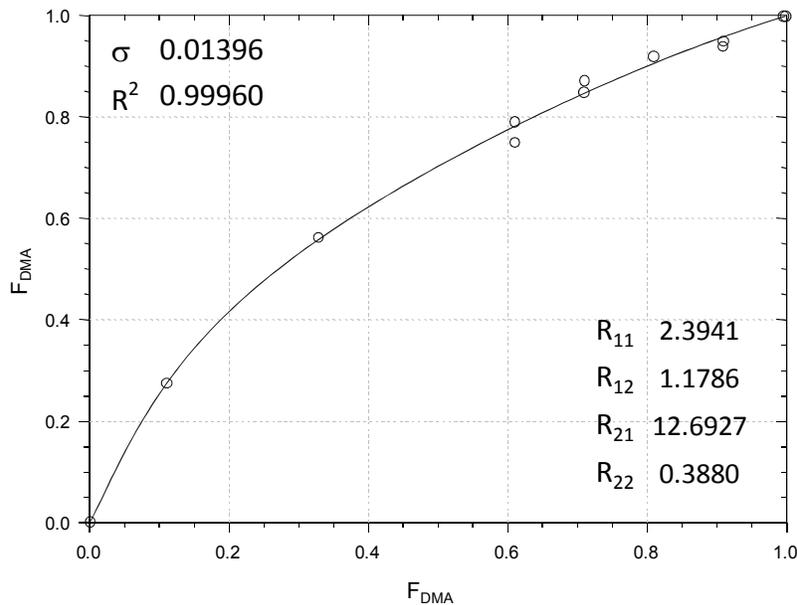
Los resultados del ajuste de los datos composición  $F$  vs  $f$  y de  $k_p$  vs  $f_{DMA}$  se muestran en la figura 34 y 35 respectivamente e incluyen el valor de las variables ajustadas así como de  $\sigma$  y  $R^2$ . En la figura 34 observamos que los datos de composición presentan un buen ajuste al MP. En la figura 35 se muestra que el valor de  $k_p$  desciende forma exponencial y tiende a ser constante alrededor de 0.2 de conversión en adelante. La tendencia es semejante al caso de la copolimerización de STY/MMA pero el descenso en el valor de  $k_p$  es más notorio.

Los datos de  $r_1$  y  $r_2$  se muestran en la figura 36, ambas  $r$  pueden considerarse que tienen un comportamiento constante alrededor de 2.2 para  $r_1$  y 0.4 para  $r_2$ .

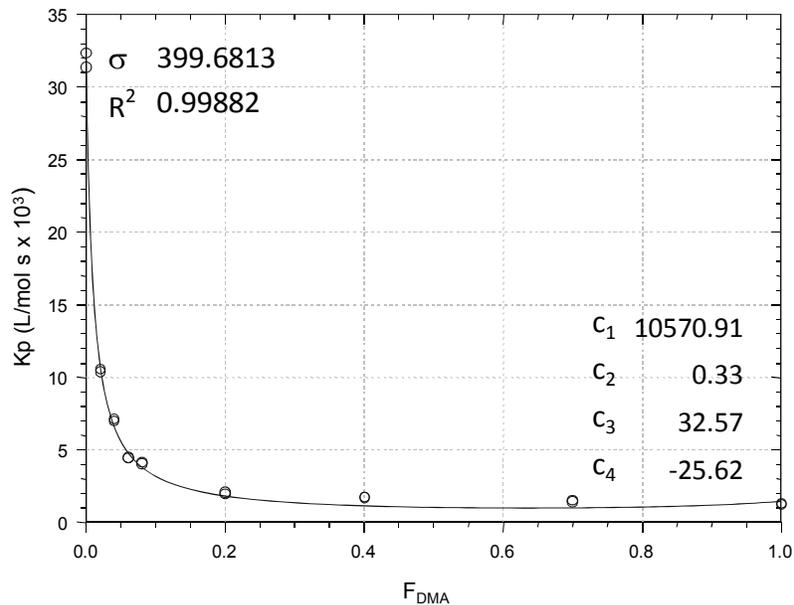
Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  se muestran en las figura 37 y 38 respectivamente. En la primera se observa que el valor de  $k_1$  desciende drásticamente al principio de la reacción y se vuelve más o menos constante alrededor de  $f=0.2$  recuperándose un poco al final. En el caso de  $k_2$  observamos dos zonas en las que el valor de  $k_2$  no es observable.



## Resultados



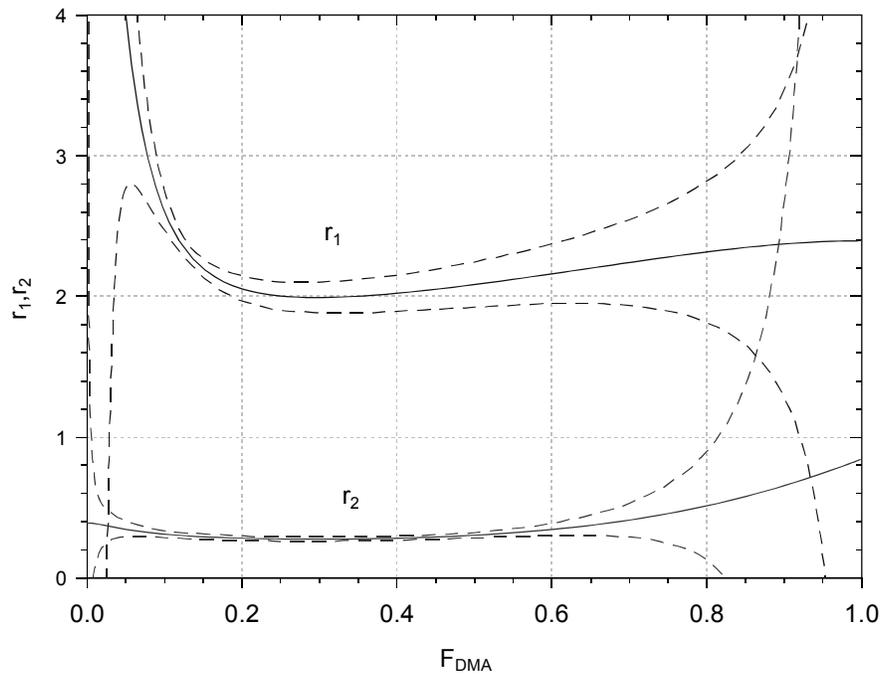
**Figura 34:** Datos de  $F$  vs  $f$  para la serie de datos experimentales de la copolimerización de DA/DMA, ajustados a la ecuación (41) MP. Los datos fueron tomados del trabajo de [Müller, 2005]. La línea representa el ajuste realizado.



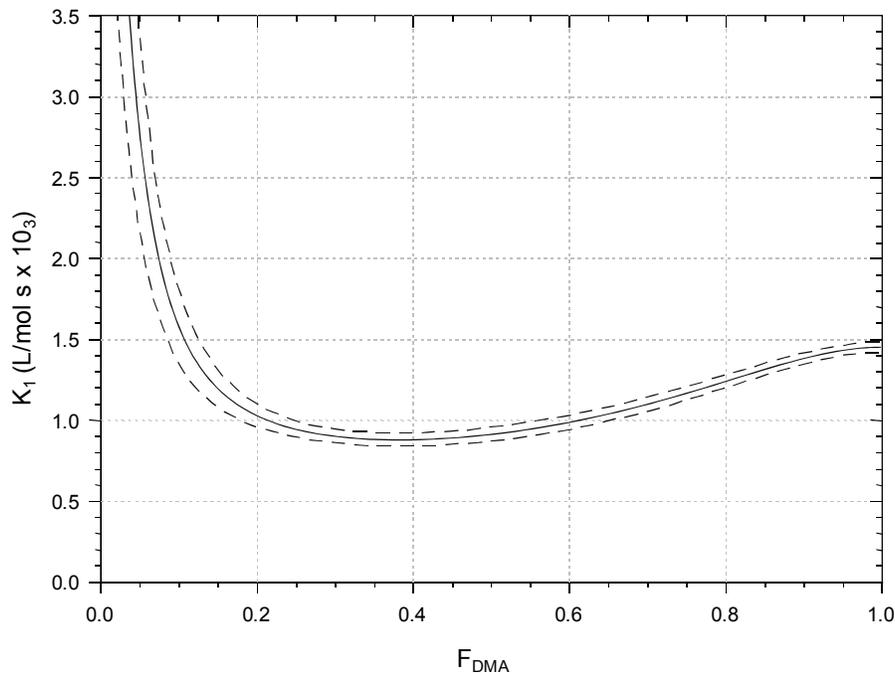
**Figura 35:** Datos de  $F$  vs  $k_p$  para la serie de datos experimentales de la copolimerización de DA/DMA, ajustados a la ecuación (45) Los datos fueron tomados del trabajo de [Müller, 2005]. La línea representa el ajuste realizado.



## Resultados



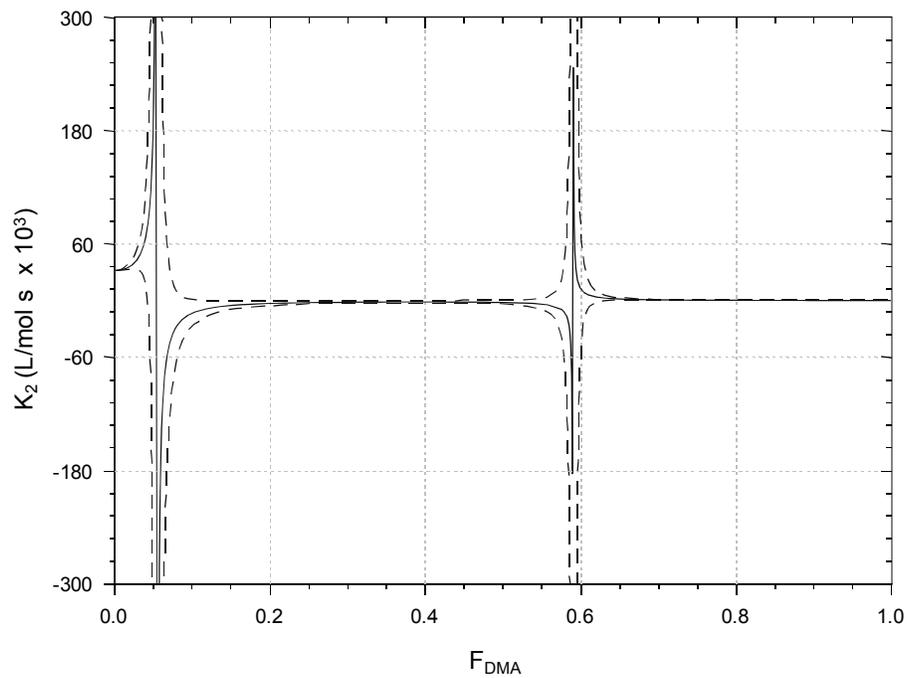
**Figura 36:** Estimación de  $r_1$  y  $r_2$  con los datos de la figura 34. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



**Figura 37:** Estimación de  $k_1$  para los datos de la copolimerización de DA/DMA. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



## Resultados



**Figura 38:** Estimación de  $k_2$  para los datos de la copolimerización de DA/DMA. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



### IV.3 Copolimerización de DA/MMA

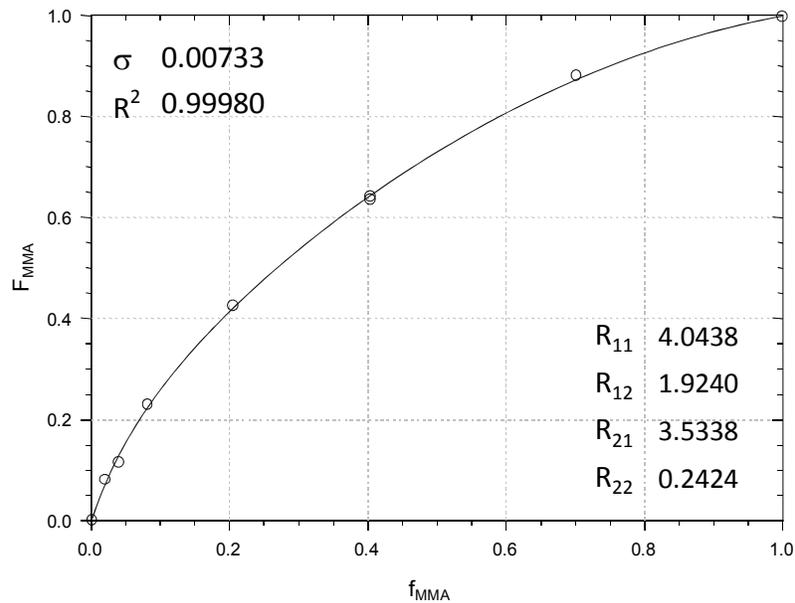
Los resultados del ajuste de los datos composición  $F$  vs  $f$  y de  $k_p$  vs  $f_{DMA}$  se muestran en la figura 39 y 40 respectivamente e incluyen el valor de las variables ajustadas así como de  $\sigma$  y  $R^2$ . En la figura 39 observamos que los datos de composición presentan un buen ajuste al MP. En la figura 40 se muestra que el valor de  $k_p$  desciende forma exponencial y tiende a ser constante alrededor de 0.25 de conversión en adelante. La tendencia es semejante al caso de la copolimerización de STY/MMA pero el descenso en el valor de  $k_p$  es más notorio.

Los datos de  $r_1$  y  $r_2$  se muestran en la figura 41,  $r_1$  presenta un ligero cambio de 1.4 a 2.9 tomando en cuenta las barras de error,  $r_2$  puede considerarse constante alrededor de 0.4.

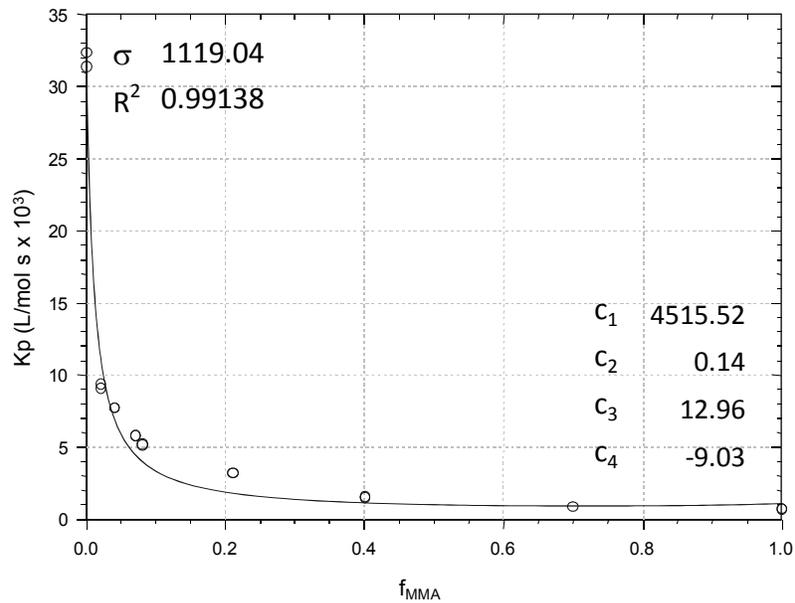
Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  se muestran en las figura 42 y 43 respectivamente. En la primera se observa que el valor de  $k_1$  presenta cambios a todo lo largo de la reacción presentando un máximo en  $f=0.15$ . En el caso de  $k_2$  observamos dos zonas en las que el valor de  $k_2$  no es observable.



## Resultados



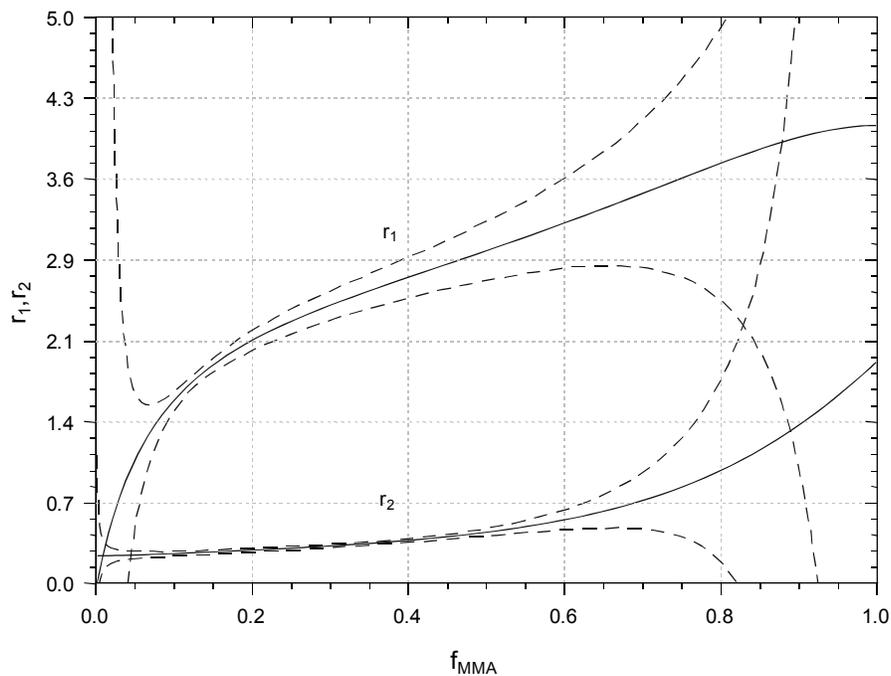
**Figura 39:** Datos de  $F$  vs  $f$  para la serie de datos experimentales de la copolimerización de DA/MMA, ajustados a la ecuación (41) MP. Los datos fueron tomados del trabajo de [Müller, 2005]. La línea punteada representa el ajuste realizado.



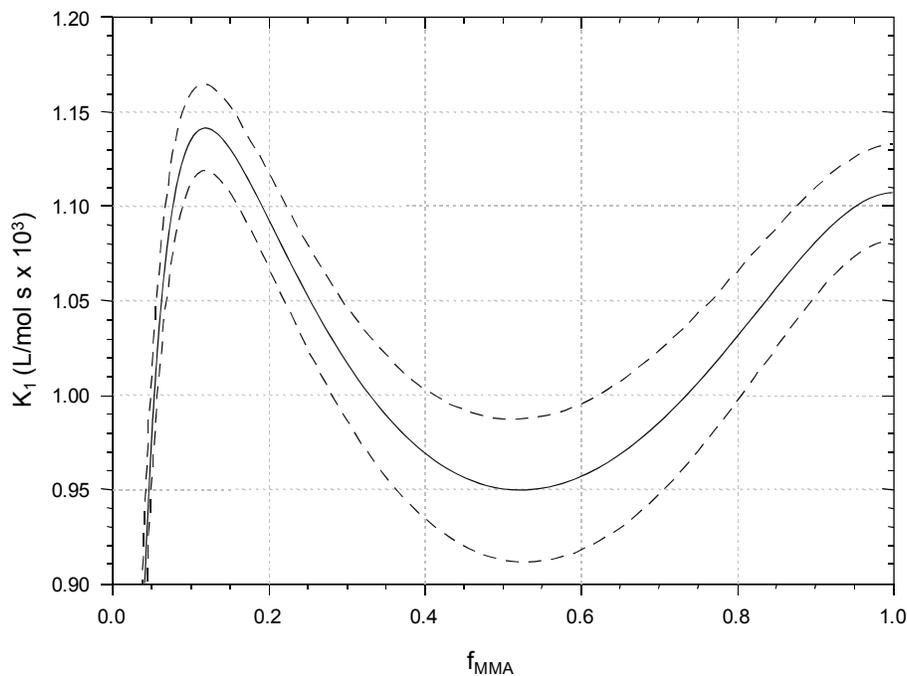
**Figura 40:** Datos de  $F$  vs  $k_p$  para la serie de datos experimentales de la copolimerización de DA/MMA, ajustados a la ecuación (45) Los datos fueron tomados del trabajo de [Müller, 2005]. La línea punteada representa el ajuste realizado.



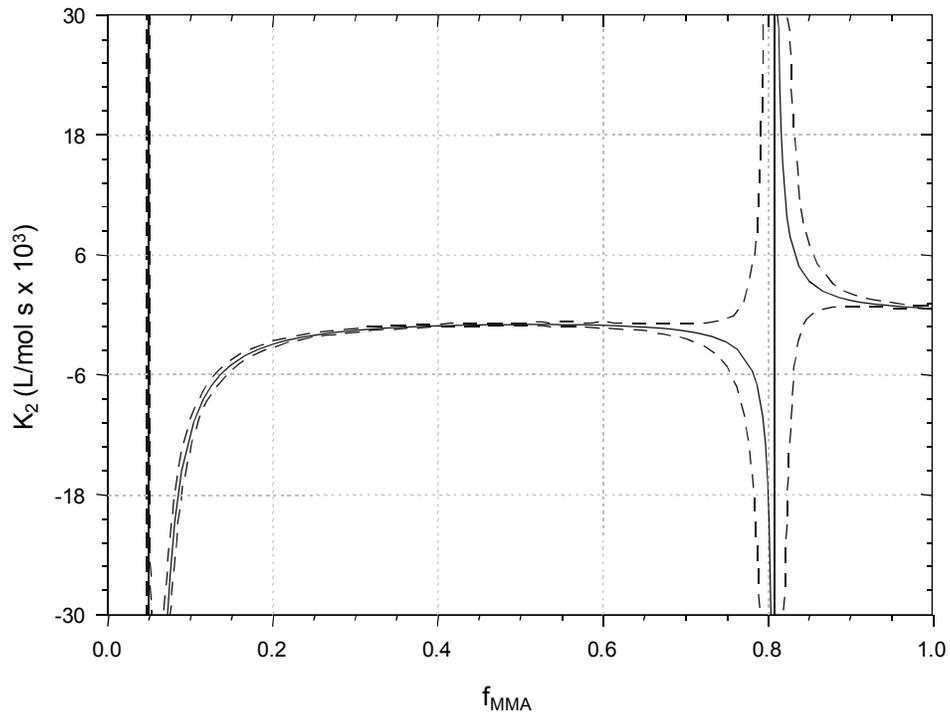
## Resultados



**Figura 41:** Estimación de  $r_1$  y  $r_2$  con los datos de la figura 39. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



**Figura 42:** Estimación de  $k_1$  para los datos de la copolimerización de DA/MMA. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



**Figura 43:** Estimación de  $k_2$  para los datos de la copolimerización de DA/MMA. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



#### IV.4 Copolimerización de MA/DMA

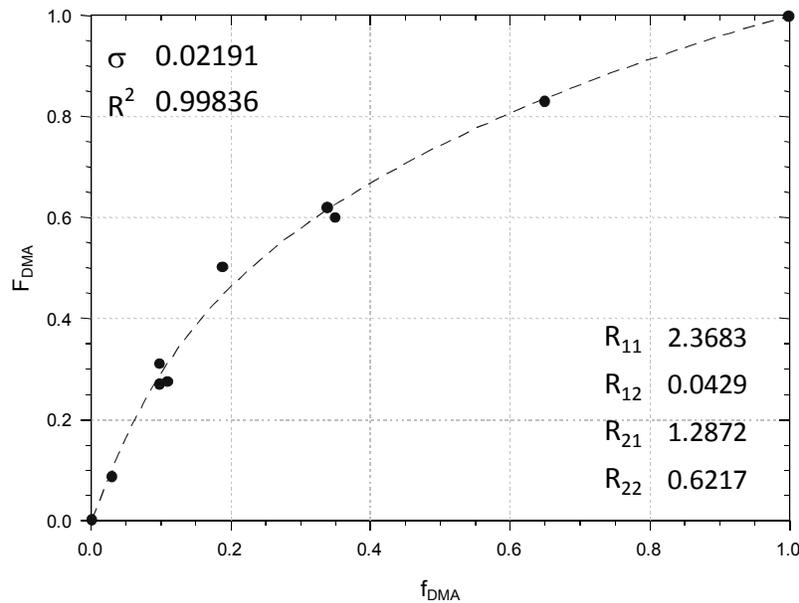
Los resultados del ajuste de los datos composición  $F$  vs  $f$  y de  $k_p$  vs  $f_{DMA}$  se muestran en la figura 44 y 45 respectivamente e incluyen el valor de las variables ajustadas así como de  $\sigma$  y  $R^2$ . En la figura 44 observamos que los datos de composición presentan un buen ajuste al MP. En la figura 45 se muestra que el valor de  $k_p$  desciende forma exponencial y tiende a ser constante alrededor de 0.25 de conversión en adelante. La tendencia es semejante al caso de la copolimerización de STY/MMA pero el descenso en el valor de  $k_p$  es más notorio.

Los datos de  $r_1$  y  $r_2$  se muestran en la figura 46,  $r_1$  presenta un decaimiento de 5.5 hasta 2 tomando en cuenta las barras de error,  $r_2$  puede considerarse constante alrededor de 0.4.

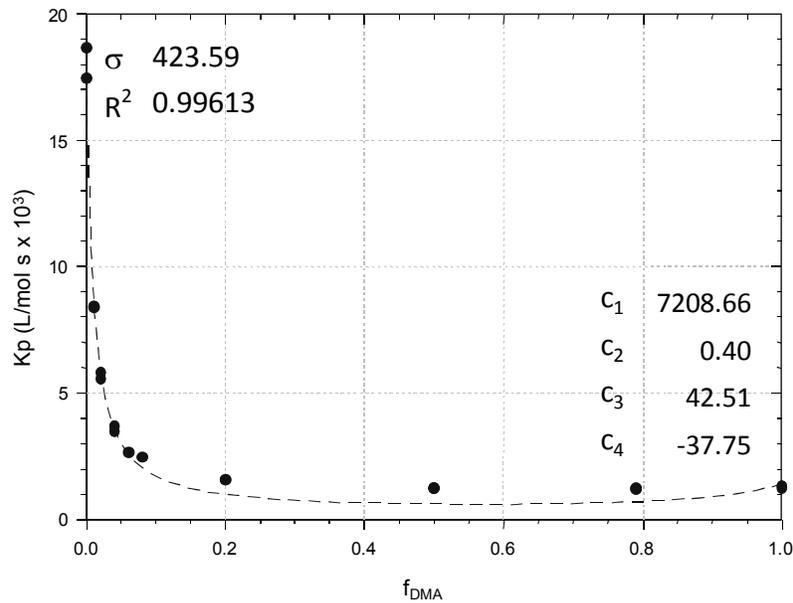
Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  se muestran en las figura 47 y 48 respectivamente. En la primera se observa que el valor de  $k_1$  decae al principio de la reacción hasta un  $f=0.2$  donde  $k_1$  toma un valor cercano a  $0.6 \times 10^3$  L/mol s y se recupera un poco al final de la misma. En el caso de  $k_2$  observamos dos zonas en las que el valor de  $k_2$  no es observable.



## Resultados



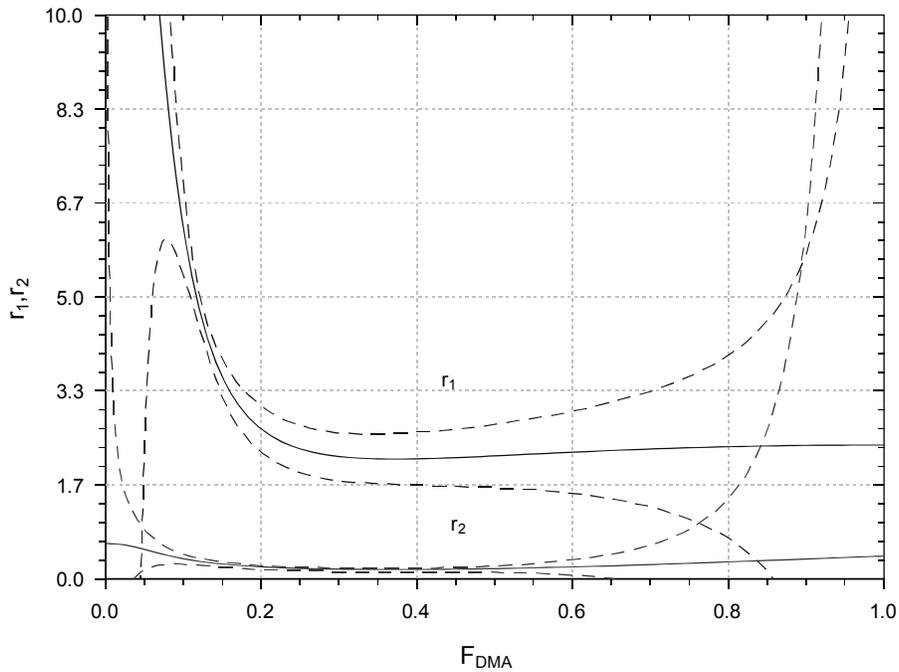
**Figura 44:** Datos de  $F$  vs  $f$  para la serie de datos experimentales de la copolimerización de MA/DMA, ajustados a la ecuación (41) MP. Los datos fueron tomados del trabajo de [Müller, 2005]. La línea punteada representa el ajuste realizado.



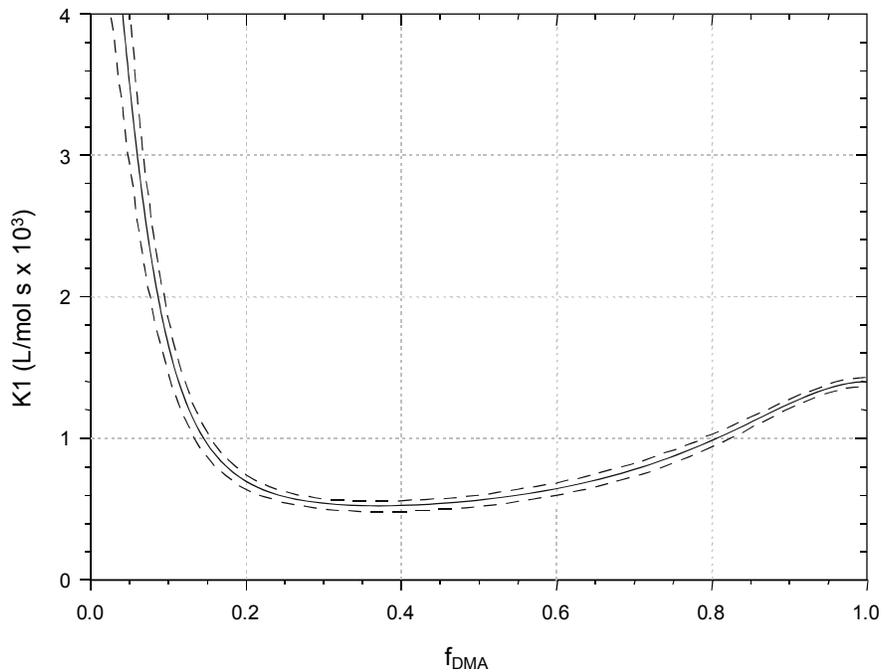
**Figura 45:** Datos de  $F$  vs  $kp$  para la serie de datos experimentales de la copolimerización de MA/DMA, ajustados a la ecuación (45) Los datos fueron tomados del trabajo de [Müller, 2005]. La línea punteada representa el ajuste realizado.



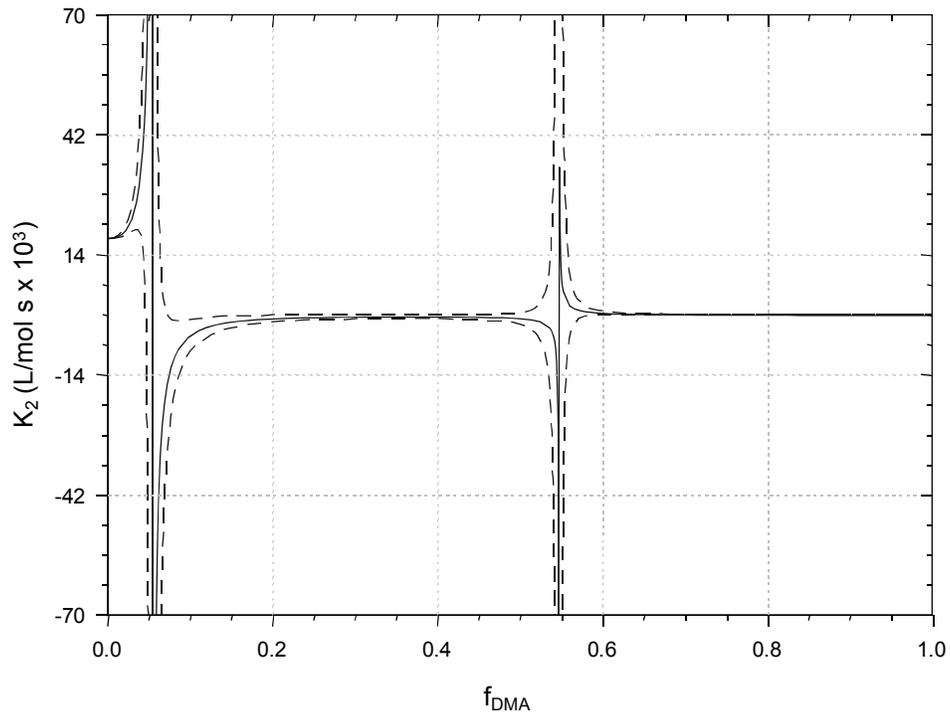
## Resultados



**Figura 46:** Estimación de  $r_1$  y  $r_2$  con los datos de la figura 44. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



**Figura 47:** Estimación de  $k_1$  para los datos de la copolimerización de MA/DMA. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



**Figura 48:** Estimación de  $k_2$  para los datos de la copolimerización de MA/DMA. En este caso observamos dos zonas en las que el valor de  $K_2$  no es observable. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



## IV.5 Copolimerización de MA/MMA

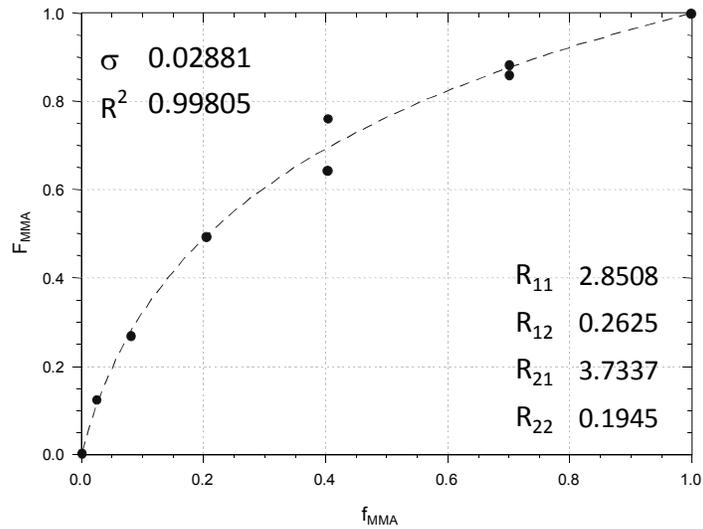
Los resultados del ajuste de los datos composición  $F$  vs  $f$  y de  $k_p$  vs  $f_{DMA}$  se muestran en la figura 49 y 50 respectivamente e incluyen el valor de las variables ajustadas así como de  $\sigma$  y  $R^2$ . En la figura 49 observamos que los datos de composición presentan un buen ajuste al MP. En la figura 50 se muestra que el valor de  $k_p$  desciende forma exponencial y tiende a ser constante alrededor de 0.25 de conversión en adelante. La tendencia es semejante al caso de la copolimerización de STY/MMA pero el descenso en el valor de  $k_p$  es más notorio.

Los datos de  $r_1$  y  $r_2$  se muestran en la figura 51,  $r_1$  y  $r_2$  puede considerarse ambas constantes alrededor de 2.7 y 0.4 respectivamente

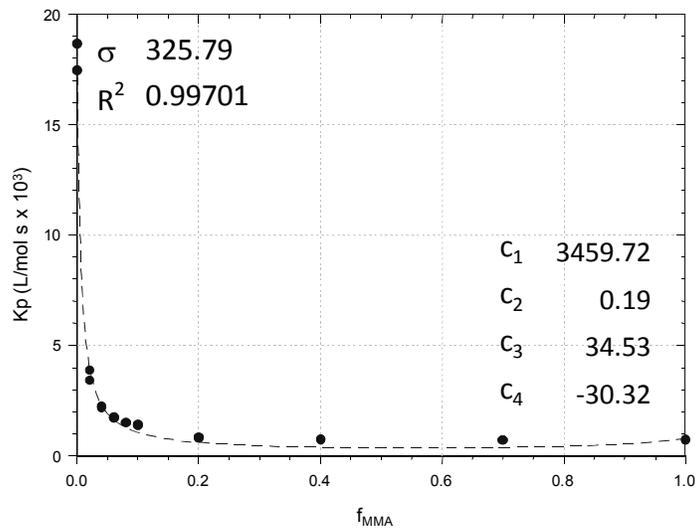
Los datos de  $k_1$  y  $k_2$  se muestran en las figura 52 y 53 respectivamente. En la primera se observa que el valor de  $k_1$  decae al principio de la reacción hasta un  $f=0.4$  donde  $k_1$  toma un valor cercano a 250 (L/mol s) y se recupera un hacia el final de la reacción a un valor 790 (L/mol s). En el caso de  $k_2$  observamos dos zonas en las que el valor de  $k_2$  no es observable.



## Resultados



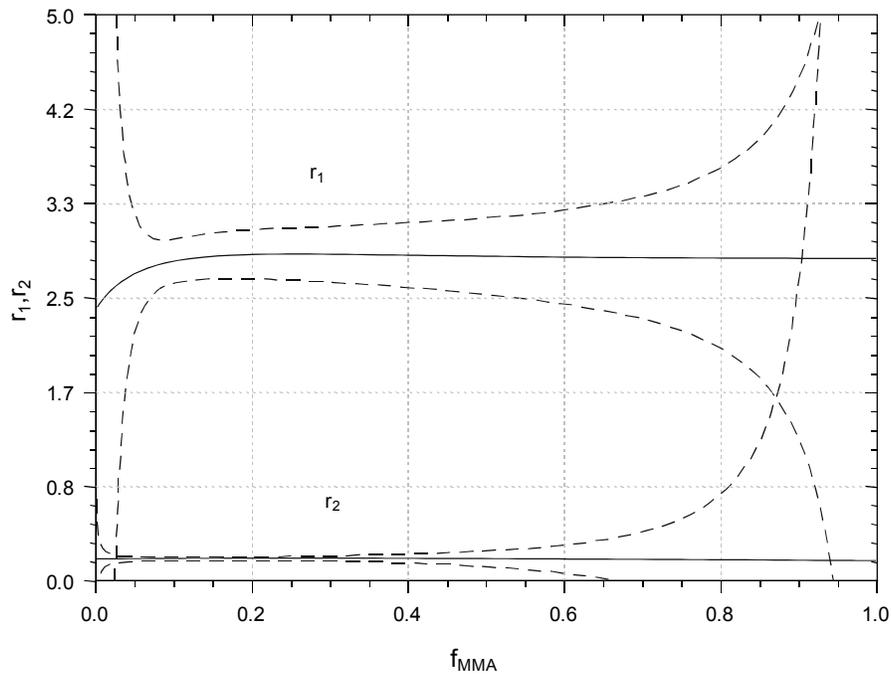
**Figura 49:** Datos de  $F$  vs  $f$  para la serie de datos experimentales de la copolimerización de MA/MMA, ajustados a la ecuación (41) MP. Los datos fueron tomados del trabajo de [Müller, 2005]. La línea punteada representa el ajuste realizado.



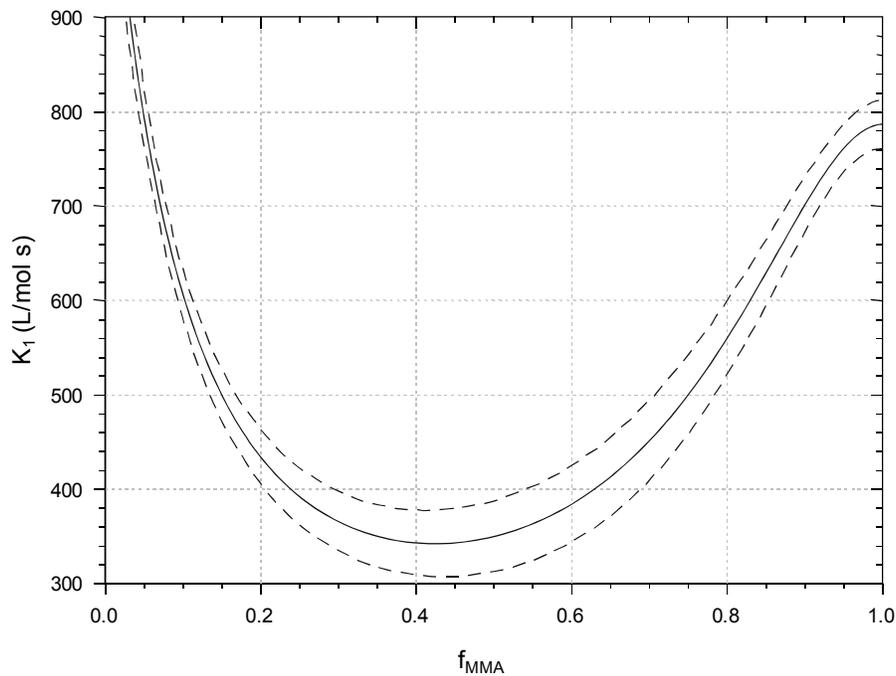
**Figura 50:** Datos de  $F$  vs  $k_p$  para la serie de datos experimentales de la copolimerización de MA/MMA, ajustados a la ecuación (45). Los datos fueron tomados del trabajo de [Müller, 2005]. La línea punteada representa el ajuste realizado.



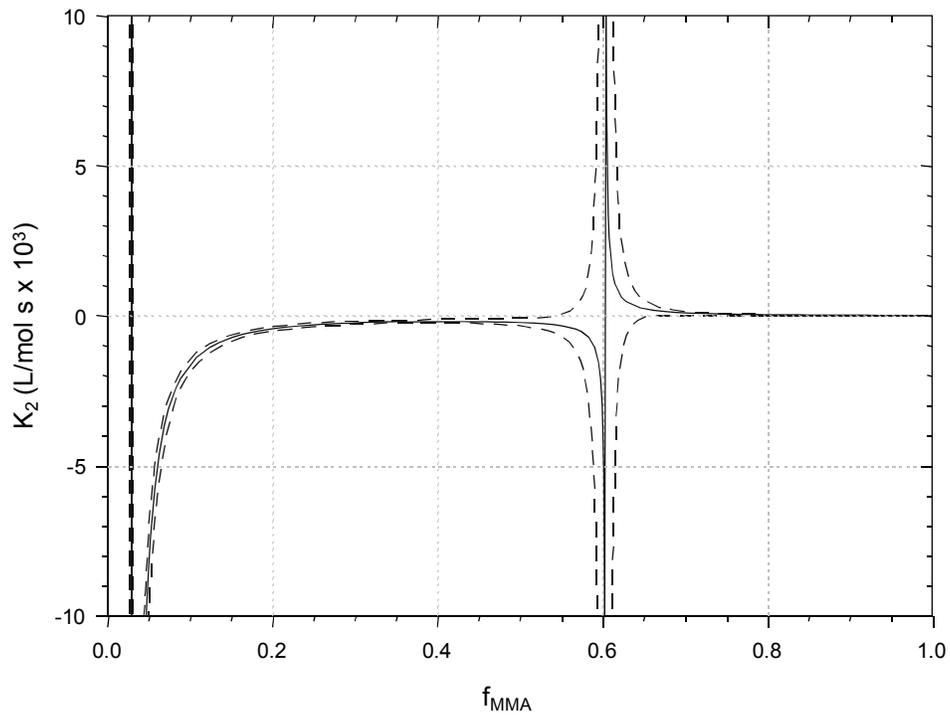
## Resultados



**Figura 51:** Estimación de  $r_1$  y  $r_2$  con los datos de la figura 49. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



**Figura 52:** Estimación de  $k_1$  para los datos de la copolimerización de MA/MMA. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



**Figura 53:** Estimación de  $k_2$  para los datos de la copolimerización de MA/MMA. En este caso observamos dos zonas en las que el valor de  $K_2$  no es observable. Las líneas punteadas corresponden a las barras de error de la estimación.



## V. CONCLUSIONES

### V.1 Copolimerización de STY/MMA

Los resultados obtenidos de la estimación de  $r$  utilizando los datos de [Coote et al 1997] y de [Fukuda et al, 1985] muestran varias diferencias. Recordemos que estos casos representan un ajuste en el cual hay una gran cantidad de error y uno en el que error es mínimo.

En la figura 17 correspondiente a los datos de Coote se observa que en cierto intervalo de la composición  $r_2$  toma valores negativos lo cual nos indica que una de las dos constantes de reacción que definen a esta variable es negativa ( $k_{21}$  ó  $k_{22}$ ) y que ésta reacción ocurre de manera inversa a valores de composición bajos ( $f$ ); esto no es posible dado que las reacciones de copolimerización por radicales libres no son reversibles. Tomando en cuenta las barras de error, podemos considerar  $0.4 < r_1 < 0.7$  y  $0.2 < r_2 < 0.25$ .

Las  $r$  obtenidas por los datos de Fukuda (ver figura 18) muestran un comportamiento similar en comparación con los datos de Coote. Presentan valores de  $r_1$  y  $r_2$  que pueden considerarse constantes alrededor de 0.56 y 0.49 respectivamente.

En el *Polymer Handbook* podemos encontrar valores reportados  $r_1$  y  $r_2$  que varían de  $0.396 < r_1 < 0.62$  y  $0.22 < r_2 < 0.63$ . El promedio de los valores reportados para  $r_1$  es 0.503 y para  $r_2$  es 0.474. La comparación de estos valores con los obtenidos por el método integro-diferencial la podemos observar en la tabla 6.



**Tabla 6:** Valores de  $r_1$  y  $r_2$  para el sistema STY/MMA obtenidos por diferentes métodos.

Método	$r_1$	$r_2$	T (°C)
Kelen-Tudos*	0.62	0.59	25
Error en variables*	0.564	0.54	50
Integro-Diferencial <sup>1</sup>	$0.50 < r_1 < 0.80$	$0.05 < r_2 < 0.40$	20
Integro-Diferencial <sup>2</sup>	0.53	0.48	40
Error en variables	0.52	0.47	28
Error en variables*	0.49	0.418	45
Kelen-Tudos*	0.42	0.32	30

\*Valores re calculados por el método indicado. 1. Estimación con datos de [Coote et al 1997]. 2. Estimación con datos de [Fukuda et al, 1985].

Podemos decir que el método da un buen estimado de los valores de  $r$  incluso cuando los datos experimentales de composición del copolímero no representan un ajuste adecuado al modelo utilizado, en este caso el MP (ver figura 15 y figura 16). Sin embargo, un ajuste adecuado a estos datos nos da una mejor descripción del valor de  $r$  que concuerda con lo predicho por el MGML.

Aunque el método integro-diferencial nos da una tendencia del valor de  $r$  a lo largo de la composición no es posible observar un cambio realmente importante en estos valores con excepción a valores de composición bajos y altos, sin embargo la incertidumbre en estas zonas es demasiado y no podemos afirma que realmente exista un cambio importante.

Los valores obtenidos de  $r$  tanto por los datos de *Coote y colaboradores* y los de *Fukuda y colaboradores* fueron utilizados después para la estimación de  $K$  con el objeto de analizar el efecto del error contenido en los ajustes a los datos de composición sobre estas variables. Los



## Conclusiones



estimados obtenidos para  $k_1$  y  $k_2$  pueden observarse, en comparación, en varios pares de figuras dependiendo el tipo de detector utilizado para medir la distribución del peso molecular (DV ver figura 20 a 23; DRI ver figuras 25 a 28 y LALLS ver figuras 30 a 33). En general podemos observar que los valores de  $K$  tienden a tener un comportamiento constante a temperaturas bajas, y conforme la temperatura aumenta este comportamiento constante cambia hacia un comportamiento de una curva exponencial cada vez más claro.

La estimación de estos valores en la literatura se ha hecho a través del MGML considerando que estos parámetros son constantes. Estos valores se han reportado en la literatura alrededor de 160 L/mol s para STY a 40°C [Buback et al 2001] y 648 L/mol s para MMA a 50°C [Buback et al 2001] por ejemplo. Sin embargo si observamos los resultados obtenidos por el método integro diferencial vemos que tanto  $k_1$  como  $k_2$  presentan tendencias que no describen un comportamiento constante sobre todo a temperaturas altas. Conforme se aumenta la temperatura del medio los valores de  $K$  varían de forma más drástica en función de la composición. Incluso podemos observar que a una temperatura de 57°C  $K_1$  varía desde un máximo de 780 L/mol s hasta un mínimo de 170 L/mol s lo cual es un cambio considerable.

Es interesante notar que la mayoría de los valores reportados en la literatura se encuentran en las gráficas que obtuvimos por el método integro diferencial en valores de  $f$  cercanos a cero. Dado que estos valores son considerados parámetros constantes por el MGML entonces este modelo no da una descripción adecuada de los valores de  $k_p$ . Esto también ha sido reportado previamente en la literatura pero sin dar alguna explicación al respecto. En este caso, podemos decir que para



## Conclusiones



que el MGML de una descripción adecuada de  $k_p$  es necesario considerar que los parámetros  $k_1$  y  $k_2$  varían en función de la temperatura y la composición del sistema.

Ahora, comparando las tendencias de  $K$  obtenidas a partir de las  $r$  obtenidas por los datos de *Coote y colaboradores* y *Fukuda y colaboradores* (los cuales recordemos, representan los casos en que tenemos un considerable error en ajuste para los datos de *Coote y colaboradores* y uno mucho menor para los datos de *Fukuda y colaboradores*) podemos observar que tanto  $k_1$  como  $k_2$  presentan zonas en las que las tendencias predichas por ambos datos coinciden: para  $K_1$  esta zona se encuentra después de  $f=0.7$  y para  $k_2$  antes de  $f=0.75$ . Esto reafirma que las tendencias descritas en estas zonas describen de forma adecuada los valores de  $K$ . Sin embargo, si observamos las figuras 20, 25 y 30 veremos que alrededor de  $f=0.15$  hay un cruce de las curvas de  $k_1$  a todas las temperaturas y por debajo de este valor toman valores negativos, lo cual nos indican que en esta zona la reacción no se lleva a cabo. Eso posiblemente sea causa del error contenido en el ajuste de los datos de composición del cual provienen estos resultados. Esto nos indica que entre menor sea el error contenido en estos ajustes mejor será la descripción de la trayectoria de las  $K$ , este mismo efecto se observa en menor grado en las figuras que describen a  $k_2$  obtenidas por los datos de *Coote y colaboradores* en comparación con los datos de *Fukuda y colaboradores* en la zona de  $f=0.75$  a 1 aunque en este caso no tenemos forma de discriminar algunos resultados. El modelo integro diferencial utiliza la desviación estándar de los datos ajustados o suavizados para calcular el error contenido en los datos experimentales. Esto es posible solo en los casos que el suavizado de datos es adecuado y representa de forma adecuada



## Conclusiones



los datos experimentales. Sin embargo se demostró que hay cierto error contenido en las estimaciones finales que se debe en parte al ajuste realizado por algún modelo matemático.

Comparando la generalidad de los resultados (ajustes de  $k_p$  vs  $f$ , y las tendencias de  $K$ ) obtenidos por las mediciones de distribución de peso molecular echas con los tres distintos detectores (DV, DRI y LALLS) observamos que son prácticamente iguales y describen las mismas trayectorias para las  $K$  incluso con las misma diferencias entre los resultados obtenidos por los datos de *Coote y colaboradores* y *Fukuda y colaboradores*. De igual forma las barras de error son prácticamente las mismas para los resultados obtenidos con los datos medidos por estos tres detectores. Esto nos quiere decir que no hay forma a través de esta metodología de distinguir entre el error contenido por los datos medidos por un detector u otro, posiblemente se requiera de un método más sensible al error para hacerlo. La diferencia más notoria observable en estos resultados obtenidos por las mediciones hechas con estos detectores se encuentra en las curvas que describen las tendencias de  $k_2$  a 17°C y 27°C en las cuales observamos cero, uno o dos cruces de estas curvas en lugar según el tipo de detector utilizado. Sin embargo esto no nos da motivo alguno para discriminar el uso de uno u otro bajo la luz de nuestras estimaciones.



En conclusión:

- Se comprobó que la metodología es adecuada para el cálculo de variables cinéticas relacionadas con los sistemas de copolimerización por radicales libres, en este caso de  $r$  y  $K$  al encontrar que los valores estimados por este método concuerdan con valores reportados en la literatura.
- Los valores  $r$  se pueden considerar constantes como se reportan en la literatura y como son predichos por el MGML.
- Los valores de  $K$  tienden a ser constantes a temperaturas bajas, pero al ir aumentando la temperatura éstos presentan un comportamiento que varía en función de la composición y que no puede considerarse constante como lo predice el MGML. Para que éste modelo de una descripción adecuada de los valores de  $k_p$  es necesario tomar en cuenta la variación de  $K$  con la temperatura y la composición.
- El error contenido en los ajustes de los datos experimentales afecta a los resultados obtenidos de forma notoria solo cuando éste ajuste contiene un error muy alto, ósea, que el ajuste no de una descripción adecuada de los datos experimentales.
- No hay forma de discriminar mediante este trabajo el uso de un detector DV, un DRI o un LALLS.



## V.2 Copolimerización de DA/DMA, DA/MMA, MA/DMA y MA/MMA

El MP describe adecuadamente los datos de composición de los distintos sistemas de acrilatos, esto se puede observar en las figuras 34, 39, 44 y 49 y sus gráficas de dispersión correspondientes (ver figuras 71, 73, 75 y 77 en anexo B). A diferencia de los buenos ajustes obtenidos para los datos de la constante global de composición  $k_p$  contra composición en la alimentación ( $f$ ) por la ecuación 49 (ver figuras 35, 40, 45 y 50 y sus correspondientes gráficas de dispersión 72, 74, 76 y 78 en anexo B), ésta ecuación no presenta ajustes tan buenos como en el caso de la copolimerización de STY/MMA, sobre todo con los ajustes de los datos de DA/MMA y MA/DMA donde se tienen los valores de  $R^2$  más bajos (0.99138 y 0.99613 respectivamente). Entonces, a pesar de presentar curvas con comportamientos semejantes, se deben buscar modelos matemáticos independientes en cada sistema de copolimerización o comprobar que un modelo utilizado previamente describe también otros datos de forma adecuada.

En DA/MMA y MA/DMA los valores de  $r_1$  presentan cierta tendencia que a diferencia de los demás casos puede no considerarse constante aun tomando en cuenta las barras de error (ver figura 41 y 46). En el caso de DA/MMA el valor de  $r_1$  varía desde 1.4 hasta 2.9 considerando las bandas de error, y en el caso de MA/DMA el valor desciende de 5.5 hasta 2 también tomando en cuenta las barras de error. Esto es un cambio interesante que debe ser tomado en cuenta y verificarse después tomando otra serie de datos de estos experimentos de copolimerización de estos monómeros. En todos los demás casos



## Conclusiones



(incluyendo los valores  $r_2$  de éstos mismos casos, DA/MMA y MA/DMA) se encuentra que los valores de  $r$  pueden ser considerados constantes al igual que en la copolimerización de STY/MMA.

También es interesante notar que todos los valores de  $r_1$  son mayores, en estos casos, a los valores de  $r_2$ ; y que los valores de  $r_1$  son valores que se encuentran siempre por encima de 1 lo que nos indican que éstos acrilatos tienden a reaccionar más fácilmente consigo mismo formando copolímeros con secciones grande de DA y MA. Esta tendencia a formar copolímeros en bloque para estos sistemas de copolimerización ha sido reportada anteriormente en la literatura y se encuentra bien estudiada con lo cual podemos afirmar que el método integro diferencial da una estimación adecuada de estas variables en estos sistemas de copolimerización.

En la tabla 7 podemos observar de forma resumida los valores de  $r$  obtenidos por este trabajo en comparación con los valores obtenidos por la referencia de la cual se tomaron los datos.

**Tabla 7:** Valores de  $r_1$  y  $r_2$  para los sistemas de acrilatos obtenidos en este trabajo y en el trabajo de referencia [Müller, 2005].

Sistema	Método integro diferencial		Método de error en variables	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
DA/DMA	2.15	0.39	2.22	0.38
DA/MMA	$1.4 < r_1 < 2.9$	0.31	2.42	0.29
MA/DMA	$2.0 < r_1 < 5.5$	0.27	2.66	0.25
MA/MMA	2.82	0.16	3.02	0.20

\*Todos los valores se calcularon con datos medidos a 22°C



## Conclusiones



Los valores de  $k_1$  presentan comportamientos distintos para cada caso (ver figuras 37, 42, 47 y 52), sin embargo en todos se comprueba que este valor no es constante a lo largo de la reacción a diferencia de lo reportado en la literatura y de lo predicho por el MGML. Es importante notar que a pesar de que se estimó la constante de homopolimerización para el mismo monómero dos veces (figuras 37 y 47 para DMA y 42 y 52 para MMA) esta variable no presenta el mismo comportamiento dado que la forma de reaccionar de un monómero consigo mismo en un sistema de copolimerización se ve afectado por el segundo monómero presente en la reacción el cual fue diferente en cada caso (DA y MA). Estas tendencias no habían sido reportadas anteriormente. Los valores de  $k_2$  presentaron dos zonas en los cuales su valor es indeterminado (no es observable) ósea que no tienen solución por medio de ésta metodología dado que en estos datos no se cumple la condición de independencia entre las ecuaciones utilizadas como lo plantea la ecuación 40.

En conclusión:

- Se comprobó que el MP da una buena descripción de los datos de composición para sistemas de copolimerización de acrilatos.
- Se deben buscar modelos matemáticos independientes en cada sistema de copolimerización para los datos de  $k_p$  vs  $f$ , o comprobar que un modelo utilizado previamente describe también otros datos de forma adecuada.



## Conclusiones



- Es necesario corroborar la tendencia obtenida para  $r_1$  en los casos de DA/MMA y MA/DMA, fuera de esto podemos considerar los demás valores  $r$  como constantes como han sido reportados previamente en la literatura.
- Se comprobó la tendencia de los copolímeros de acrilatos a forma copolímeros en bloque como se reporta en la literatura.
- Se reportaron tendencias de los valores de la constante de homopolimerización para DA y MA en reacción de copolimerización con DMA y MMA que no había sido reportadas anteriormente.



## **VI. TRABAJO FUTURO**

Es necesario para futuros trabajos contar con conjuntos de datos experimentales confiables y con modelos matemáticos que describan estos datos de forma adecuada. Estas dos características son fundamentales para el método integro diferencial y trabajan de forma conjunta en la obtención de resultados. Si bien se comprobó que el MP dio una buena descripción de los datos de composición en todos los casos tratados en este trabajo es necesario probar la descripción obtenida por otros modelos de copolimerización como el modelo último y el modelo Bootstrap [Harwood, 1987] y corroborar los resultados obtenidos de  $r$  y  $K$  a partir de estos modelos. De igual forma es necesario buscar otro modelo matemático que describa de forma adecuada los datos de  $k_p$  vs  $f$  para las copolimerización de los casos de acrilatos. Se encontró que los valores de  $K$  no son datos constantes a lo largo de la composición como había sido reportado anteriormente en la literatura. Es necesario probar esta metodología en otros sistemas de copolimerización para encontrar si existe o no alguna dependencia entre estas variables por lo menos para los sistemas de copolimerización que requieran una descripción detallada de estas variables. Es necesario comprobar también las tendencias de  $r_1$  obtenidas para los casos DA/MMA y MA/DMA con datos experimentales cercanos a las condiciones en las cuales se llevaron a cabo estos experimentos.

Se queda también como trabajo futuro probar el efecto de la temperatura sobre las variables cinéticas  $r$  y  $K$  en otros sistemas de copolimerización, para esto es necesario generar datos experimentales confiables que no ayuden a la obtención de estos resultados.



## ANEXOS

### A. Tabla de nomenclaturas

[I]	Concentración de iniciador
$[M_n]$	Concentración de monómero n en mol/L
$[M_1 \cdot]$	Concentración de radicales del monómero 1 (mol/L)
$[M_2 \cdot]$	Concentración de radicales del monómero 2 (mol/L)
DA	Dodecil acrilato
DMA	Dodecil metacrilato
DRI	Detector de índice refractivo
$E_{act}$	Energía de activación
$f$	Fracción de monómero en la alimentación
$F$	Fracción de monómero en el copolímero
MGML	Modelo general de Mayo-Lewis
$I$	Iniciador
$K$	Constante de homopolimerización (L/mol s)
$k_1$	Constante de homopolimerización 1 (L/mol s)
$k_2$	Constante de homopolimerización 2 (L/mol s)
$k_d$	Constante de disociación catalítica (L/mol s)
$K_p$	Constante global de propagación (L/mol s)
$k_t$	Constante de iniciación (L/mol s)
$k_{tc}$	Constante de terminación por unión (L/mol s)
$k_{td}$	Constante de terminación por desproporción (L/mol s)
$k_{tg}$	Constante de terminación global
LALLS	Detector barrido en línea de luz laser de bajo ángulo
LDPE	Polietileno de baja densidad
$M \cdot$	Monómero radical



---

$M_1$	Monómero 1
$M_2$	Monómero 2
$MA$	Metil acrilato
$MB$	Modelo Bootstrap de copolimerización
$MMA$	Metil meta-acrilato
$MP$	Modelo penúltimo de copolimerización
$MU$	Modelo último de copolimerización
$PL$	Pulsación laser
$PMMA$	Polimetil meta-acrilato
$PP$	Polipropileno
$PS$	Poliestireno
$r$	Coefficientes de reactividad
$R$	Radical
$r_1$	Coefficiente de reactividad 1
$r_{11}$	Coefficiente de reactividad 11 del MP
$r_{12}$	Coefficiente de reactividad 12 del MP
$r_2$	Coefficiente de reactividad 2
$r_{21}$	Coefficiente de reactividad 21 del MP
$r_{22}$	Coefficiente de reactividad 22 del MP
$R_d$	Rapidez de producción de radicales (mol/s)
$S$	Longitud de secuencia de una cadena polimérica
$SEC$	Cromatografía de exclusión de tamaño
$S_{M1}$	Longitud de secuencia de un monómero 1 (cm)
$S_{M2}$	Longitud de secuencia de un monómero 2 (cm)
$STY$	Estireno
$t_p$	tiempo entre pulsaciones laser (s)
$VD$	Viscosímetro diferencial
$\Delta H_r$	Entalpía de reacción



## B. Gráficas de dispersión

Las medidas de dispersión permiten evaluar la distancia de los valores de la variable a un cierto valor central y permiten identificar la concentración de los datos en un cierto sector del recorrido de la variable. Se trata de coeficiente para variables cuantitativas. En este caso se muestran las gráficas con la dispersión de los datos de cada uno de los ajustes realizados para este trabajo. Esto nos permite evaluar si el ajuste realizado fue o no fue adecuado para describir los datos experimentales de composición ( $F$  vs  $f$ ) y los de la constante global de propagación contra la composición en la alimentación ( $k_p$  vs  $f$ ) no solo a partir de los datos de  $\sigma$  y  $R^2$  si no también observando de forma clara como se encuentran dispersos los datos ajustados.

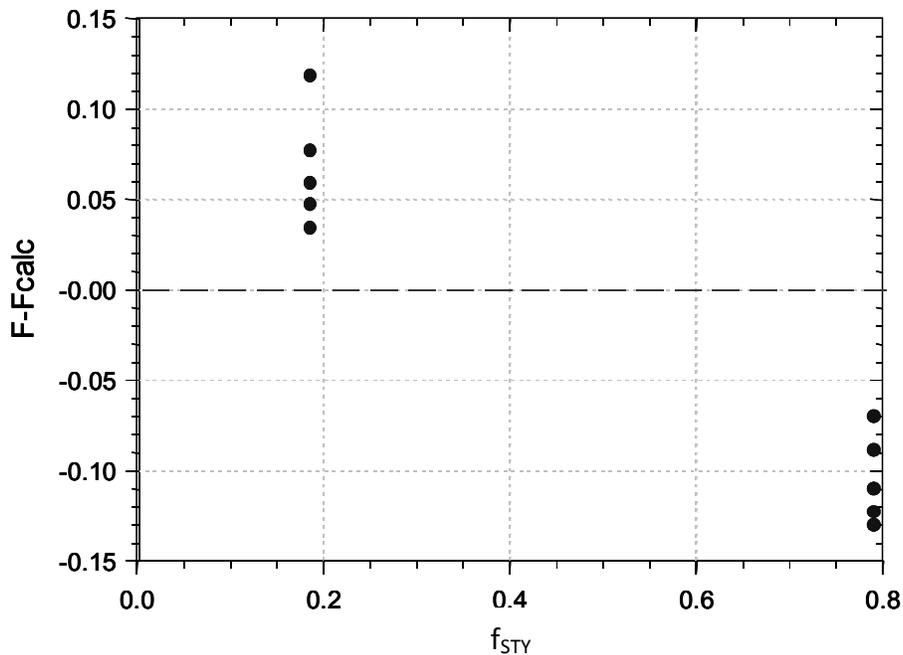
Estas figuras fueron obtenidas graficando la diferencia entre los datos experimentales ( $F$  y  $k_p$  experimentales) y los valores obtenidos por el ajuste realizado a estos datos ( $F_{calc}$  y  $k_{p,calc}$ ) contra el la variable en la cual se mueven, en este caso  $f$  ósea la composición en la alimentación.

Se espera que en un ajuste adecuado la cantidad de datos que estén por encima de línea de diferencia (que se allá siempre sobre la línea horizontal correspondiente al 0 del eje vertical y esta indicada en todas la figuras de esta sección por una línea punteada) sean más o menos la misma cantidad de datos que se encuentren por debajo de la misma independientemente de su posición, y que el rango de dispersión de datos en el eje vertical sea un valor considerablemente pequeño en comparación con la magnitud de los datos a graficar, por ejemplo, para los datos en los que se grafica  $F-F_{calc}$  recordemos que  $F$  puede tomar valores entre 0 y 1 de tal modo que si la gráfica en su eje vertical

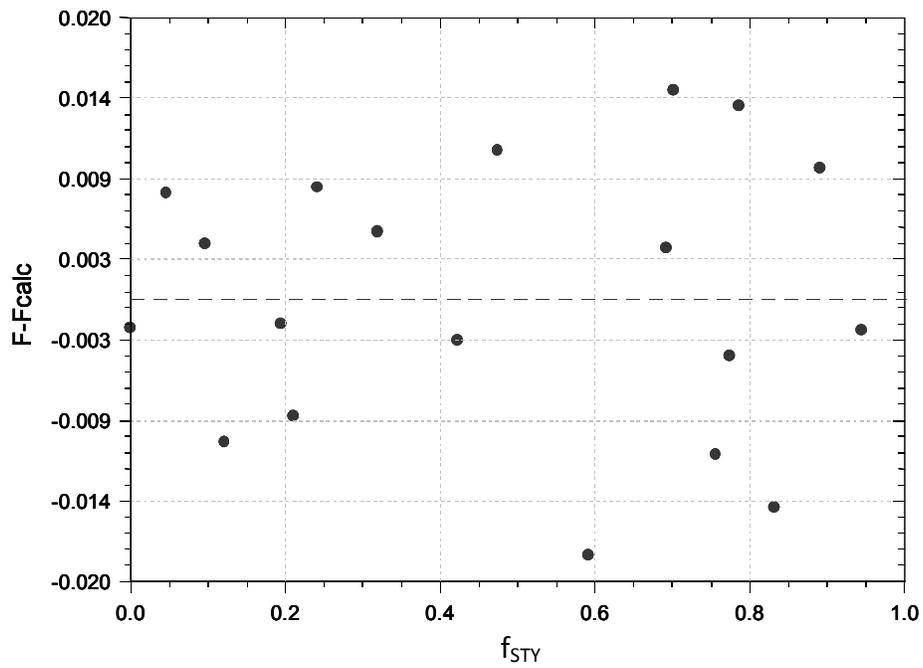


muestra un rango de  $-0.15$  a  $0.15$  quiere decir que los datos ajustados pueden variar un poco no más allá de este valor y por lo tanto el ajuste es adecuado, en caso contrario, si este rango fuera de  $-0.3$  a  $0.3$  quiere decir que el ajuste contiene una gran cantidad de error y por lo tanto no es adecuado para describir los datos experimentales. Los valores para  $F$  siempre se mueven entre  $0$  y  $1$ , los valores de  $k_p$  varían de acuerdo a cada caso, para obtener la referencia al valor en el cual se mueve esta variable favor de ver la figura correspondiente al ajuste realizado citado junto con su gráfica de dispersión que se muestran a continuación.

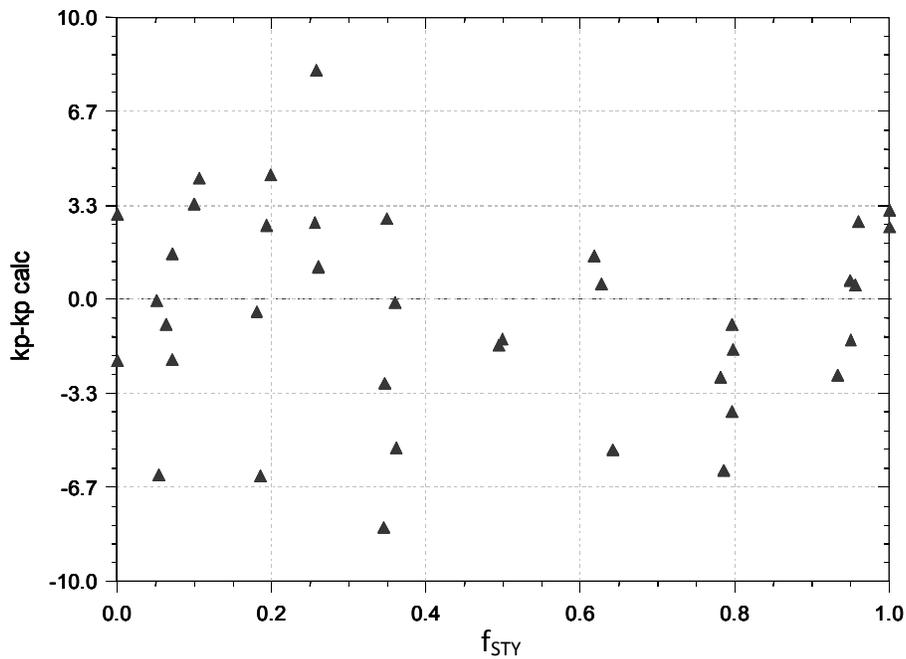
### B.1 Copolimerización de STY/MMA



**Figura 54:** Gráfica de dispersión correspondiente a la figura 15. Datos de composición obtenidos del trabajo de [Coote et al 1997].

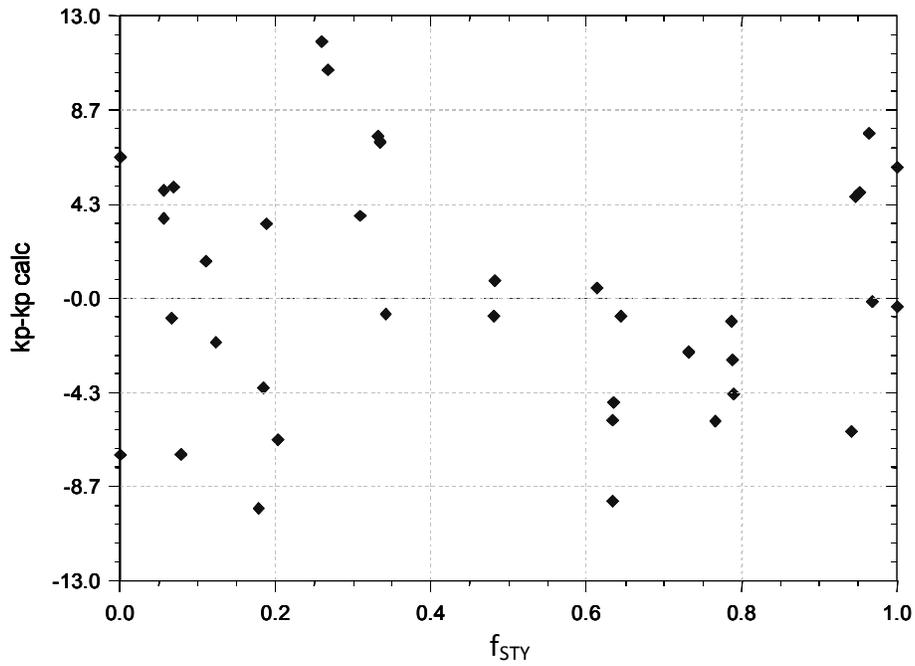


**Figura 55:** Gráfica de dispersión correspondiente a la figura 19. Datos de composición obtenidos del trabajo de [Fukuda et al, 1985].

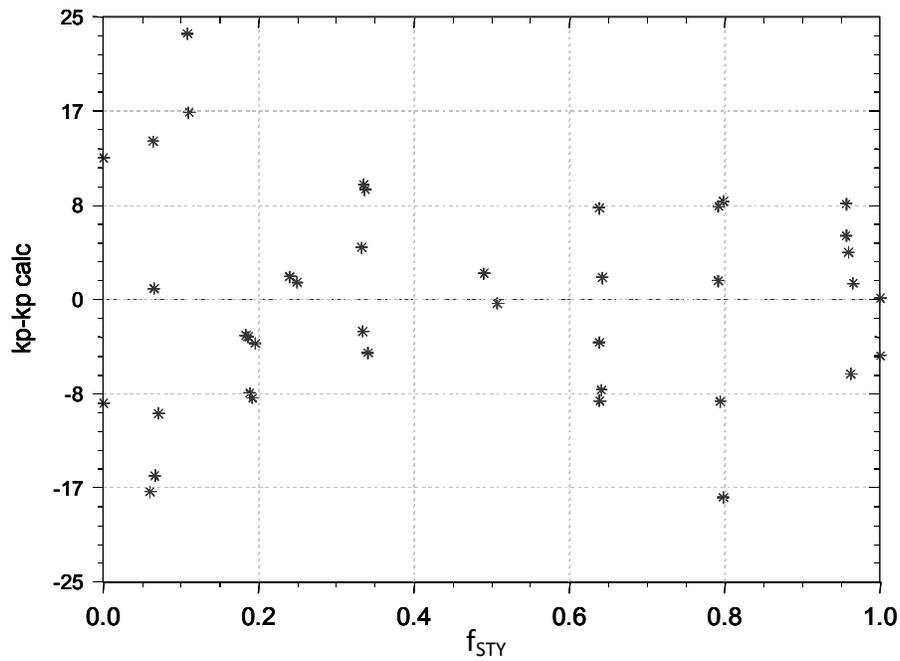


**Figura 56:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos de PL-SEC-DV a 17°C (triángulos) de la figura 19.

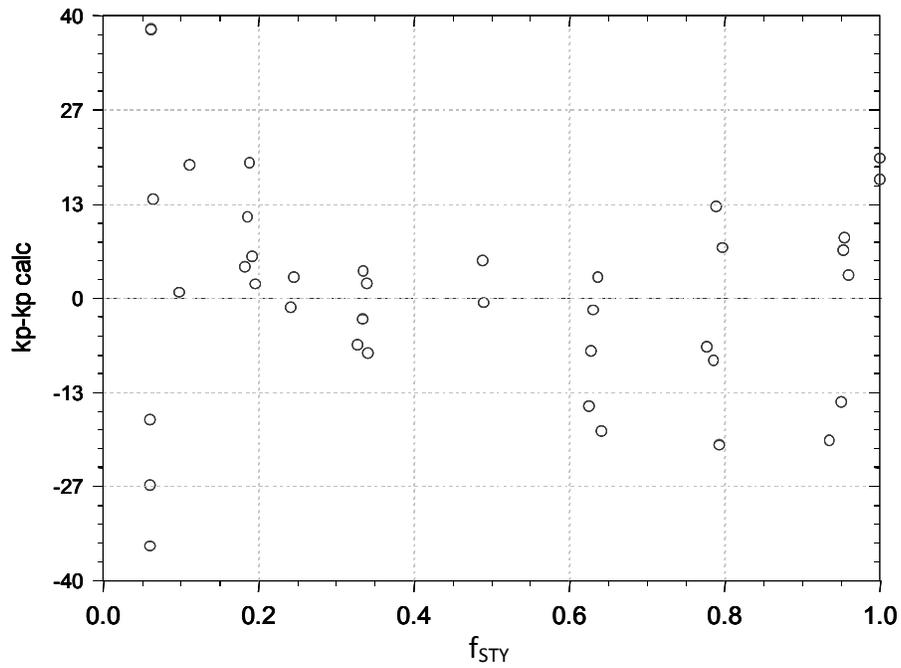
Z



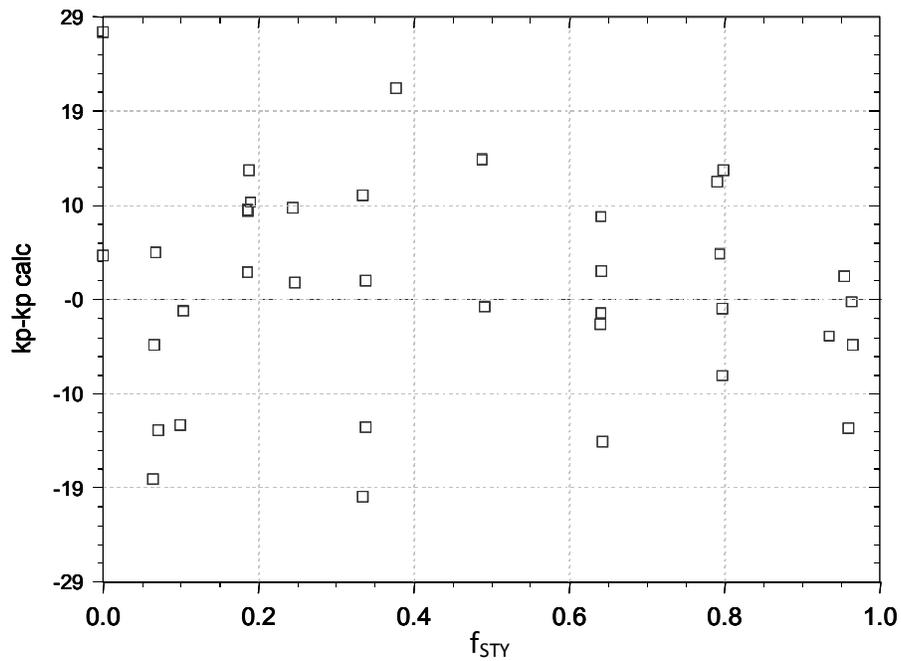
**Figura 57:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos de PL-SEC-DV a 27°C (diamantes) de la figura 19.



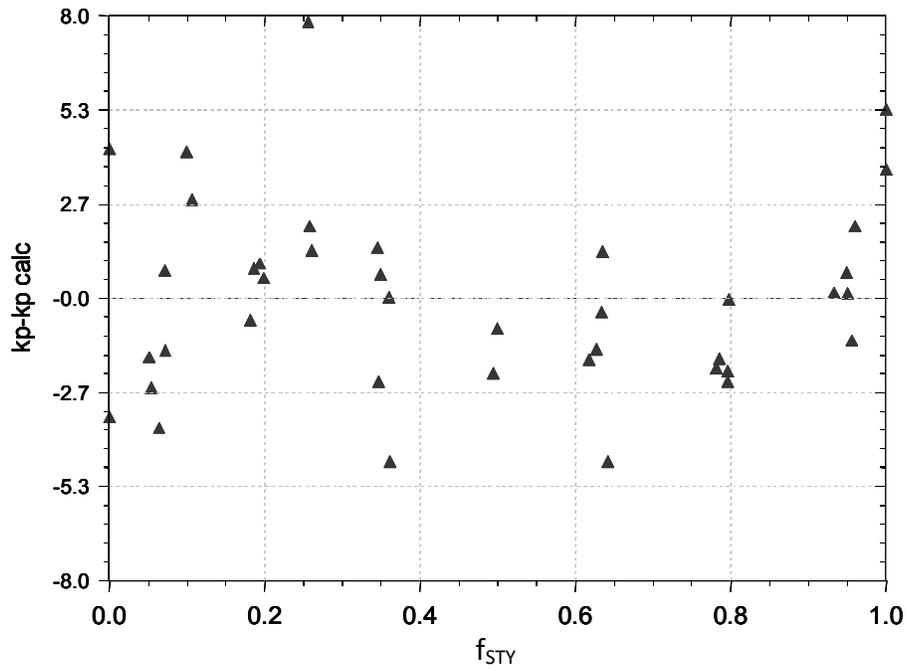
**Figura 58:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos de PL-SEC-DV a 37°C (asteriscos) de la figura 19.



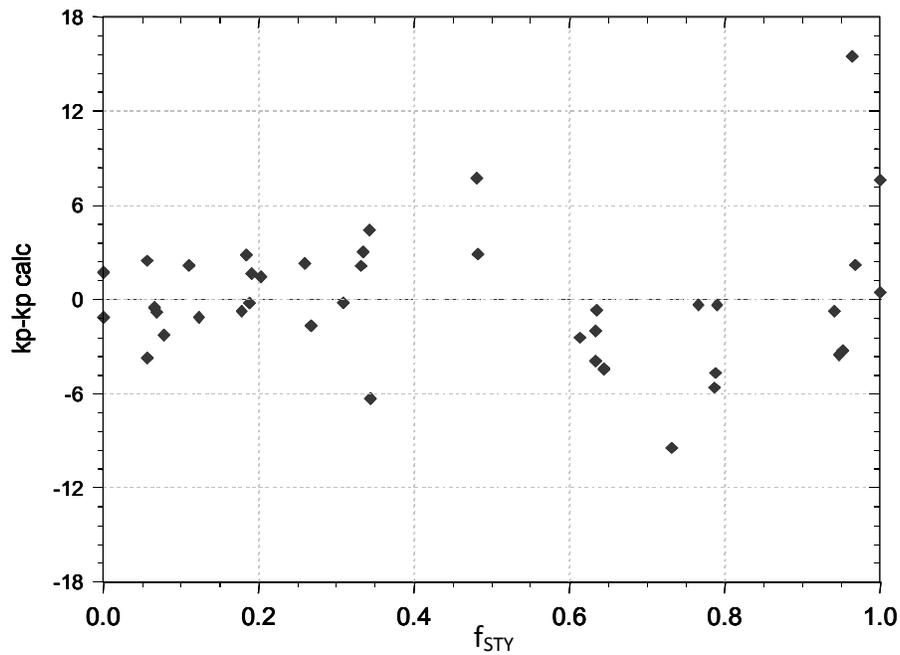
**Figura 59:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-DV 47°C (círculos) de la figura 19.



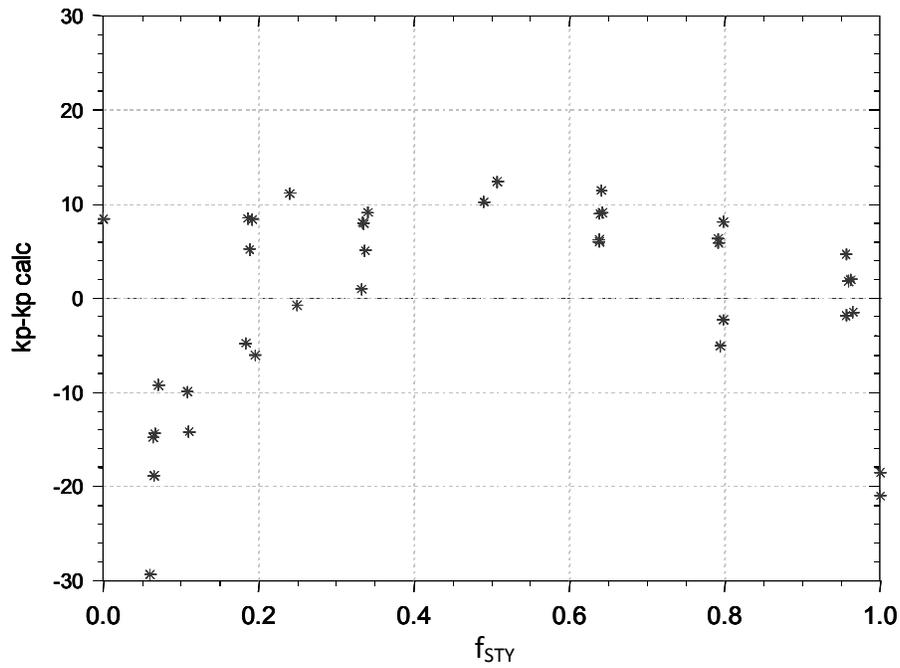
**Figura 60:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-DV 57°C (cuadrados) de la figura 19.



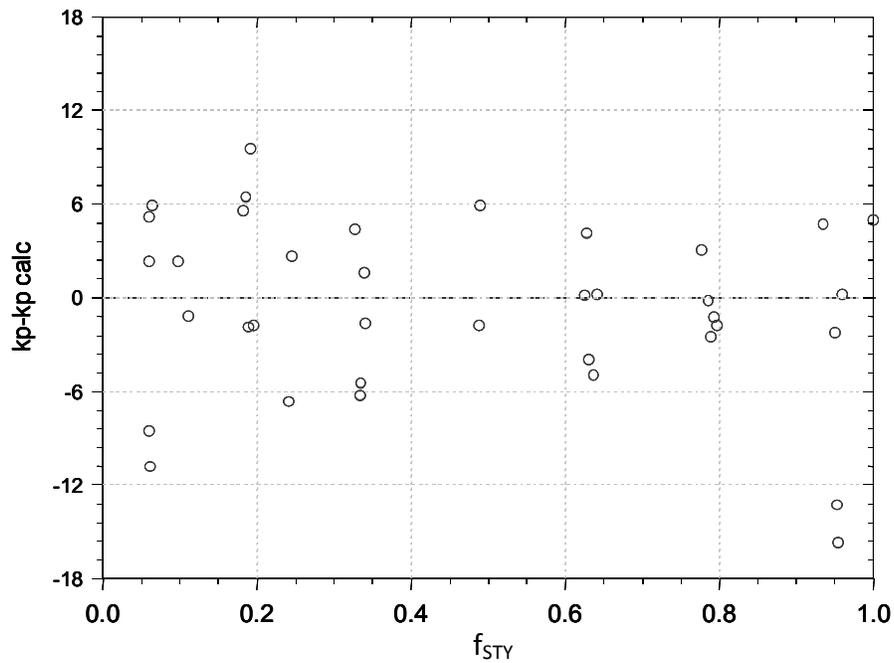
**Figura 61:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-DRI 17°C (triángulos) de la figura 24.



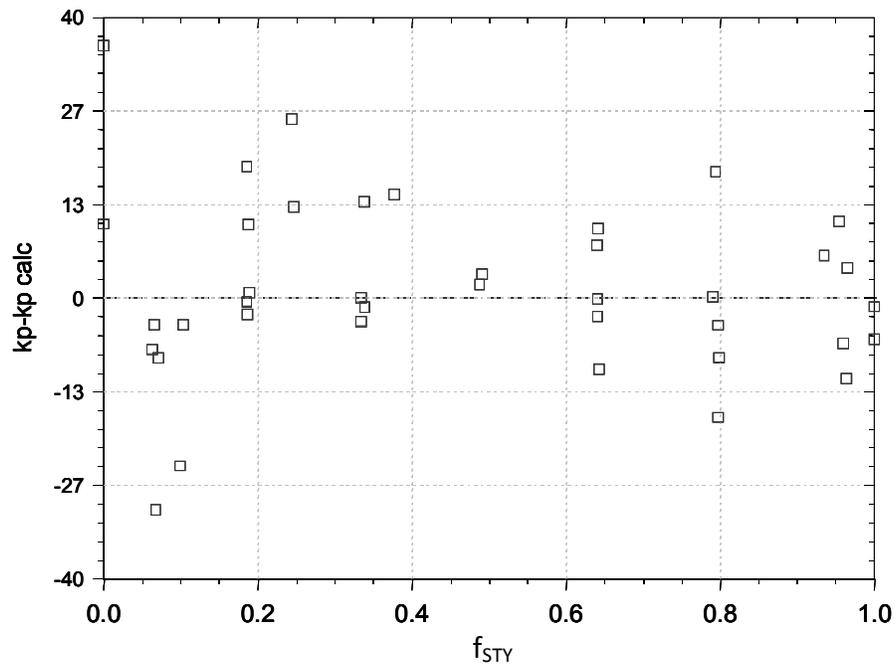
**Figura 62:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-DRI 27°C (diamantes) de la figura 24.



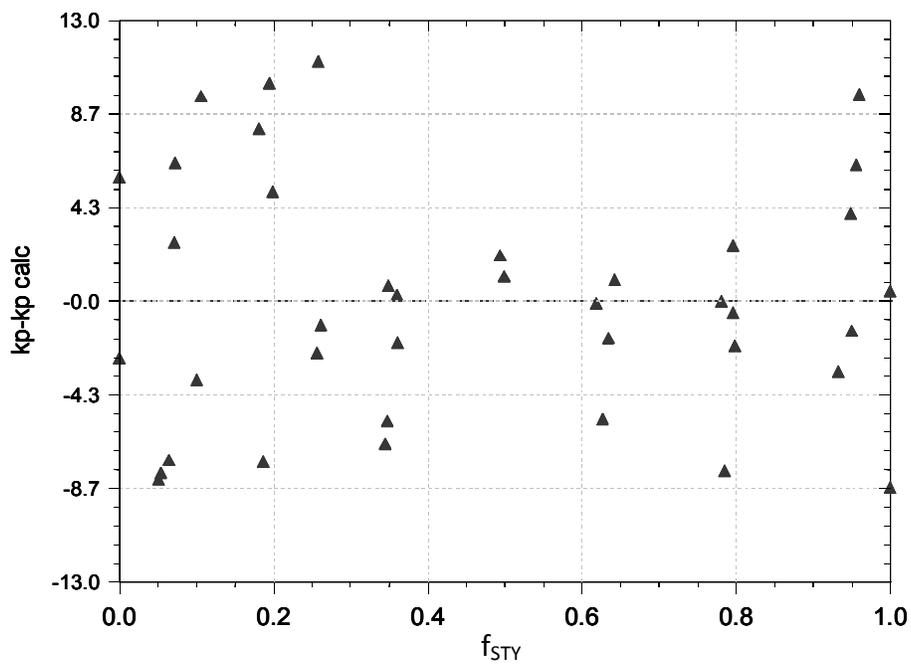
**Figura 63:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-DRI 37°C (asteriscos) de la figura 24.



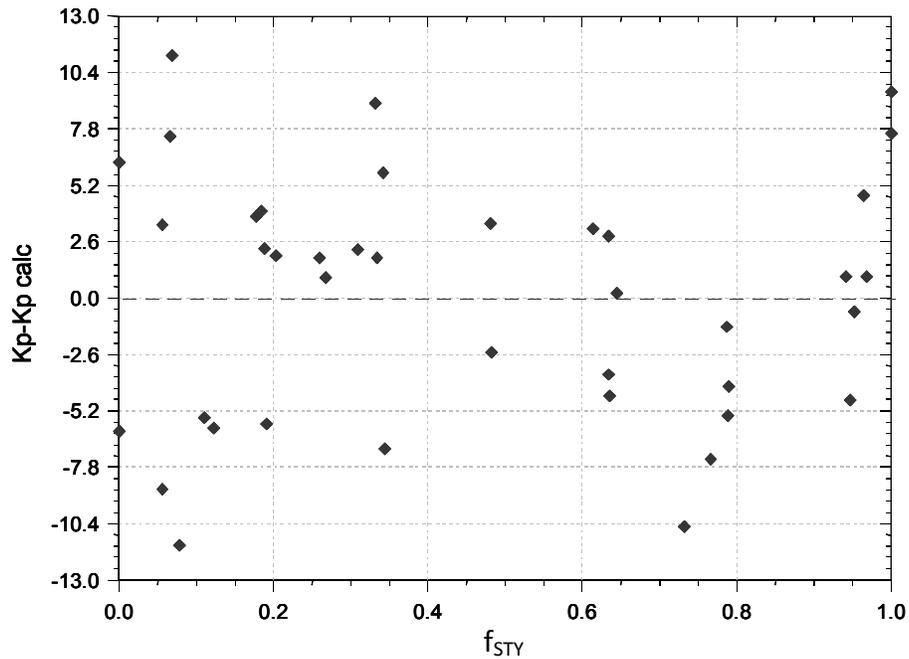
**Figura 64:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-DRI 47°C (círculos) de la figura 24.



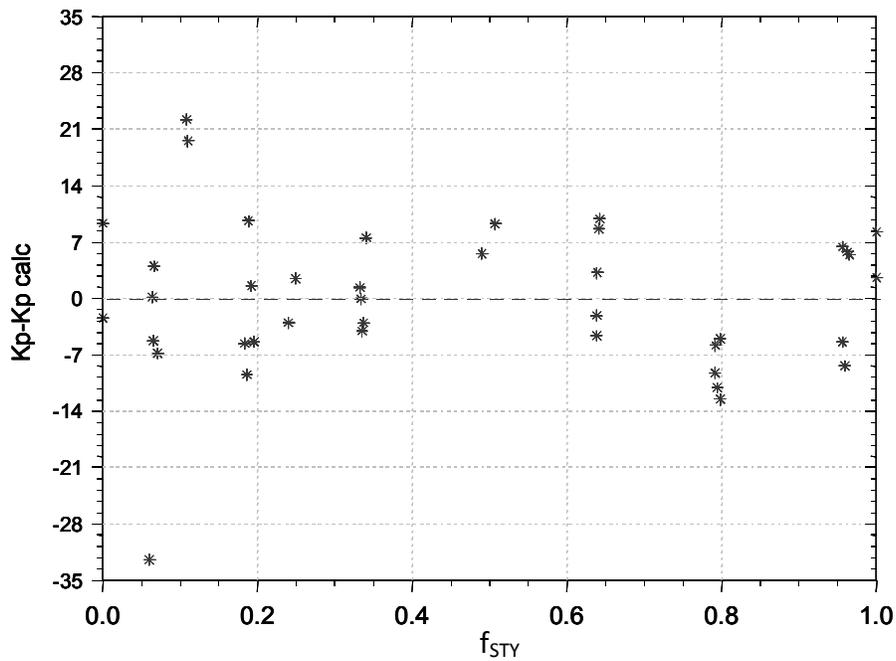
**Figura 65:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-DRI 57°C (cuadrados) de la figura 24.



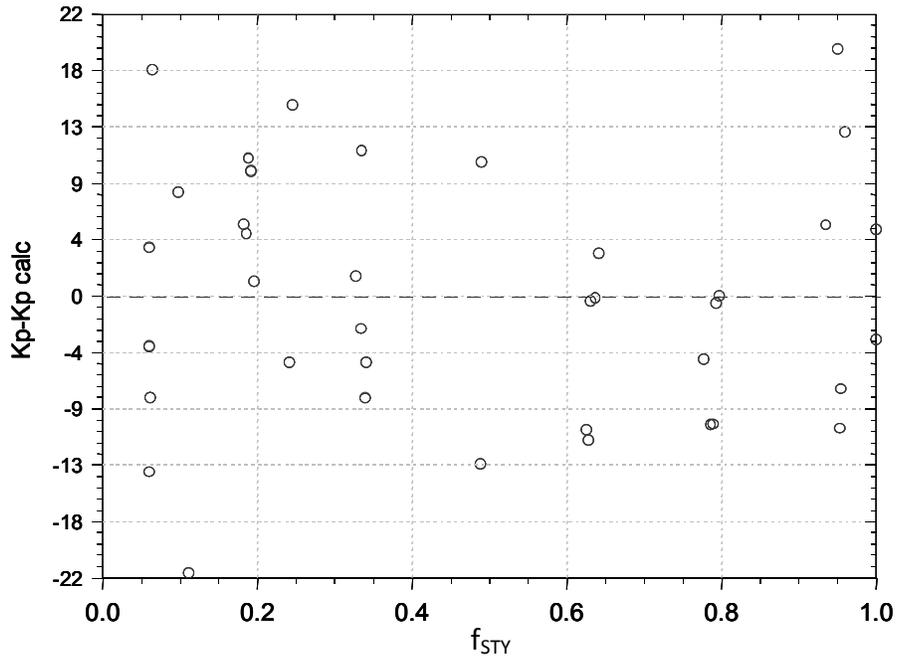
**Figura 66:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-LALLS 17°C (triángulos) de la figura 29.



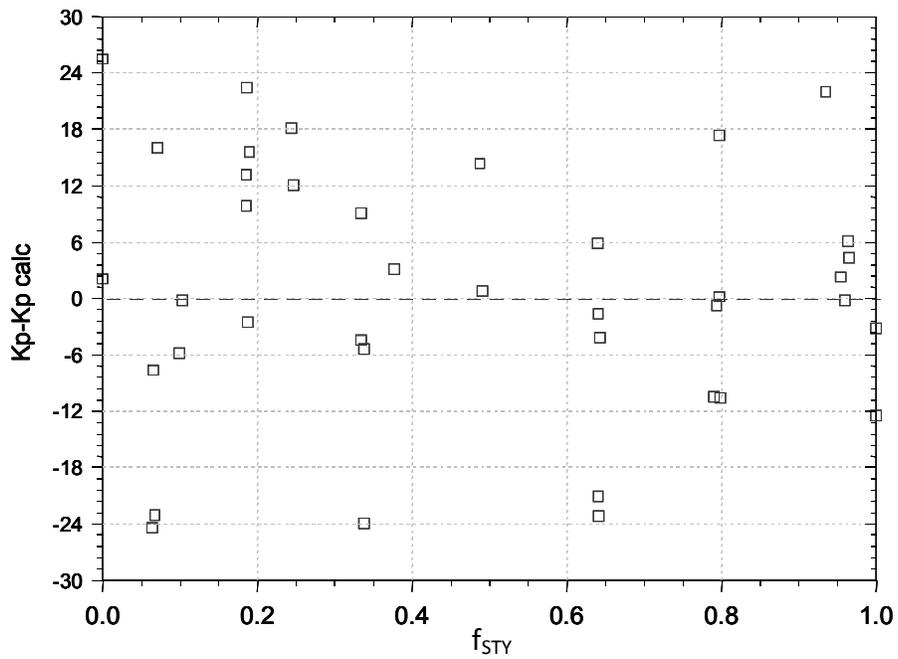
**Figura 67:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-LALLS 27°C (diamantes) de la figura 29.



**Figura 68:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-LALLS 37°C (asteriscos) de la figura 29.



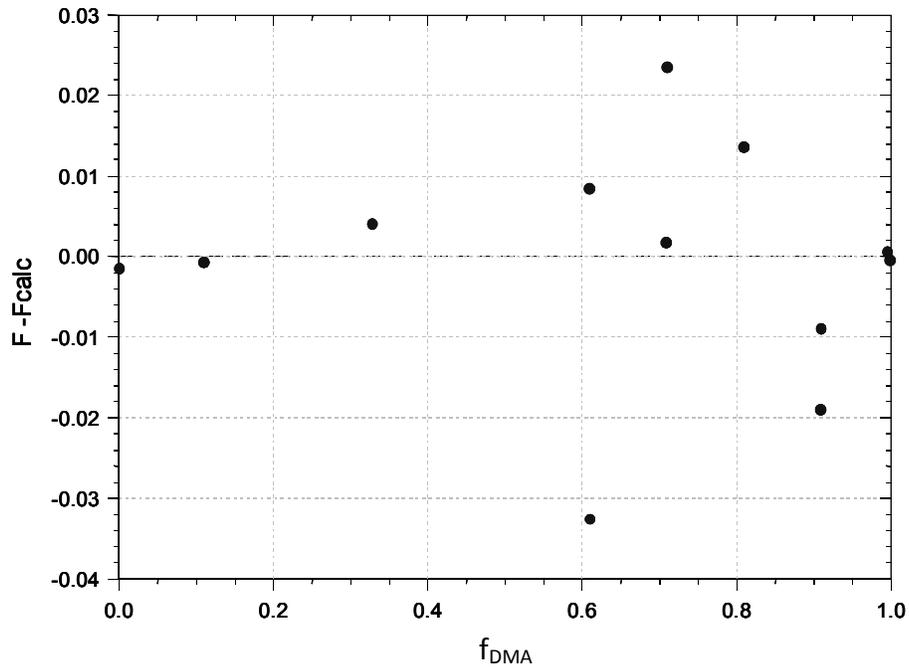
**Figura 69:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-LALLS 47°C (círculos) de la figura 29.



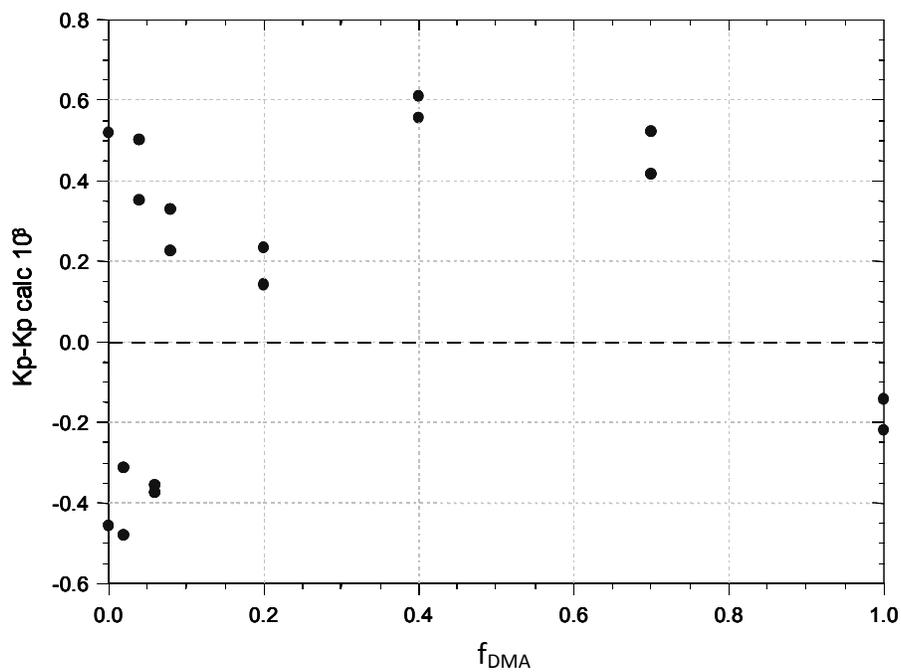
**Figura 70:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de PL-SEC-LALLS 57°C (cuadrados) de la figura 29.



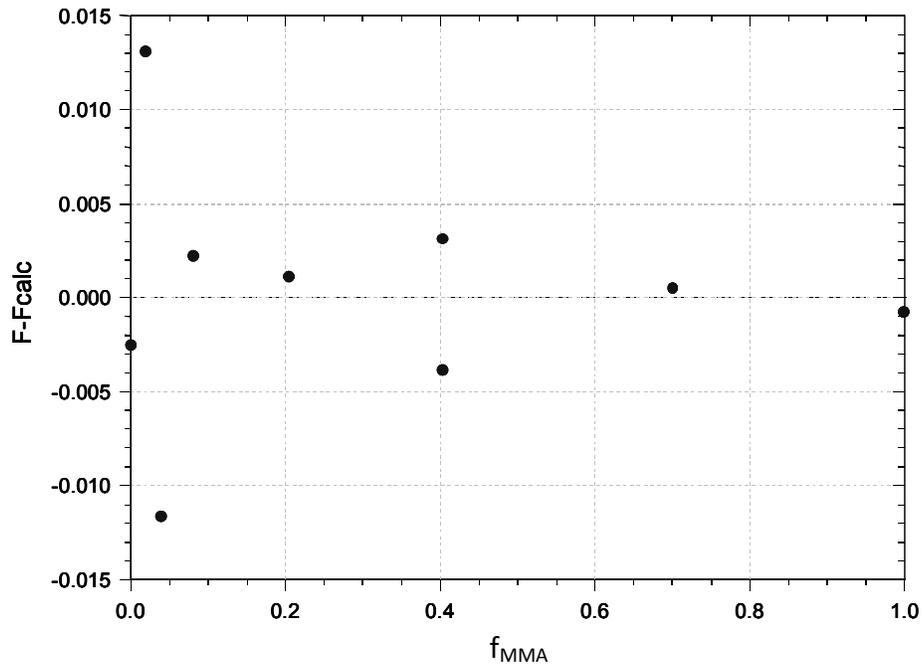
## B.2 Copolimerización de DA/DMA, DA/MMA, MA/DMA y MA/MMA



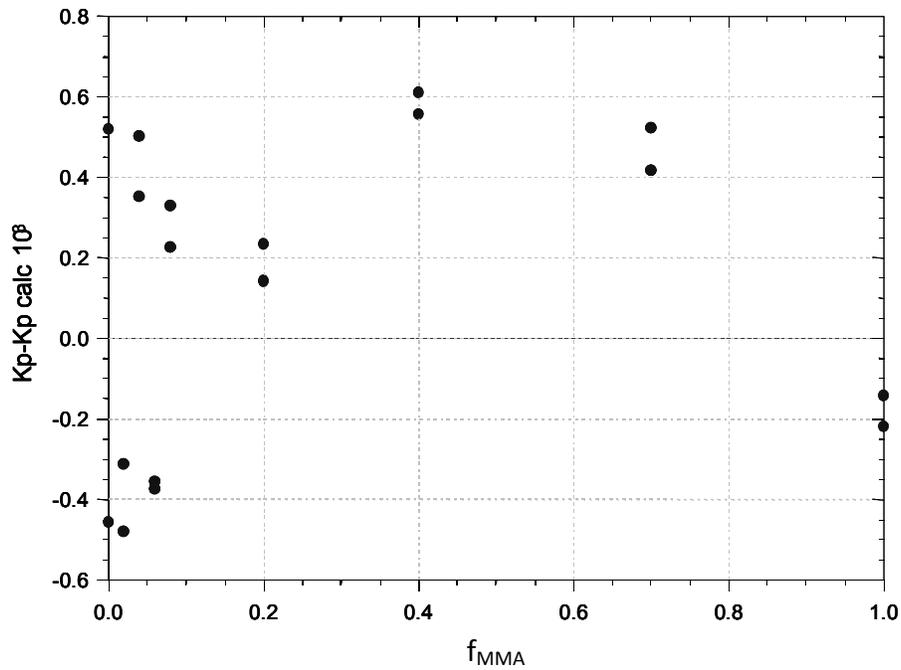
**Figura 71:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de composición de DA/DMA de la figura 34.



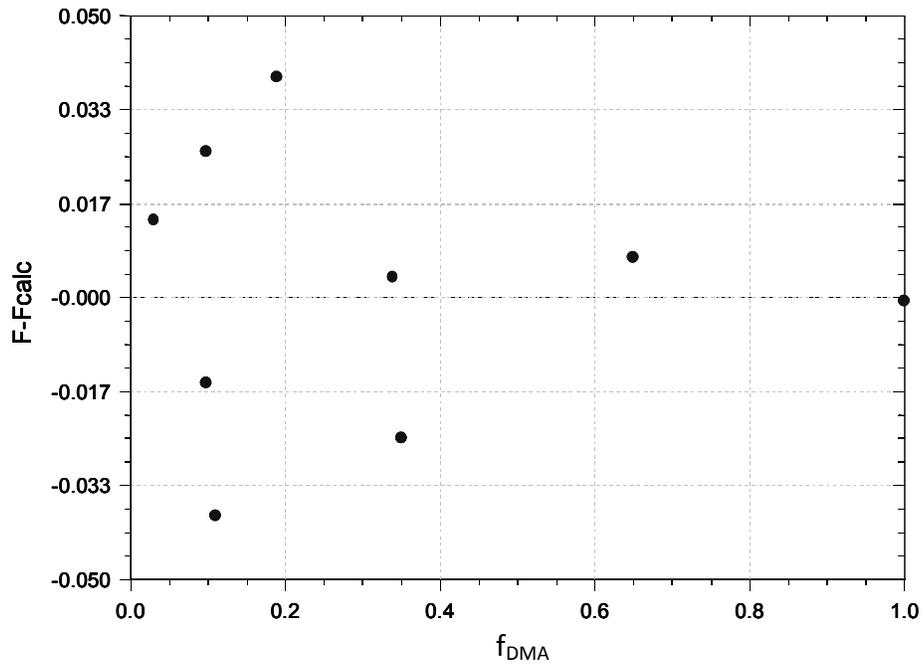
**Figura 72:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de la constante global de copolimerización de DA/DMA de la figura 35.



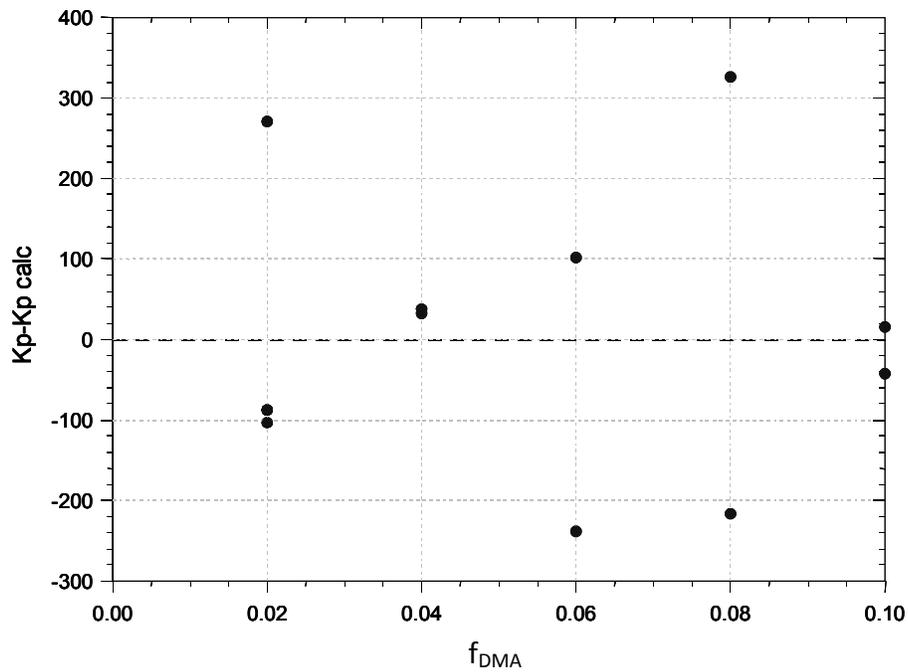
**Figura 73:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de composición de DA/MMA de la figura 39.



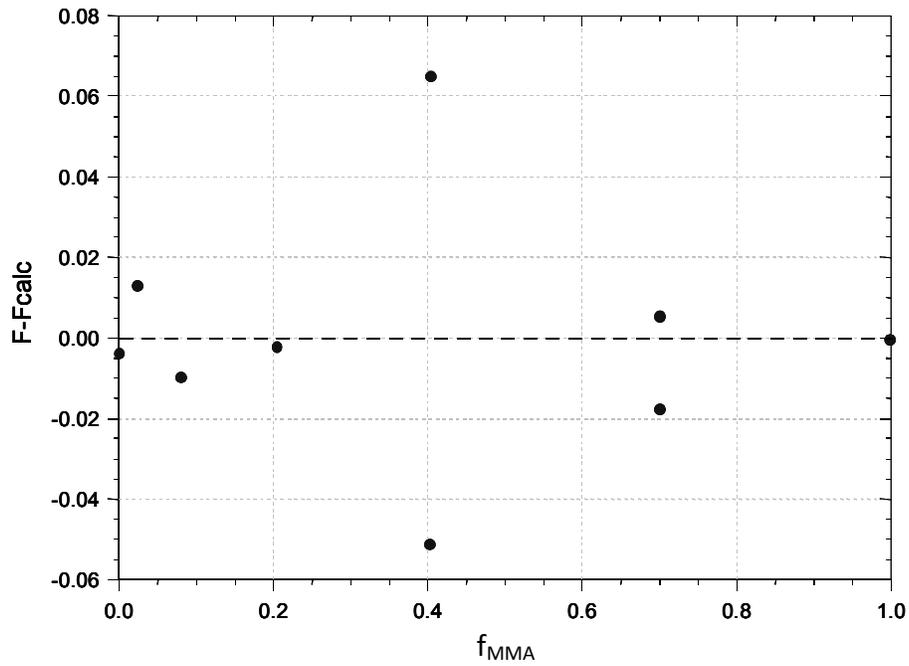
**Figura 74:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de la constante global de copolimerización de DA/MMA de la figura 40.



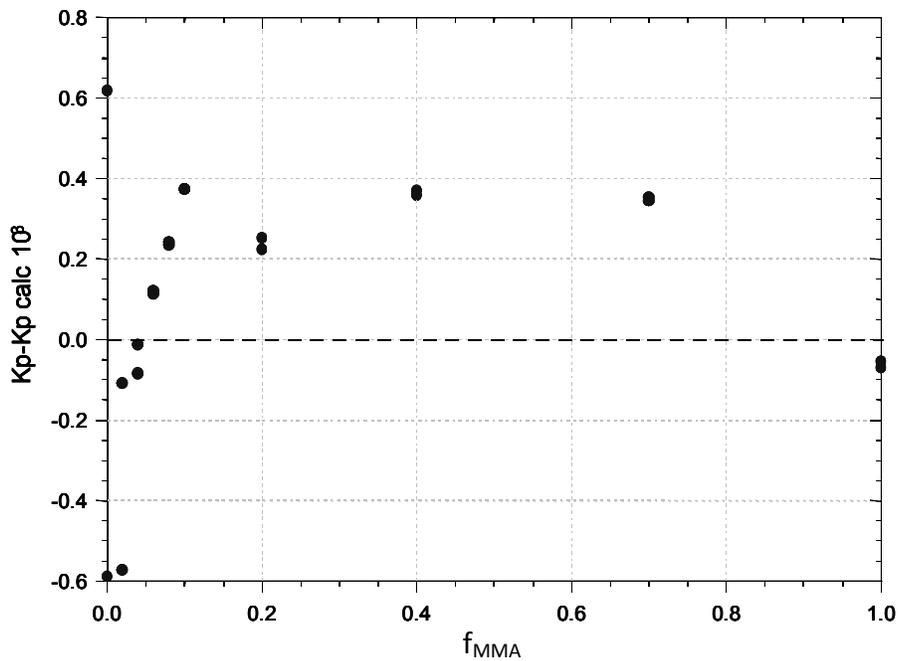
**Figura 75:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de composición de MA/DMA de la figura 44.



**Figura 76:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de la constante global de propagación de MA/DMA de la figura 45.



**Figura 77:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de composición de MA/MMA de la figura 49.



**Figura 78:** Gráfica de dispersión correspondiente a los datos a de la constante global de propagación de MA/MMA de la figura 50.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Alfrey, T., Jr. and C. C. Price; Relative Reactivities in Vinyl Copolymerization; J. Polym. Sci., 2, 101 (1947).
- Bell, R. P.; The Theory of Reactions Involving Proton Transfers; Proc. Roy. Soc., Ser. A 154, 414 (1936).
- Beuermann, S.; Buback, M.; Nelke, D.; Pressure dependence of the propagation rate coefficient  $k_p$  for vinyl acetate polymerizations in bulk and in solution of fluid CO<sub>2</sub> Macromolecules 34, 6637 (2001).
- Beuermann, Sabine; Buback, Michael; Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments; Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 191-254.
- Braun, Dietrich; Fengchao Hu; Progress in Polymer Science, Volume 31, Issue 3, March 2006, Pages 239-276.
- Braundrup, J. Immergut, E.H., Grulke, Polymer Handbook, E.A. Ed Wiley 1999.
- Buback, Michael; Feldermann, Achim; and Christopher Barner-Kowollik; Propagation Rate Coefficients of Acrylate-Methacrylate Free-Radical Bulk Copolymerizations; Macromolecules 2001, 34, 5439-5448
- Coote, Michelle L.; Lloyd P. M. Johnston, and Thomas P.

Davis; Copolymerization Propagation Kinetics of Styrene and Methyl Methacrylate-Revisited. 2. Kinetic Analysis; *Macromolecules* 1997, 30, 8191-8204.

- Coote, Michelle L.; Zammit, Michael D.; Davis, Thomas P. and Willett, Gary D.; Copolymerization Propagation Kinetics of Styrene and Methyl Methacrylates Revisited. 1. Pulsed Laser Polymerization Study *Macromolecules*; 1997, 30, 8182-8190.
- Evans, M. G. and Polanyi, M.; Further considerations on the thermodynamics of chemical equilibria and reaction rates; *Trans. Faraday Soc.* 32, 1340 (1936).
- Fineman M, Ross SD.; Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization; *J Polym Sci* 1950;5:259.
- Fineman, M. and S. D. Ross; Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization; *J. Polym. Sci.*, 5, 259 (1950).
- Fukuda, Takeshi; Ma, YungDae and Inagaki, Hiroshi; Free-Radical Copolymerization. 3. Determination of Rate Constants of Propagation and Termination for the Styrene/Methyl Methacrylate System. A Critical Test of Terminal-Model Kinetics; *Macromolecules* 1985,18, 17-26.
- Gilbert, R G; 2005. Pulsed laser polymerization Summary.

- Hagiopol and Frangu; Strategies in Improving the Accuracy of Reactivity Ratios Estimation; *J. Macromol. Sci.* 2003, A40, No 6, 571.
- Ham, G. E.; The Q-e Schema in Copolymerization *J. Macromol. Sci. Chem.*, A11, 227 (1977).
- Harwood, H. J. Structures and compositions of polymers; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1987,10/11, 331.
- Ishizu, K.; Shen, X.X.; Tsubaki, K.-I.; Radical copolymerization reactivity of methacryloyl-terminated poly(ethylene glycol methylether) with vinylbenzyl-terminated polystyrene macromonomers, *Polymer* 41 (2000) 2053–2057.
- Kelen T, Tudos F.; Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. II *J Macromol Sci Chem A* 1975;9:1.
- Kelen, T. and F. Tudos; Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. III. Linear Graphic Method for Evaluating Data Obtained at High Conversion Levels; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1, 487 (1974); *J. Macromol. Sci. Chem.*, A9, 1 (1975).
- Lacík I., S. Beuermann, M. Buback, Aqueous Phase Size-Exclusion-Chromatography Used for PLP-SEC Studies into Free-Radical Propagation Rate of Acrylic Acid in Aqueous Solution,

Macromolecules 34, 6224 (2001).

- López-Serrano, Francisco; Puig, Jorge E. and Álvarez, Jesús; Assessment of Copolymerization Models via Stochastic Integrodifferential Estimation; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (8), 2455 -2465, 2007.
- Matyjaszewski, Krzysztof; *Handbook of Radical Polymerization*, Thomas P. Davis, Wiley Interscience 1998.
- Mayo, F. R. and F. M. Lewis, Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomer in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate; *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1594 (1944).
- Mayo, Frank R. y Lewis, Frederick M.; Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; *J. Am. Chem. Soc.*; 1944; 66(9) pp 1594 – 1601.
- Merz E., Alfrey T., and Goldfinger G.; Intramolecular reactions in vinyl polymers as a means of investigation of the propagation step; *J. Polym. Sci.*, 1, 75 (1946).
- Moad, G. and D. H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Pergamon, Oxford, 1995.
- Müller, Elena; Trabajo de tesis doctoral de, "Detailed

Investigations into the Propagation and Termination Kinetics of Bulk Homo- and Copolymerization of (Meth)Acrylates", Universidad de Göttingen 2005.

- Odian, George G.; Principles of Polymerization; 4ta ed. Wiley, New York, 2004.
- Olaj, F.; I. Schnoll-Bitai, F. Hinkelmann; Concentration dependence of polymer dimensions. I. Theoretical access based on empirical laws for the dimensions in chain pairs with I-tuples of intermolecular overlaps; Makromol. Chem., 188, 1689 (1987).
- Otero, T. F. and M. A. Mugarz, Makromol. Chem., 188, 2885 (1987)
- Report of the working group on chemicals and petrochemicals 11th five year plan (2007-08 to 2011-12) (Petrochemicals sector) Volume I: Main Report.
- Seymour, Raymond B. y Carraher, Charles E. Jr.; Marcel Dekker AG; Polymer chemistry: An introduction., New York, 1981.
- Skeist, I., Copolymerization: the Composition Distribution Curve; J. Am. Chem. Soc., 68, 1781 (1946).