

300618

4

2ej



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

ESTUDIO COMPARATIVO DEL CALCULO DE LA
TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (TG)
DEL 2 HIDROXIETILMETACRILATO-CO-METIL
METACRILATO CON BASE A 5 MODELOS
TERMOCINETICOS PARA POLIMEROS
ESTADISTICOS

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE CARLOS FLORES SALAMANCA

Director de Tesis: M. C. Adolfo Obaya Valdivia

México, D. F. TESIS CON
FALLA DE ORIGEN 1992



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 está 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.

ESTUDIO COMPARATIVO DEL CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (TG) DEL 2 HIDROXIETILMETA - CRILATO-CO-METIL METACRILATO CON BASE A 5 MODELOS TERMOCINETICOS PARA POLIMEROS ESTADISTICOS.

INDICE GENERAL

		Pag(s).
A. OBJETIVO		1
CAPITULO I.	Antecedentes en el estudio de la temperatura de transición vítrea (T _g) de los sistemas poliméricos.	2
CAPITULO II.	Bases Teóricas de Polímeros y polimerización.	11
CAPITULO III.	Propiedades del sistema 2 Hidroxietilmetacrilato -CO-Metilmetacrilato.	37
CAPITULO IV.	Modelos propuestos para el cálculo de la Temp. de transición vítrea del sistema 2Hidroxietil-CO- Me - til Metacrilato.	47
CAPITULO V.	Modelo cinético del sistema polimérico.	81
CAPITULO VI.	Manejo del Programa.	97
CAPITULO VII.	Cálculo de Variables.	111

CAPITULO VIII.	Análisis de Resultados.	124
CAPITULO IX.	Conclusiones Generales.	276
B. ANEXO.		281
C. BIBLIOGRAFIA.		289

INDICE ESPECIFICO

		PAG(S)
A.	OBJETIVO	1
	CAPITULO I.	
	ANTECEDENTES EN EL ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DE LOS SISTEMAS POLIMERICOS	2
	I.1	
	Modelos teoricos	2
	I.1.1	
	Modelo de Fox T.G.	
	I.1.2	
	Modelo de Johnston	
	I.1.3	
	Modelo de Barton	
	I.1.4	
	Modelo de Suzuki H. y Mathot	
	I.1.5	
	Modelo de Couchman P.R.	
	I.2	
	Antecedentes	3
	I.2.1	
	Factores que afectan a la Tg	
	I.2.1.1	
	Peso Molecular	
	I.2.1.2	
	Microestructura	
	I.2.1.3	
	Aspectos Estructurales	
	I.2.1.4	
	Composición	
	I.2.2	
	Aspectos Termodinámicos	
	I.2.2.1	
	Energía de Activación y Tg	
	I.2.2.2	
	Volumen Libre y Tg	
	I.2.3	
	Aspectos Cinéticos y Mecanismos de la Tg	
	I.2.4	
	Teorías de la Temp de Trans Vitrea	
	I.2.4.1	
	Teoría de Gibbs-DiMarzio	
	I.2.4.2	
	Teoría de Barton J.M.	
	I.2.4.3	
	Teoría de Fox-Flory	
	I.2.4.4	
	Teoría de William-Landel-Ferry	
	I.2.4.5	
	Teoría de Simha-Boyer	
	I.2.4.6	
	Teoría de Fox T.G.	
	I.2.4.7	
	Teoría de Johnston N.M.	
	I.2.4.8	
	Teoría de Aklonis y Kovaks A.J.	
	I.2.4.9	
	Teoría de DuMond B. y Gillot J.	
	I.2.4.10	
	Teoría de Tonelli	

CAPITULO II	BASES TEORICAS DE POLIMEROS Y POLIMERIZACION	11
II.1	Polímeros y Polimerización	11
II.2	Estructura y Estereoquímica de los Polímeros	12
II.3	Temperatura de Transición Vítrea	13
II.3.1	Importancia de la determinación de la Temp de Trans. Vítrea	
II.3.2	Aspectos Termodinámicos de la Temperatura de Transición Vítrea	
II.3.2.1	Entalpía y Zona de Transición Vítrea	
II.3.3	Relación de Prigoggine-DeFay	
II.3.4	Zona de Transición Vítrea y Transiciones Secundarias	
II.3.5	Dependencia de la Tg con respecto a la composición en una mezcla Polímero-Diluyente	
II.3.6	Factores estructurales que afectan la Tg	
II.3.6.1	Efecto del Peso Molecular	
II.3.6.2	Efecto del Entrecruzamiento sobre la Tg	
II.3.6.3	La Flexibilidad de la Cadena	
II.3.6.4	Flexibilidad de Grupos Laterales	
CAPITULO III	PROPIEDADES DEL SISTEMA 2HIDROXIETIL METACRILATO- CO - METIL METACRILATO	37
III.1	Generalidades sobre Acrilatos y Metacrilatos	37
III.2	Polimetacrilatos	38
III.3	Tg en los sistemas Acrílicos y Metacrílicos	39
III.4	Solubilidad	40
III.5	Polimerización	40
III.6	Cinética de la Polimerización	41
III.6.1	Modelo Terminal de Propagación	
III.7	Procedimiento de obtención	44
III.7.1	Del Polimetil Metacrilato	
III.7.2	Del 2hidroxietil Metacrilato	
III.8	Características del Poli Metil Metacrilato-co-2hidroxietil Metacrilato	45
III.9	Cuadro Sinóptico de Propiedades Estructurales que Afectan la Tg	46

CAPITULO IV	MODELOS PROPUESTOS PARA EL CALCULO DE LA Tg.	47
IV.1	Introducción	47
IV.2	Modelo de Fox T.G.	48
IV.3	Modelo de Jonhston J.M.	48
IV.4	Modelo de Couchman P.R.	51
IV.4.1	Enfoque Entrópico para la evaluación de la Tg en sistemas poliméricos compatibles	
IV.4.1.1	Sumario de Relaciones Entrópicas para la dependencia de la Tg con respecto a la Composición	
IV.4.2	Relaciones explícitas para sistemas formados a partir de componentes moleculares con un arbitrario peso molecular.	
IV.4.3	Modelo de Continuidad de Couchman derivado de su Teoría Termodinámica	
IV.4.3.1	Relación entrópica para el cálculo de la Tg presentando cambio de fases	
IV.4.3.2	Cálculo de la Tg considerando el volumen	
IV.4.3.3	Relaciones Entálpicas para el cálculo de la Tg	
IV.5	Modelo de Suzuki Hidematsu	66
IV.5.1	Antecedentes	
IV.5.2	Modelo de Diadas para el cálculo de la Tg en Copolímeros	
IV.5.3	Estudio cinético del Modelo de Suzuki H.	
IV.6	Modelo de Barton J.M.	72
IV.7	Procedimiento de cálculo de variables involucradas en los modelos de predicción de la Tg	75
IV.7.1	Fracción molar de las secuencias de Diadas	
IV.7.2	Tg del Polímero Alternado	
IV.7.3	Cálculo de las diferencias calóricas en la Zona de Transición	

CAPITULO V	MODELO CINETICO DEL SISTEMA POLIMERICO	81
V.1	Polimerización vía radicales libres	81
V.1.1	Iniciación	
V.1.2	Propagación	
V.1.3	Transferencia de Cadena	
V.1.3.1	A Monómero	
V.1.3.2	A Iniciador	
V.1.3.3	A Solvente	
V.1.3.4	A Agente de Transferencia	
V.1.4	Terminación	
V.1.4.1	Por Acoplamiento	
V.1.4.2	Por Desproporción	
V.2	Desaparición del iniciador con respecto al tiempo	88
V.2.1	Relación del consumo de monóme- ros en la reacción	
V.2.1.1	Velocidad de consumo del Metil Metacrilato	
V.3	Grado de polimerización	93
V.4	Balace de Energía	94
CAPITULO VI	MANEJO DEL PROGRAMA DE SIMULACION	97
VI.1	Implementación del programa	97
VI.2	Características generales del- programa	97
VI.3	Manual del Usuario	100
VI.4	Listado de Variables	102
CAPITULO VII	CALCULO DE VARIABLES	111
VII.1	Procedimiento para la obtención del número de enlaces rotables en los monómeros	111
VII.2	Cálculo para la obtención de la Tg del polímero alternado	114
VII.2.1	Introducción	
VII.2.1.1	Seguimiento de Cálculos	

		PAG(S)
CAPITULO VIII	ANALISIS DE RESULTADOS	124
VIII.1	Identificación de modelos	126
VIII.1.1	Modelo de Suzuki1	
VIII.1.2	Modelo de Suzuki2	
VIII.1.3	Modelo de Couchman1	
VIII.1.4	Modelo de Couchman2	
VIII.2	Variación de la Tg con respecto a la concentración del iniciador	128
VIII.3	Variación de la Tg con respecto a la concentración de los monómeros en la alimentación	147
VIII.4	Variación de la Tg con respecto a la temperatura del medio de reacción	156
VIII.5	Variación de la Tg con respecto a la concentración de diadas (MMA-MMA)	166
VIII.6	Variación de la Tg con respecto a la fracción de enlaces (MMA - MMA)	190
VIII.7	Variación de la Tg con respecto al peso molecular	213
VIII.8	Variación de la Tg con respecto a la concentración de diadas (HEMA-HEMA)	229
VIII.9	Variación de la Tg con respecto a la fracción de enlaces (HEMA-HEMA)	243
VIII.10	Variación de la Tg con respecto al tiempo de reacción	264
CAPITULO IX	CONCLUSIONES GENERALES	276
B. ANEXO		281
C. BIBLIOGRAFIA		289

OBJETIVO

Realizar un estudio comparativo de las temperaturas de transición vítrea (T_g) del 2hidroxietil metacrilato - co - Metil metacrilato obtenidas experimentalmente en el Laboratorio de Fisicoquímica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México con los calculados a partir de cuatro modelos estadísticos para polímeros al azar y un modelo para sistemas ideales con el objeto de establecer un método de simulación que nos permita predecir tan importante propiedad en copolímeros.

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 MODELOS TEORICOS

Algunos de los modelos teóricos más empleados en el cálculo de la temperatura de transición vítrea (T_g) en polímeros al azar con el fin de predecirla, son: El modelo de Fox, el modelo de Barton, el modelo de Johnston, el modelo de Couchman P.R. y el modelo de Suzuki Hidematsu.

- El modelo de Fox T.G.

El cual es considerado como el primer trabajo que trató de explicar el origen de la temperatura de transición vítrea para un sistema binario polimérico, por medio de una ecuación sencilla, que toma en consideración solamente las temperaturas plastificantes de los homopolímeros y su fracción en la alimentación. Solo se aplica en sistemas perfectamente compatibles, no polares. Se considera la base de las teorías que posteriormente aparecieron en la explicación de este fenómeno (41).

- El modelo de Johnston.

Que se fundamenta en la probabilidad de la distribución de secuencias de monómeros en la cadena polimérica (53).

- El modelo de Barton.

Considera de nuevo la distribución de secuencias en una cadena polimérica, pero aparte introduce conceptos nuevos en su teoría como la fracción de enlaces rotables y número de enlaces rotables (6).

- El modelo de Suzuki y Mathot.

Que se fundamenta en la estructura molecular en términos de fracción mol de las diferentes secuencias de diadas, así como de enlaces rotables que se presentan en la cadena polimérica (82). Este modelo es una extensión de la teoría de Barton J.M (6), la cuál apareció a principios de la década de los 70's.

- El modelo de Couchman P.R.

Que se fundamenta en la variación composicional de la temperatura de transición vítrea, considerando parámetros termodinámicos en su evaluación (26).

A partir de estos modelos teóricos se pretende obtener el valor de la Tg, la probabilidad de distribución de secuencias, su longitud, la fracción de enlaces rotables y la desviación con respecto a los resultados experimentales obtenidos para el 2hidroxietyl metacrilato - co - Metil metacrilato.

1.2 ANTECEDENTES

Los antecedentes de las investigaciones realizadas con respecto a la temperatura de transición vítrea son muy extensos por lo que solo mencionaremos los más importantes para en relación a los factores que afectan a la temperatura de transición vítrea, a los aspectos termodinámicos, aspectos cinéticos y mecanismos de la Tg, así como las teorías más sobresalientes.

1.2.1 FACTORES QUE AFECTAN A LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

Bajo este título se enuncian aquellas propiedades que influyen directamente en la temperatura de transición vítrea de los polímeros y copolímeros en forma general, dentro de éstos podemos mencionar:

- Peso Molecular
- Microestructura
- Aspectos Estructurales
- Composición

1.2.1.1 PESO MOLECULAR

En la última década se han desarrollado innumerables trabajos que manifiestan la interrelación que existe entre la Tg y el Peso Molecular, el trabajo más significativo es el aportado por Di Benedetto A.T. y Dilandro L. (35), que en el año de 1989 presentan un modelo basado en el principio de los estados correspondientes.

1.2.1.2 MICROESTRUCTURA

Están las aportaciones de Jonaka Novoyuki (54), que en 1980, expone su teoría de la dependencia de la Tg con los efectos conformaciones en la composición de copolímeros binarios, ese mismo año Couchman P.R. (27), establece su ecuación teórica de los efectos del grado de polimerización en la Tg, un año después Peiffer Denise (69), estudia el papel de la movilidad intramolecular en la Tg, ese mismo año Havlicek John y Biros Ian (49) investigan el efecto de la distribución de secuencias en la Tg, con base en la teoría del comportamiento cooperativo de los polímeros al azar, en 1988 Boutevin B. (14), profundiza sobre el efecto de la longitud de la cadena en la Tg y en las propiedades del sistema polimérico.

1.2.1.3 ASPECTOS ESTRUCTURALES

En 1982 Biros Ian (12) establece la dependencia de la Tg del Polimetil Metacrilato y su tacticidad, en 1983 Yoshida Hirohisa (90) aporta su trabajo del efecto de la tacticidad en el proceso de relajación en la Tg del Polimetil Metacrilato y Veberreiten K (85) estudia las principales temperaturas de transición vítrea y su relación con la tacticidad del Polimetil Metacrilato, mediante el método de la difusividad térmica y en 1987 Das Shankar (34) profundiza sobre los efectos de la estructura en la Tg.

1.2.1.4 COMPOSICION

Los trabajos más sobresalientes de este tema en la última década fueron los aportados por: Couchman P.R., que se distingue por sus amplios trabajos en los primeros cuatro años de la década, así tenemos que en 1980 (27) da a conocer su investigación sobre la variación composiciones de la Tg y su efecto sobre el peso molecular, en 1981 (28) explica el efecto del grado de polimerización en la Tg, trabajo que se ve profundizado con sus investigaciones en 1982 (29) y 1983 (30), para 1984 (31) postula la dependencia composicional de la Tg y su relación con la Temperatura, presión y composición; en 1988 Secorulli G. (76), da su teoría acerca de la dependencia composicional de la Tg, en mezclas poliméricas con diluyente.

1.2.2 ASPECTOS TERMODINAMICOS.

Sobresalen las siguientes investigaciones:

Petrovick Zoran (70), que en 1982, da a conocer la aproximación termodinámica a la Tg, en 1986 Bengzelius U. (19) trabaja sobre los cambios de las variables termodinámicas a la Tg, también Choo Bang Kee (21) investiga la dependencia de la Tg en la expansividad térmica de un polímero, en 1987 Couchman P.R. (32) investiga y postula la variación composicional de la Tg con respecto a la termodinámica, en 1989 Nakano H. (68) estudia la variación de los cálculos para un sistema metaestable y las propiedades termodinámicas a la Tg.

1.2.2.1. ENERGIA DE ACTIVACION Y TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

Las investigaciones mas sobresalientes en este campo en la última década se encuentran constituidas por:

En 1985 Alegría A. y Colmenero J. (25) dan a conocer su interpretación teórica de la energía de activación asociada con la Tg, posteriormente en 1988 Aliguliev R.M. (3) aporta sus investigaciones sobre los parámetros energéticos y la naturaleza de la Tg en polímeros, por último en 1989 Sanditov V.S. (75), estudia las relaciones fundamentales entre la energía de activación y la Tg.

1.2.2.2 RELACION ENTRE EL VOLUMEN LIBRE Y LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA.

El volumen libre para muchos investigadores, consiste en una propiedad fundamental para la determinación de este parámetro térmico, es así, que desde 1950 Fox-Flory (41) lo empiezan a utilizar en sus cálculos, considerándolo como la diferencia entre el volumen específico y el volumen ocupado por las moléculas.

En la última década los trabajos más importantes fueron realizados por: Chand Navin (18) que en 1985 profundiza sobre el volumen libre y la energía de activación de polímeros en la zona de transición vítrea, posteriormente en 1986, Bounda V. (13), da a conocer un modelo de la distribución del volumen libre para polímeros amorfos a la Tg.

1.2.3. ASPECTOS CINETICOS Y MECANISMOS DE LA TG.

En 1981 Lee C.Y.C. (61) descubre las cinéticas de la Tg en un sistema termofijo, en 1983 Bittrich H.J. (11) postula una teoría estudiando la relación volumen, temperatura y tiempo en los polímeros amorfos, para 1987 Kirkpatrick J.R. (57) profundiza sobre las dinámicas de la Tg, mediante el modelo de spin de interacción, en ese mismo año DiBenedetto A.T. (36) predice la cinética de la Tg basado en el principio de los estados correspondientes, dos años mas adelante Mitlin V.S. (66) da a conocer la ecuación de fluctuación dinámica y Clarke R.L. (24) modifica la ecuación cinética propuesta años atrás por Arrhenius.

Estos estudios realizados por gran número de investigadores sustentan la creación de ecuaciones que predicen la Tg por vía teórica, es así como encontramos en 1984 a Kusy R.P. (58) que evalúa la teoría de Gibbs y la de Gibbs-DiMarzio (43) para establecer sus ecuaciones modificadas, posteriormente estas mismas ecuaciones son revisadas por Havlicek Ian (49), en 1988 Scheider Hans Adams (78) revisa la ecuación de Gordon Taylor (44) la cual considera la transición vítrea, en los copolímeros, como una transición de segundo orden y la modifica conjugando en ella los principios de las teorías de equilibrio y del volumen libre, en 1989 Suzuki Hidematsu (82) extiende la ecuación de Barton, que toma en cuenta la estructura molecular en términos de la fracción mol de las secuencias de diadas para la predicción de la Tg.

1.2.4. TEORIAS DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA.

La transición vítrea que presentan los polímeros amorfos y semicristalinos ha despertado gran interés en los investigadores, los cuales han tratado de explicarla por medio de diferentes teorías, sin embargo aún en la actualidad existen numerosas dudas de su origen y mecanismo, así como de las variaciones de las propiedades termodinámicas en la zona de transición vítrea.

Uno de los primeros trabajos en este aspecto, fué realizado en 1985 por Alfrey et al. (2) quienes estudiaron este fenómeno durante el análisis dilatométrico de materiales poliméricos. Boyer y Spencer (16) en 1946 establecen que el cambio de estado vítreo a elástico se debe a la liberación de modos de rotación de la cadena central polimérica.

1.2.4.1 TEORIAS DE GIBBS-DIMARZIO (1950 - 1965).

Analizan el fenómeno de la transición vítrea como una transición termodinámica de segundo orden, es decir, que la función energía libre de Gibbs en esa zona se mantiene continua, no así sus segundas derivadas que son: la capacidad calorífica, el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de compresibilidad, los cuales cambian abruptamente. Mencionan que esta transición vítrea ocurre a una temperatura que es función creciente de la rigidez y de la longitud de cadena, al mismo tiempo es función decreciente con respecto al volumen libre.

DiMarzio establece que cuando se alcanza la zona de transición para un polímero a una T_g dada el valor de la entropía configuracional es cero y el sistema permanece en una situación de mínima energía permitida; además toma en consideración el aspecto geométrico de la cadena polimérica y las propiedades térmicas de los homopolímeros, es de esta manera que introduce el concepto de enlaces rotables para la predicción de la T_g , creando su ecuación de cálculo que se puede resumir de la siguiente manera:

$$T_g = n_A T_{gA} + n_B T_{gB}$$

En donde T_g = Temperatura de transición del sistema.
 T_{gA} , T_{gB} = Temperatura de transición de homopolímeros.
 n_A , n_B = Fracción molar de enlaces rotables de los monómeros en el sistema.

1.2.4.2 TEORIA DE BARTON J.M. (1950).

Da a conocer una ecuación que relaciona la temperatura de transición con su estructura molecular, en términos de la fracción mol de las diferentes secuencias de diadas.

1.2.4.3 TEORIA DE FOX - FLORY (1950).

Dan a conocer su teoría, basada en el hecho de que un polímero pasa a la forma vítrea cuando su volumen libre alcanza un límite inferior y deja de cambiar con la temperatura, establecen al volumen libre de un polímero como la diferencia entre su volumen específico y el espacio realmente ocupado por las moléculas, en consecuencia para ellos el estado vítreo se considera como un estado de iso-volumen libre.

1.2.4.4 TEORIA DE WILLIAM - LANDEL - FERRY (W.L.F. 1953).

Mencionan que en un polímero amorfo, arriba de su temperatura de transición vítrea, todos los procesos de relajamiento mecánico y eléctricos se pueden explicar mediante su dependencia con la temperatura, esto se logra mediante una función empírica simple que manifiesta la dependencia de la movilidad de los segmentos con la temperatura, factor importante para todos los arreglos configuracionales.

1.2.4.5 TEORIA DE SIMHA - BOYER.

Concuerdan con lo postulado por Fox - Flory y obtienen una relación general entre la temperatura de transición vítrea y los coeficientes de expansión térmica de los polímeros, dan a conocer una expresión para la T_g como función de la densidad de energía cohesiva y de la rigidez de la cadena, que permite explicar el aumento de la T_g al aumentar la atracción entre las cadenas y la rigidez de la cadena.

1.2.4.6 TEORIA DE FOX T.G. (1956).

Propone una relación simple para establecer la dependencia de la temperatura de transición vítrea de un polímero con el peso molecular.

1.2.4.7 TEORIA DE JOHNSTON N.M. (1973).

En términos generales demuestra que la distribución de secuencias de monómeros en muchos sistemas de copolímeros puede afectar la temperatura de transición vítrea.

1.2.4.8 TEORIA DE AKLONIS Y KOVAKS A.J. (1979).

Consideran que a la temperatura de transición vítrea la velocidad de rearrreglo molecular viene a ser del mismo orden de magnitud que la velocidad de enfriamiento, por lo tanto abajo de esta temperatura los sistemas se apartan más y más de su equilibrio termodinámico y adquieren propiedades diferentes de aquellas que tendrían si el equilibrio se hubiese mantenido. Aseguran que las estructuras fuera del equilibrio guardan memoria del último estado, mientras evolucionan progresivamente hacia un nuevo estado estructural.

En la última década las teorías más relevantes en la predicción de la Tg son:

1.2.4.9 TEORIA DE DUMOND B. Y GUILLOT J. (1980).

Opinan que es necesario considerar no solo la composición del copolímero para la determinación de la Tg, sino la manera como se distribuyen las unidades de monómeros a lo largo de la cadena y admiten que existen interacciones específicas intramoleculares que afectan en forma diferente las entropías de conformación de las diferentes diadas (AA, AB, BB).

1.2.4.10 TEORIA DE TONELLI (83).

A calculado para un gran número de polímeros, no solamente la entropía para la conformación de diadas, sino también las de las cadenas de copolímeros estadísticos rigurosamente alternados, tomando en cuenta la estereorregularidad comprueba experimentalmente que la Tg de un copolímero alternado puede estar próxima a la de un copolímero estadístico de composición media 50 - 50, si las interacciones son similares.

Fedor R.F. (38) en 1980, establece una teoría entre la Tg y las propiedades críticas, en 1981 Havlicek Ian (49) muestra una teoría de polímeros al azar y el efecto de la distribución secuencial, en 1982 Fox Jeffrey R. (41), postula la teoría dinámica molecular de la Tg, en el mismo año Boyer R.F. (15), realiza un estudio analítico regresivo y Peter R. Couchman (27) propone una teoría termodinámica para la variación composicional de la Tg, en donde incluye una ecuación con parámetros no ajustables. Las propiedades requeridas para el cálculo de la Tg en esta última teoría son las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros y el incremento de la capacidad calorífica de los mismos asociados a la zona de transición. Posteriormente dicho trabajo fué revisado y ampliado por el mismo autor en 1983 y 1987 (30,32).

En 1984 Leutheusser E. (63), explica su modelo dinámico, en el mismo año Chow T.S. (23) da a conocer su teoría de la relajación estructural con relación a la Tg. En 1985 Das Shankar P. (33) formula su teoría hidrodinámica, en 1988 Hopfinger (52) profundiza en la teoría molecular y Hamed Gary (47) establece la teoría del volumen libre aplicandola a la ecuación general de W.L.F., en 1989 M.G. Koehler y A.J. Hopfinger (52) incluyen en su teoría la interacción intermolecular así como la entropía conformacional y los momentos de masa para la estimación de la Tg y el punto de fusión en los polímeros, ese mismo año Hidematsu Suzuki y V.B.F. Mathot (82) crean una nueva expresión de la ecuación de Barton para el cálculo de la Tg.

CAPITULO II

BASES TEORICAS

II.1 POLIMEROS Y POLIMERIZACION

Los polímeros son moléculas gigantes o macromoléculas constituidas por la repetición de una unidad más simple llamada monómero.

La polimerización es el proceso mediante el cual se unen entre sí unidades estructurales llamadas monómeros mediante enlaces covalentes. En algunos casos, la repetición de estas unidades químicas de bajo peso molecular puede ser lineal o reticulada. La polimerización de un solo monómero da como resultado un homopolímero, y de la polimerización de diferentes tipos de monómeros resulta un copolímero.

Una clasificación muy general de los polímeros es aquella que los agrupa en naturales o artificiales. Dentro de los polímeros naturales tenemos a las proteínas, los polisacáridos, el caucho y los ácidos nucleicos. Posteriormente el hombre empezó a crear los llamados polímeros sintéticos, constituidos por moléculas pequeñas tales como el propileno y el etileno.

En la actualidad para facilitar el estudio de los polímeros es común clasificarlos de acuerdo a propiedades importantes que se observen en ellos, es así como hallamos las siguientes categorías para su análisis:

- Por su estructura. Puede ser considerado como moléculas individuales o bien como una red macroscópica, si es lineal o ramificado, si es una sucesión de unidades orientadas al azar o sufren una orientación espacial preferente.

- Por su estado físico. Los polímeros pueden encontrarse en estado amorfo, cristalino o semicristalino. Los amorfos presentan varias formas de distribución de sus moléculas a diferentes temperaturas, por ejemplo formado un sistema vítreo cuando el líquido es subenfriado, elástico (semejante al hule), o bien un fluido viscoso. El comportamiento mecánico de cada uno de estos estados es diferente; en el estado vítreo, la posibilidades de deformación por un esfuerzo es baja, en la temperatura en la que el polímero es semejante al hule el esfuerzo desarrolla grandes deformaciones reversibles y en el estado de fluido se crean deformaciones indefinidas e irreversibles ante un esfuerzo determinado.

- Con relación al medio ambiente. En donde fundamentalmente se encuentran dos grupos: los denominados polímeros termoplásticos, que son aquellos sistemas que se ablandan y fluyen por la aplicación de presión y calor; pueden remodelarse muchas veces sin cambiar sus propiedades químicas. Y los llamados polímeros termofijos, que se aplica a los materiales que una vez calentados reaccionan irreversiblemente de manera que las aplicaciones subsecuentes de calor y presión no originan que se ablanden o fluyan.

En general podemos identificar los polímeros termoplásticos con estructuras lineales o ramificadas, mientras que los termofijos comunmente forman una red polimérica cuando se calientan por primera vez.

- Por su química. En donde se identifican los grupos funcionales presentes, o el método de síntesis.

- Por su uso final. En donde se clasifican los polimeros como adhesivos, fibras, hules, etc.

Las grandes moléculas de los polímeros tienen enlaces covalentes caracterizados por altas energías (de 30 a 150 kcal/mol), por distancias interatómicas cortas (de 0.11 a 0.16 nm) y ángulos relativamente constantes entre enlaces sucesivos, mientras que los segmentos de la misma molécula se atraen entre sí por fuerzas intermoleculares denominadas de Van Der Waals.

Los enlaces covalentes gobiernan la estabilidad fotoquímica y térmica de los polimeros, y las fuerzas de Van Der Waals determinan la mayoría de las propiedades físicas que asociamos con el sistema.

II.2 ESTRUCTURA Y ESTEREOQUIMICA DE LOS POLIMEROS

Los polímeros, como cualquier otro compuesto orgánico pueden tener grupos funcionales y carbonos quirales, a la composición química de la cadena primaria se le denomina estructura primaria; la disposición de la cadena en relación a sí misma y a otras cadenas se le conoce como estructura secundaria. A los cambios de estructura que se originan por la rotación alrededor de un solo enlace, se les denomina conformaciones, y los isómeros que pueden intercambiarse sin romper enlaces se conocen como configuraciones.

Si en toda polimerización se desarrolla la cadena del compuesto sobre un plano, respetando los ángulos de valencia del carbono, se pueden apreciar claramente tres tipos de conformaciones que son:

- Disposición Isotáctica; Cuando los dos sustituyentes pueden encontrarse del mismo lado del plano de la cadena principal.
- Disposición Sindiotáctica; Cuando los dos sustituyentes se presentan alternativamente con dos configuraciones estéricas opuestas.
- Disposición Atáctica; Si la repartición esta al azar.

II.3 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

La temperatura de transición vítrea de cualquier sistema polimérico es de vital importancia, debido a que es el factor en torno al cual se determinan muchas de las propiedades mecánicas de estos sistemas. Se puede definir en términos generales como la temperatura debajo de la cual cesan las rotaciones libres de la cadena principal, así como también se decrecienta considerablemente la movilidad que se presenta entre los enlaces de unión de los grupos sustituyentes. Otros investigadores la definen como la temperatura a la cual los movimientos de las cadenas tienen la suficiente energía para vencer las fuerzas atractivas, presentando por lo tanto movimientos vibracionales, difusionales y traslacionales. Esta última definición es enfocando a la temperatura de transición vítrea como una frontera para pasar de la zona vítrea a la zona de cristalización.

Cabe resaltar que existen dos temperaturas fundamentales de transición en todo polímero: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m), siempre T_m será mayor que T_g ($T_m > T_g$) en todo sistema polimérico, y dependiendo de la región en que se encuentra el sistema entre estas dos temperaturas serán las características del mismo, es así como:

- Por debajo de la T_g el movimiento de la cadena polimérica es restringido, el polímero es usualmente frágil y vítreo, es imposible un rearrreglo molecular y sólo tienen movimientos vibratorios alrededor de un punto de equilibrio, la energía de interacción de los segmentos y de las macromoléculas es mucho mayor que la energía de movimiento térmico. En esta región al polímero se le conoce como vidrio.

Por encima de la T_g , pero debajo de la T_m , se presenta el fenómeno de cristalización, que ocurre cuando las moléculas del polímero son lo suficientemente regulares a través de su longitud, permitiendo la formación de redes cristalinas, y la velocidad de enfriamiento debe ser lo más lenta posible para que el proceso de cristalización tome lugar antes de que el movimiento molecular empiece a ser demasiado lento. La cristalización perfecta jamás ocurre, es por eso que la mayoría de los polímeros presentan características semicristalinas, esto significa que tienen una región amorfa, misma que puede ser vítrea, fundida o de consistencia parecida al hule, dependiendo de la temperatura. Cuando los sistemas se hallan entre estas dos temperaturas exhiben sus mejores propiedades mecánicas y físicas, debido a que como se dijo anteriormente en las regiones amorfas es en donde se presentan los movimientos traslacionales y rotacionales de los cristales. Por otro lado se sabe que la energía del movimiento térmico llega a ser suficiente para sobrepasar las fuerzas de interacción entre segmentos, pero es muy baja para sobrepasar la interacción entre las moléculas como un todo, es por eso que los segmentos individuales se desplazan y el cuerpo macromolecular es capaz de estirarse bajo la acción de fuerzas externas y de enrollarse bajo la acción de movimientos térmicos después de remover la fuerza externa.

Un factor que tenemos que considerar para la formación de un cristal o de un vidrio es la velocidad de enfriamiento. Por ejemplo cuando el Polimetacrilato de Metilo se enfría de una manera brusca a una temperatura muy inferior a la T_g , es muy posible un cambio directo del fluido a condición vítrea, sin pasar por cristal, sin embargo cuando el enfriado es realizado a una velocidad constante, por ejemplo $1^\circ\text{C}/\text{seg}$ desde su fundido, entonces se puede formar el cristal antes de su estado final vítreo (ver esquema 1, anexo).

Donde se pueden observar las siguientes trayectorias:

- La trayectoria A-B, representa un enfriamiento brusco de un sistema, que trae como consecuencia el paso directo del estado fluido del sistema al vítreo sin previa formación del cristal.

- La trayectoria A-C se obtuvo cuando el sistema se enfrió a una rapidez constante, lo que originó la formación del cristal antes de la aparición del estado vítreo.

-La trayectoria A-D es la seguida por los sistemas que se enfrían a la temperatura ambiente, pero permanecen al final por arriba de su zona de transición vítrea. En estas circunstancias el polímero presenta características altamente cristalinas, en donde la zona amorfa del sistema se deformará fácilmente a la aplicación de cualquier tipo de esfuerzo.

Por arriba de la T_m las cadenas poliméricas tienen suficiente energía para sufrir movimientos segmentales del tipo rotatorio-traslacional, la geometría, la medida y la distribución de las regiones cristalinas son complejas y afectan las propiedades físicas, se puede mencionar que el estado físico propio de esta región es el de un fluido flojamente entrelazado, en donde el grado con que las moléculas originales pueden alcanzar configuraciones nuevas está limitado por la extensibilidad de los segmentos entre los enlaces, la energía de movimiento térmico llega a ser suficiente para sobrepasar las fuerzas de interacción entre segmentos, pero es muy baja la interacción entre las moléculas como un todo, es por eso que los segmentos individuales se desplazan y el cuerpo molecular es capaz de estirarse bajo la acción de fuerzas externa. Se producen deformaciones reversibles e irreversibles manifestandose como el fenómeno elástico del fluido polimérico, de esta propiedad es responsable la gran capacidad que tienen los polímeros para formar fibras y películas bajo condiciones isotérmicas.

Considerando la velocidad de enfriamiento y los límites entre estas dos transiciones principales, se puede obtener fácilmente cualquier polímero en sus tres estados físicos principales, por ejemplo: se puede obtener un fundido con baja cristalinidad, esto sucede cuando los cristales son lo suficientemente grandes y fuertes para actuar como un entrelazado que conecten segmentos de alto peso molecular, también es posible el producir un cuerpo que en la mayoría de sus propiedades manifieste características vítreas, pero posea al mismo tiempo regiones fluidas, esto se logra por medio de la polimerización en bloques.

El esquema 2 nos representa la relación existente entre las tres regiones principales que aparecen en todo sistema polimérico: (región vítrea, cristalina y fusión).

Es importante hacer notar que un polímero puede ser un fluido y presentar características de cristal, o bien de vidrio, al mismo tiempo, esto se logra por medio de la variación en la velocidad de enfriamiento o bien de calentamiento al que es sometido, la que ocasionará la cercanía o alejamiento con respecto a cada zona (ver esquema 2 anexo).

Donde:

- (a) = representa un fluido de baja cristalinidad.
- (b) = representa un cuerpo vítreo con regiones fluidas.
- (c) = representa un sistema que ha sido enfriado a una velocidad constante, el cuál posee todavía propiedades cristalinas.
- (d) = representa un fluido enfriado a temperatura ambiente, permaneciendo al final del proceso todavía por arriba de su zona de transición.

Entre menos cristalino sea el sistema mayor será el intervalo entre T_g y T_m . Si el polímero vítreo se somete a un calentamiento excesivamente lento se puede llegar a la T_m sin haber obtenido ningún signo de cristalización; sin embargo, si la velocidad de cristalización es lo suficientemente alta, el polímero puede empezar a cristalizar a una cierta temperatura por arriba de la T_g y aún cristalizar completamente.

En el caso de polímeros termoplásticos se puede llegar a un aumento en la perfección cristalina con mayor punto de fusión, siempre y cuando no halla degradación ni procesos repetidos de fusión y enfriamiento en un polímero semicristalino.

II.3.1 IMPORTANCIA DE LA DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

La determinación de la T_g de los materiales poliméricos, es importante para establecer las condiciones de procesamiento y utilización de estos materiales, por ejemplo: en los elastómeros (cuerpos que mantienen una alta movilidad de los segmentos locales) la T_g determina el límite de temperatura abajo de la cual el polímero no puede mostrar propiedades elastoméricas. En este caso la T_g puede servir como criterio de la resistencia al frío de este polímero. Por otro lado la T_g de un polímero amorfo, que es sólido a temperaturas ordinarias, determina la región de temperatura arriba de la cual el polímero se ablanda; entonces T_g es también un criterio de la resistencia al calor.

De acuerdo con el valor de la T_g los polímeros se dividen en cinco clases:

- Elastómeros; se hallan por arriba de la T_g y mantienen una alta movilidad de los segmentos locales.

- Polímeros amorfos; a temperaturas ordinarias son sólidos y se encuentran por debajo de la T_g .

- Pielés artificiales; se hallan en la vecindad de la T_g , son flexibles y resistentes.

- Polímeros semicristalinos; con 50% de cristalinidad, se encuentran en el intervalo de T_g a T_m , moderada rigidez y alto grado de flexibilidad.

- Polímeros orientados; altamente cristalinos, generalmente ubicados a 100°C por debajo de la T_m , presentan cambios estructurales a medida que se aproximan a T_m .

II.3.2 ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

Termodinámicamente se considera a la T_g como una transición de segundo orden. Esto es debido a que se ha comprobado que en dicha región el coeficiente de expansión térmico, el coeficiente de compresibilidad y la capacidad calorífica sufren cambios discontinuos, no así el volúmen y la entropía. Si estos parámetros termodinámicos se relacionan con la energía libre de Gibbs observamos que las primeras derivadas de dicha energía son continuas, mientras que sus segundas derivadas sufren discontinuidad. Esto no ocurre con la transición de fusión la cual es considerada como una transición de primer orden debido a que en ella el volúmen y la entropía sufren cambios discontinuos.

En la zona de transición vítrea todo sistema polimérico sufre procesos de relajación, entendiéndose por ello el cambio que sufre el sistema en forma y propiedades debido a la existencia de mecanismos que dan como origen un movimiento molecular, los cuales son difícilmente identificables, estos procesos de relajación ocurren en intervalos de frecuencia-temperatura. Es importante hacer notar que este proceso de relajación ocurre por arriba y por debajo de la Tg, así como en la Tm. Las relajaciones que se manifiestan en la zona vítrea son catalogadas como tipo primario, en donde el movimiento molecular se manifiesta en el centro de masa de todas las moléculas del polímero; en contraste con las relajaciones secundarias que sólo envuelven segmentos locales y no permiten el movimiento de todo el cuerpo polimérico.

A las relajaciones que ocurren por debajo de la Tg se les llama subvitreas, estas son numerosas, principalmente en polímeros amorfos y semicristalinos, el movimiento interno de grupos específicos, como son el metil, fenil, etc., son responsables de la mayoría de estos procesos de relajación. Sin embargo se está investigando si éstas son verdaderamente originadas por cambios en la conformación molecular o si son producidas por otros factores.

Por otro lado tenemos las relajaciones ocurridas por arriba de la Tg, las cuales son denominadas intermedias, y son las que se manifiestan principalmente en polímeros semicristalinos su naturaleza puede ser mecánica o dieléctrica. Analizando estas relajaciones se ha comprobado la existencia de dos fases cristalinas, que coexisten en esta región, esto origina una transición cristal-cristal de primer orden lo que provoca una relajación de tipo mecánica, pero en general las demás relajaciones que pudiesen existir en dicha zona, son provocadas por:

- La interrelación entre la zona amorfa - cristalina.
- Por el fenómeno de la prefusión.
- Las originadas por los movimientos desordenados propios de la zona.

En general se requiere de un gran trabajo para determinar con claridad la naturaleza de cada relajación existente.

Por arriba de la Tg el movimiento molecular es lo suficientemente rápido y permite un estado de equilibrio en la estructura inter e intramolecular, no así por debajo de la Tg, en donde el gran decremento en la movilidad de las moléculas no permite un verdadero equilibrio dentro del tiempo experimental, esto produce por consiguiente que una estructura no equilibrada se empieza a congelar por debajo de la Tg, es por ello que investigadores como Elias H.G. () opinan que la Tg no puede considerarse como una transición termodinámica genuina, ya que no hay un equilibrio verdadero entre ambas fases en el punto de transición; si a esto añadimos que la Tg depende esencialmente de la velocidad de enfriamiento, lo que se puede demostrar en el hecho de que al disminuir ésta, la Tg se desplaza a valores menores, se estaría hablando por consiguiente de un origen tipo cinético para la temperatura de transición.

Cuando la velocidad es muy baja el punto de transición vítrea desaparece. Asimismo se tiene conocimiento de que una verdadera transición de segundo orden no depende de la velocidad de enfriamiento, fenómeno que si sucede con la Tg.

Otra prueba en contra de su origen termodinámico consiste en que el Cp, el coeficiente de compresibilidad y el de expansión son más pequeños por debajo de la Tg, que por arriba de ella, y en una verdadera transición de segundo orden ocurre lo contrario.

En relación con el volumen libre en la zona de transición se llega a la conclusión, por medio de las investigaciones realizadas por Wendel-Landel-Ferri (WLF) (), que la fracción de volumen libre, es la relación entre volumen libre y volumen específico, misma que es constante e igual a 0.025 para la mayoría de los sistemas poliméricos, por lo que se espera que un polímero pase a la forma vítrea por enfriamiento, cuando su volumen alcanza dicho límite inferior y deja de cambiar con la temperatura.

El estado vítreo por esta teoría se considera entonces como un estado de isovolumen libre; además esto practicamente permite que la Tg, para un polímero, pueda ser cambiada mediante la alteración de la fracción de volumen libre a una temperatura determinada; mientras se vaya acercando a la Tg el volumen libre de un polímero se minimiza rapidamente, y esto ocasiona un enorme incremento en la viscosidad.

Investigadores como Simha R. y Boyer R.F. () han introducido conceptos importantes en torno a la zona de transición, para ellos las propiedades eléctricas de los sistemas poliméricos son base en la determinación de la Tg, es así como introducen conceptos como energía cohesiva y densidad cohesiva, mismos que se fundamentan en la atracción electrostática que ocurre en la cadena polimérica y explican que la Tg puede aumentar al aumentar la atracción entre cadenas lo que provoca una mayor rigidez en las mismas.

Otro enfoque de tipo termodinámico es el fundamentado por los trabajos realizados por Gibbs-Di Marzio () y su modelo de entropía configuracional. Ellos establecen, por medio de argumentos teóricos, que la transición puede ser cinéticamente controlada, dedujeron que si el experimento se lleva a cabo en un medio externo a una velocidad muy lenta la Tg del sistema puede alcanzar un valor equivalente a T2, misma que se denomina como la temperatura verdadera de una fase de transición de segundo orden, en donde el Cp, el factor de expansión y el de compresibilidad, pueden alcanzar valores de equilibrio límites; esta temperatura es una función creciente de la rigidez y de la longitud de la cadena y una función decreciente del volumen libre. A T2 la entropía configuracional es igual a cero y el sistema permanece en una situación de mínima energía permisible.

La teoría de Gibbs-Di Marzio ayudó también a despejar una incógnita que se había presentado hasta este momento, y que fué originada por los trabajos realizados por Kausmann () el cual observó que si se extrapolaban datos obtenidos en el equilibrio por arriba de la Tg, a valores por debajo de la misma, se encontraba, en un determinado momento, valores negativos en la entropía configuracional, él observó que la temperatura a la cual ocurría esta irregularidad termodinámica resultaba ser aproximadamente 50°C por debajo de la Tg, este valor estaba en concordancia con lo postulado por la teoría Gibbs-Di Marzio, los cuales le dieron el valor de T2 a dicha temperatura, y consideraron que en ese punto la entropía configuracional es igual a cero y abajo del cual permanecería nula (sin tomar valores negativos). Es en este punto donde se realiza una verdadera transición de segundo grado; los tiempos de relajación en esta zona, son tan grandes que no permiten que se establezca el equilibrio, no importando la duración del experimento.

La temperatura T2 resulta ser una de las medidas más relevantes de las propiedades del sistema, más que la misma Tg, ya que ésta varía con la escala de tiempo experimental.

En resumen la aportación dada por las investigaciones en torno al origen termodinámico de la transición vítrea nos llevan a la conclusión de que la T_g es aquella temperatura abajo de la cual los tiempos de relajación son tan grandes que no permiten que se establezca el equilibrio, y están asociados con la disminución a valores muy pequeños de las configuraciones disponibles del sistema.

II.3.2.1 ENTALPIA Y ZONA DE TRANSICION VITREA

Cuando un sistema en equilibrio a una temperatura T es repentinamente enfriado hacia una temperatura T_2 , su estructura no tiene tiempo de ajustarse y sus propiedades, como son volúmen, entalpía, o índice de refracción, exhiben cambios parecidos a los que ocurren en los sólidos dentro de la zona vítrea, tomando como ejemplo la entalpía, advertimos en el esquema inferior, que el sistema líquido sigue la trayectoria de un cuerpo vítreo (ver esquema 3 anexo).

En Donde:

El cambio total de la entalpía en una zona de transición se encuentra dado por:

$$H_{R,T1} - H_{R,T2} = C_{R,P} (T_1 - T_2)$$

Donde:

$H_{R,T1}$ = Es el valor de la entalpía relajada, es decir en estado de equilibrio del sistema a una temperatura inicial del T_1 .

$H_{R,T2}$ = Es el valor de la entalpía del sistema en su nuevo estado de equilibrio, a una temperatura inferior T_2 .

$C_{R,P}$ = Es la capacidad calórica del sistema líquido relajado (en estado de equilibrio), el cual incluye cambios vibracionales característicos del estado sólido, así como también contribuciones propias de las relaciones estructurales que sufre el sistema durante el cambio de temperaturas.

Una contribución estructural en su estado puro viene dado por:

$$(C_{R,P} - C_{U,P}) (T_1 - T_2) = C_P (T_1 - T_2)$$

Donde:

$$T_1 > T_2$$

$C_{R,P}$ = Capacidad calórica del sistema en condiciones de equilibrio.

$C_{U,P}$ = Capacidad calórica del sistema vítreo bajo condiciones de no relajación (no equilibrio).

Es importante señalar que en la ecuación anterior, que expresa el cambio total en la entalpía de un sistema que sufre la transición líquido-sólido, se está considerando una lenta relajación, propia del estado líquido, que ocurre después del cambio instantáneo al sólido y que tiende a llevar al sistema a un nuevo estado de equilibrio (H_{RT_2}) apropiados para el líquido a la temperatura T_2 (ver esquema 4 anexo).

Si la temperatura en equilibrio se alcanza de una forma más rápida en comparación con los cambios estructurales sufridos en la zona de transición, el tiempo en el cuál, la entalpía variará se extenderá, representando una estructura cinética isotérmica (ver esquema 5 anexo).

Es conveniente, por lo tanto que el proceso de enfriado en un sistema se realice a una velocidad constante ($q = DT/dt$) através de la zona de transición.

Durante la primera fase de enfriamiento, la temperatura del sistema es lo suficientemente alta, ocasionando que la estructura y la entalpía sigan el comportamiento propio de un líquido (línea de líquido en la gráfica).

A temperaturas bajas, la relajación estructural guarda relación directa con la temperatura, y el cambio de entalpía con respecto a la temperatura se hace lento provocando, de nuevo, que el comportamiento presentado por el sistema se asemeje al de un líquido.

Abajo de la zona de transición, una pequeña relajación estructural ocurre durante el tiempo del experimento, la gráfica de entalpía contra temperatura muestra una modificación vítrea, es necesario la introducción de una temperatura ficticia para caracterizar el estado configuracional de no equilibrio que guarda el sistema, la descripción del sistema se hace por medio de propiedades macroscópicas como es la entalpía.

Encontrar graficamente la temperatura ficticia en el estado vítreo, se realiza facilmente, sólo es necesario conocer la relación de velocidad de enfriamiento que se guarda en el sistema. Esta temperatura es dada por el punto de intersección de la línea de comportamiento de líquido, con la línea que representa al comportamiento vítreo, siempre y cuando la conducta de esta última sea asintótica con respecto a la línea que expresa la relación de la velocidad de enfriamiento (ver esquema 6 anexo).

Los sistemas vítreos formados a una velocidad mayor de enfriamiento, caen lejos de la línea que representa el comportamiento del líquido, a una temperatura elevada. Su entalpía final es: $H(q'', T_2)$, y su temperatura ficticia es: $T_f(T_2, q'')$, la cual es la más elevada (ver esquema 7 anexo).

Estudiando las características de la temperatura ficticia, se ha demostrado que la entalpía de un sistema que ha llegado al equilibrio en T_2 es igual a la entalpía de equilibrio a la temperatura ficticia menos la pérdida de entalpía vibracional del estado vítreo provocado por el enfriamiento del sistema de la temperatura ficticia a la T_2 .

Esto significa que la temperatura ficticia es simplemente la parte no relajada de la entalpía en unidades de temperatura.

II.3.3 RELACION DE PROGOGGINE-DEFAY

Esta relación ha sido usada para cuantificar la transición vítrea, su origen es debido a unos trabajos realizados por Davies & Jones (), basicamente se puede considerar como una combinación de parámetros termodinámicos, la cual tiene un valor característico en la zona de transición vítrea. Se puede escribir de la siguiente manera:

$$R = \frac{C_p K_t}{T(p)^2}$$

Donde:

Cp= El cambio en la capacidad calorífica a una presión dada, de un sistema que sufre una transición líquido-vítrea.

Kt= Cambio en el factor de compresibilidad en la zona de transición.

p= Cambio en el factor de expansión en la zona de transición.

Para una verdadera fase de transición de segundo orden, Davies & Jones, advirtieron que $R = 1$, siempre y cuando las propiedades de exceso del líquido sean descritas solo por un parámetro de orden.

Este parámetro de orden muestra en el equilibrio un mínimo de energía libre, por lo tanto es una función de la temperatura y presión en el líquido, y se congela a un valor constante de Tg.

Si es necesario más de un parámetro de orden para describir la zona de transición vítrea, se hallará que $R > 1$. En general se asume que las propiedades termodinámicas de un sistema dependen del número de parámetros de orden, los cuales varían para lograr mantener el equilibrio por arriba de la zona de transición vítrea, pero son congelados a valores constantes por debajo de la transición.

Si más de un parámetro es necesario para la descripción del sistema, la relación se vuelve una desigualdad, si estas condiciones se pueden hallar experimentalmente, el concepto de parámetro de orden no se puede aplicar a la transición vítrea, y se estaría hablando de un sistema no equilibrado termodinámicamente.

Para un sistema en equilibrio, la energía libre de Gibbs, es un valor singular que está en función de la temperatura y de la presión:

$$dG = \left(\frac{G}{T} \right)_P dT + \left(\frac{G}{P} \right)_T dP$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Para analizar una fase de transición, uno debe evaluar separadamente los energías libres específicas de cada una de las fases y estudiar su comportamiento en el punto de intersección, para cualquier transición el potencial químico de las dos fases debe de ser igual.

En la transición vítrea, uno debe asumir que la energía libre de Gibbs de un vídreo es un valor único, que es función de la presión y de la temperatura así como de un número independiente de variables termodinámicas:

$$G_{gl} = G_{gl} (T, P, Z_1, Z_2, \dots, Z_n)$$

$$dG_{gl} = \left(\frac{G_{gl}}{T} \right)_P (Z_i) dT + \left(\frac{G_{gl}}{P} \right)_T (Z_i)$$

N

$$+ \sum_{i=1} \left(\frac{G_{gl}}{Z_i} \right)_{T,P,Z_j} dZ_i$$

N

$$dG_{gl} = -SdT + VdP + \sum_{i=1} \left(\frac{G_{gl}}{Z_i} \right)_{T,P,Z_j} dZ_i$$

Si los parámetros de orden son incorporados dentro del tratamiento de equilibrio termodinámico, ellos deben de realizar una función análoga a la hecha por las variables termodinámicas independientes, como lo es la P y T.

Gupta y Moynihan (), se basan en la observación de que la energía libre de Gibbs de un líquido es siempre menor que la de vidrio, o sea:

$$G_{liq} = G_{glass}.$$

La igualdad entre ambas energías solo se sostiene en un punto de transición:

$$G (T, P, (Z_i)) = G_{gl} (T, P, (Z_i)) - G_{liq} (T, P, (Z_i))$$

El problema del estudio del comportamiento de la energía libre en la zona de transición se reduce a encontrar el valor mínimo absoluto de G , el cuál puede ser cero, y analizar el comportamiento de la G superficial en la vecindad del mínimo. Es importante recordar que la G es función del parámetro de orden (Z_i) , mientras que G_{liq} solo lo es de la presión y temperatura.

Una condición necesaria para que através de los puntos $(T_0, P_0, (z_0))$ se pueda hallar el mínimo en el valor de la energía, es que las primeras derivadas desaparezcan:

$$\left(\frac{G}{T} \right)_P (Z_i) = 0$$

$$S = S_{gl} - S_{liq} = 0$$

$$\left(\frac{G}{P} \right)_T (Z_i) = 0$$

6

$$V = V_{gl} - V_{liq} = 0$$

$$\left(\frac{G}{Z_i} \right)_{T, P, Z_j} = 0$$

La variable z_0 , se refiere al parámetro de orden que describe al sistema.

Estas condiciones definen un punto crítico matemático de la función, físicamente estas son las condiciones naturales que se sostiene si la transición no es de primer orden, es decir que no exista una discontinuidad en el volúmen o en la entalpía .

Además se establece que las fuerzas termodinámicas conjugadas en las variables (z_i) tienen que ser iguales en la transición.

Gupta y Moynihan han establecido que todos los valores de z_i en la zona vítrea son constantes.

DiMarzio (), por su lado establece que a lo largo de la transición vítrea, los parámetros de orden z_i , tienen que ser función de la P y T, a lo largo de toda la zona, y no acepta variables independientes para el estado vítreo. Manifiesta que la igualdad se sostiene no importando cuantos parámetros de orden se involucren, y por lo tanto si se encuentra una desigualdad en dicha relación significa que el concepto de parámetros de orden no es aplicable a la zona de transición.

Goldstein & Gupta & Moynihan (), han criticado lo postulado por DiMarzio y establecen que los parámetros de orden actúan como variables independientes termodinámicas a lo largo de la línea de transición vítrea.

La relación de Prigogine - Defay ó también conocida como relación de Ehresfest puede ser satisfecha como una desigualdad si los parámetros de orden son verdaderamente independientes termodinámicamente en la zona vítrea. Esto es cierto para uno o dos parámetros, concuerda con la posición optada por Gupta y Moynihan.

Si los parámetros son funciones de presión y temperatura en el líquido y vítreo, o bien si existe alguna relación funcional especial a lo largo de la zona de transición, la igualdad se sostendrá para un número cualquiera de parámetros de orden, esto en forma general es la teoría defendida por DiMarzio y por consiguiente $R = 1$ será verdadera en la transición.

II.3.4. ZONA DE TRANSICION VITREA Y TRANSICIONES SECUNDARIAS.

Es importante remarcar que en la zona de transición vítrea la escala de tiempo experimental empieza a compararse con el tiempo de relajación molecular, y que los grados de libertad (producidos por las conformaciones internas y la estructura del sistema asociado), que son responsables de la transición vítrea, tienden a desaparecer a una temperatura por debajo de la T_g , y por arriba del cero absoluto, desapareciendo completamente a una temperatura denominada T_2 , ubicada a 50°C por debajo de la T_g .

En la zona de transición vítrea también se observan transiciones secundarias, que son resultado de movimientos moleculares localizados (como la rotación de grupos), los cuales empiezan a aparecer aún a bajas temperaturas.

En dicha zona la energía cohesiva entre los enlaces se sostiene, y la energía elástica es guardada pero no disipada, la velocidad de disipación será máxima en una transición.

Cuando ocurren transiciones en el estado sólido se pierden varios tipos de enlaces cohesivos intermoleculares, y el proceso de asociación-disociación es gobernado por el equilibrio termodinámico, en general se producen cambios en los estados de movimientos moleculares.

Como ejemplo podemos citar al Polimetil Metacrilato, que aparte de presentar una transición principal vítrea, muestra otra secundaria denominada B, la cual, es debida a la rotación en uno de sus lados, del grupo ester sobre la cadena principal, también se ha descubierto que existe una asociación dipolo-dipolo entre los grupos esteéricos en el PMMA, y que la disociación de este tipo de enlaces es el mecanismo de una transición B.

Mediciones realizadas en torno a la dependencia de la temperatura y la orientación en el PMMA indican que hay una alta distribución en las energías de asociación de enlace, y que estas disociaciones toman lugar sobre un amplio rango de temperaturas, en las cuales incluyen las transiciones B.

Krause & Román () recientemente han reportado que una mezcla mecánica de PMMA isotáctico y sindiotáctico muestran tres transiciones vítreas principales, las cuales se pueden explicar si se asume que dichas transiciones son debido al rompimiento de tres tipos de enlaces intramoleculares (iso-iso, iso-sindio, sindio-sindio).

En conclusión el fenómeno de difusión através de la zona de transición vítrea puede ser explicado como una variación en las energías de enlace en la estructura, siempre y cuando sean enlaces de tipo sencillo, pero probablemente un factor muy importante, es el camino que siguen las moléculas de la cadena en adquirir una entropía conformacional en el estado de transición, la cual separa la región vítrea de la fluida.

Otros investigadores han descubierto tres transiciones amorfas:

- Una transición que sucede de un estado vítreo G1 a otro estado vítreo G2, cuyo movimiento es semejante al realizado por un cigueñal, esta transición es representada por: Tg-g.

- Una transición vítrea principal que se ha denominado transición de segundo orden, y representa un cambio de un estado vítreo G2 a un estado líquido L1, la cual es representada por Tg.

- Una transición amorfa de un estado líquido L1 a un estado líquido L2, llamada T (ver esquema 8 anexo).

L-L

Algunos polímeros amorfos, a temperaturas muy bajas, presentan otra transición, que es la relacionada con la rotación de los grupos metilos con el eje de la cadena.

En torno a estas transiciones que sufren los polímeros amorfos, se han descubierto cuatro zonas de relajación, y que pueden resumirse de la siguiente forma:

- Una relajación molecular ocasionada por el movimiento de toda la cadena.

- Otra ocasionada por el movimiento de un segmento de la cadena, por ejemplo de 50 a 100 átomos de carbono, característica de una relajación en una transición vítrea.

- La ocasionada por el movimiento de la mitad del eje de la cadena del polímero, denominada transición Gamma.

- La producida por un movimiento de un grupo estructural (ej. CH₃) localizado en algún lado de la cadena polimérica.

En relación a los polímeros semicristalinos, aparte de presentar las relajaciones propias de un polímero amorfo, se hallan cinco zonas de relajaciones principales, ocasionadas por los siguientes factores:

- Por el punto de fusión.
- Por la transición de primer orden que ocurre de un cristal a otro.
- Por el movimiento de un grupo estructural, como CH₃, que ocurre dentro de un cristal.
- Por la interacción entre la zona cristalina y la región amorfa.
- Por las pérdidas friccionales entre las estructuras cristalinas.

Es importante considerar que no todas las relajaciones moleculares dan como resultado una transición, sino que en muchas ocasiones, dentro de una zona de transición, puede ocurrir más de un tipo de relajación.

II.3.5. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CON RESPECTO A LA COMPOSICION EN UNA MEZCLA POLIMERO-DILUYENTE.

Un sistema polímero-diluyente muestra una dependencia dual de la temperatura de transición vítrea (T_g) sobre la composición, esto se puede explicar de la siguiente manera:

La temperatura de transición de un sistema polimérico es fuertemente reducida por la adición de un diluyente, mientras que la T_g del diluyente es inhibida por las moléculas disueltas del polímero y por lo tanto su temperatura se incrementa con el contenido del polímero.

En resumen, en una mezcla polímero-diluyente coexisten dos diferentes fenómenos de movilización, los cuales pueden ser evidenciados en forma de dos distintas transiciones vítreas.

Una ocurre a una alta temperatura, la cual es debida a la transición de la fase vítrea a un estado de fluido en las macromoléculas, esta transición es facilitada por la presencia de un diluyente móvil. Este fenómeno es la manifestación del bien conocido efecto plastificante del diluyente sobre la transición vítrea del polímero y puede ser explicado en términos de la teoría del volumen libre.

La transición que ocurre a bajas temperaturas es relacionada con la obstrucción de la movilidad del diluyente por las moléculas disueltas poliméricas.

Es importante remarcar que un sistema polimérico-diluyente puede ser considerado como una solución homogénea a un nivel macroscópico, la facilidad para que un sistema como el anterior pueda manifestar ambas transiciones, tendrá que estar relacionado con parámetros importantes como la distribución estrecha de los tiempos de relajación en las unidades moleculares, los cuales son los responsables de la transición vítrea de un polímero.

II.3.6 FACTORES ESTRUCTURALES QUE AFECTAN LA T_g

Entre los factores estructurales que influyen principalmente en el valor de la T_g, se encuentran:

- El peso molecular
- Los entrecruzamientos
- La flexibilidad en la cadena
- Las distancias de empaque
- El volúmen
- La flexibilidad de las cadenas laterales
- La presencia de grupos polares.

II.3.6.1 EFECTO DEL PESO MOLECULAR

Fox T.G. & Flory P.J. () mediante experimentos realizados han demostrado que los miembros más bajos de una serie polimérica no exhiben un comportamiento cristalino, significa esto que pasan directamente del estado vítreo al fluido, para estos polímeros la T_g aumenta con el peso molecular.

Al aumentar de tamaño aumenta la energía de interacción de la molécula, provocando que la energía térmica necesaria, para sobrepasar dichas fuerzas de interacción y lograr el desplazamiento de las moléculas, sea mayor.

También demostraron que la transición del estado vítreo a una zona que presente características de fluidez ocurre siempre en un mismo intervalo de temperatura.

A valores altos de peso molecular la T_g depende de la energía de interacción de los segmentos, de su composición y longitud, si se sigue incrementando el peso molecular del polímero puede llegar el momento en que su T_g sea independiente de su peso molecular.

II.3.6.2 EFECTO DE ENTRECruzAMIENTO SOBRE LA Tg

Los sistemas poliméricos, al irse entrecruzando, se vuelven incapaces de fluir, hay un aumento en la rigidez del polímero, y por consiguiente, la Tg se verá incrementada entre mayor sea el nivel de entrecruzamiento, esto se puede explicar debido a que los segmentos que existen entre dos puntos de cruce se vuelven mas pequeños, haciendo que el sistema pierda su independencia de movimiento y tenga que moverse en grupos, lo que requiere una gran cantidad de energía térmica para lograr romper esta unión.

II.3.6.3 LA FLEXIBILIDAD DE LA CADENA

Esta se encuentra determinada por la facilidad con la cual ocurre la rotación alrededor de enlaces de valencia. La rotación involucra superar una barrera de energía del mismo orden que la fuerza molar cohesiva (1 a 5 kcal/mol). Al decrecer la flexibilidad en la cadena aumenta la Tg por el aumento en el impedimento estérico, éste depende del tamaño, forma y constitución de la cadena principal.

II.3.6.4 FLEXIBILIDAD DE LOS GRUPOS LATERALES

Los grupos laterales rígidos y voluminosos decrecen la flexibilidad de la cadena y la Tg aumenta.

La introducción de grupos laterales flexibles produce un aumento en las distancias intermoleculares, predomina el volúmen libre y la Tg disminuye.

El aumento en la simetría disminuye los valores de la Tg debido a que en un sistema cis-trans se encuentran diferencias en la libertad de rotación de las cadenas de átomos en ambos lados del doble enlace. Los sustituyentes polares aumentan la cohesión en la cadena y por lo tanto la Tg aumenta.

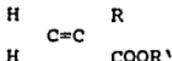
En polímeros semicristalinos la Tg aumenta proporcionalmente a la cristalinidad, ya que las cristalitas dan una mayor rigidez a la estructura.

CAPITULO III

PROPIEDADES DEL SISTEMA

III.1 GENERALIDADES SOBRE ACRILATOS Y METACRILATOS

Los ésteres acrílicos y metacrílicos son etilenos sustituidos asimétricamente y pueden ser representados por la fórmula general:



En la cual R = H, para acrilátos y R = CH₃ para metacrilátos. La identificación y naturaleza de los grupos R y R' determina las propiedades de los monómeros y del polímero.

Se caracterizan por la estabilidad de sus propiedades bajo condiciones de servicio muy severas, poseen un punto de ebullición moderadamente alto y copolimerizan con una gran variedad de monómeros.

Aunque el costo de los acrilatos y metacrilatos es mas elevado que el de muchos monómeros comunes, su estabilidad característica, su fácil manejo y copolimerización, así como su eficacia en las aplicaciones para las que fueron diseñadas hacen de ellos el tipo de material más usado en la industria.

Los acrilatos y metacrilatos son derivados del etileno, la sustitución de un grupo carbonil por uno de los hidrógenos del etileno influye en una manera importante en la reactividad del doble enlace. Su polimerización es exotérmica y aunque es semejante entre los metacrilatos y acrilatos, la producción de estos últimos es mucho más elevada.

III.2 POLIMETACRILATOS

Los polimetacrilatos son los mejores plásticos de toda una serie de alquilmacrilatos, las propiedades físicas de estos materiales poliméricos se ven determinadas por el peso molecular, la longitud y las fuerzas intermoleculares, así como la regularidad de la estructura polimérica y flexibilidad de la molécula. Por ejemplo en una serie de Poli(n-alquil metacrilatos) mientras la medida del grupo alquil se incrementa las moléculas del polímero se colocan más espaciadas y la atracción molecular disminuye, esto repercute en la baja de su Tg; así también si la longitud de toda la cadena se incrementa, el punto de ablandamiento decrece y los polímeros se comportan como fluidos progresivamente a bajas temperaturas. Cuando el número de átomos de carbono en un lado de la cadena excede a doce la cristalización de la misma comienza a ser significativa.

En los Poli(alquil metacrilatos), en los cuales el grupo alquil es ramificado, presentan un punto de ablandamiento mas alto que los isómeros no ramificados, este efecto es debido a que en un sistema ramificado se logra una mejor conjunción de su estructura, además la estructura voluminosa de un grupo ramificado impide la rotación del enlace carbono-carbono en la cadena principal.

En forma similar el grupo alfa-metil presenta en los polimetacrilatos una reducción de la flexibilidad de la cadena ocasionando que los compuestos de bajo peso molecular tengan un valor mayor en su punto de ablandamiento que sus correspondientes poliácrlatos.

La naturaleza del grupo alquil en los poli(alquil metacrilatos), también determina su modo de descomposición térmica, es importante recalcar que la degradación térmica de estos compuestos no siguen el mismo camino que el de los poliácrlatos, ésto se muestra en el ejemplo siguiente:

Cuando el poli(n-butil metacrilato) produce, aproximadamente, un 50% de monómero en una degradación, el poli(terbutilmeta acrilato) solamente da un 1% de monómero, por lo que se puede llegar a la conclusión de que ninguno de los poliácrlatos dan una cantidad apreciable de monómeros; el principal producto de éstos son fragmentos poliméricos, los cuales se producen por una simple fractura de la cadena acompañados por una transferencia de átomos terciarios de hidrógeno.

En general los acrilatos y metacrilatos de bajo peso molecular poseen puntos de inflamabilidad por debajo de los 26°C y son catalogados como líquidos inflamables y materiales combustibles. Los monómeros de acrilatos y metacrilatos pueden formar mezclas explosivas con el aire.

III.3 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA EN LOS SISTEMAS ACRILICOS Y METACRILICOS

En los polímeros de esteres metacrílicos, la Tg es influenciada por la naturaleza del grupo alcohol, y en menor extensión por la estereorregularidad de la cadena principal.

La Tg refleja las propiedades mecánicas del polímero sobre un rango específico de temperatura. Abajo de la Tg los polímeros muestran rigidez, ruptura y su consistencia es semejante al vidrio, arriba de la Tg, si el peso molecular es relativamente alto, ellos son relativamente blandos y presentan características elásticas.

En esta serie, durante la transición no hay una absorción significativa de calor latente, pero para la mayoría hay un incremento en su volumen específico, coeficiente de expansión, compresibilidad, calor específico e índice de refracción.

Los metacrilatos son polímeros duros de alta longitud en la tensión y baja elongación comparados con sus correspondientes acrilatos, originados por la sustitución de un grupo metil en relación a un hidrógeno alfa, el cual, como se había visto anteriormente, restringe la libertad y movimientos de la cadena.

Arriba de su Tg el Polimetil metacrilato es un material flexible, extensible y muy trabajable, el cual puede ser moldeado y extruido.

La longitud, flexibilidad, volumen y grado de cristalinidad de un lado de la cadena es lo que determina la Tg en los Polimetacrilatos convencionales de un peso molecular dado. Por lo tanto, mientras la longitud de la cadena se incrementa, la Tg del polímero decrece, esto mismo sucede con la longitud del grupo ester en la cadena.

III.4 SOLUBILIDAD

La solubilidad de los polímeros acrílicos y metacrílicos es afectada por la naturaleza del grupo unido a la cadena. Los polímeros que tienen cortas cadenas en sus extremos son relativamente polares y son solubles en solventes polares como acetonas, ésteres, etc. Si el lado de la cadena es incrementada en longitud los polímeros son menos polares y se disuelven en solventes no polares como los hidrocarburos alifáticos.

III.5 POLIMERIZACION

Usualmente se producen vía radicales libres, iniciados por azocompuestos o peróxidos. También es común la iniciación por fotoquímica o radiación a una temperatura constante, la velocidad inicial de una polimerización en masa por radicales libres, que es la más utilizada en forma industrial, es de primer orden con respecto a la concentración del monómero y es de 1/2 orden con respecto a la concentración del iniciador.

La polimerización de los acrilatos y metacrilatos es acompañada por la liberación de una considerable cantidad de calor y un sustancial decremento en el volúmen, el exceso en dicha energía es disipada para evitar una polimerización exotérmica incontrolable.

La polimerización de los metacrilatos es fuertemente inhibida por el oxígeno, por lo tanto, es importante tener cuidado en excluir el aire durante la etapa de polimerización. Este efecto de inhibición es causado por la polimerización del oxígeno con el monómero formando un copolímero alternante.

En general los ésteres metacrílicos copolimerizan rápidamente con la mayoría de los monómeros vinílicos. Cuando se logra la máxima velocidad en dicho proceso es porque tratamos una cadena polimérica ramificada a una baja conversión. La formación de esta red polimérica ocurre por un mecanismo de transferencia de la cadena, la cual envuelve la abstracción de un átomo de hidrógeno de la cadena principal.

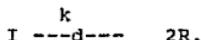
La polimerización de monómeros acrílicos es de vital importancia comercial en contraste con la polimerización en masa de ésteres metacrílicos, la cual sufre una autoaceleración en un principio, a una conversión aproximada de 20 a 50%, en este punto hay un incremento correspondiente en el peso molecular. Esta aceleración, la cual continúa a conversiones elevadas, es conocida como el efecto Trommsdorff, y es atribuido al incremento en la viscosidad de la mezcla, el incremento en la velocidad de difusión es también notable. La velocidad de la reacción de terminación del radical en crecimiento es reducida.

III.6 CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN

La polimerización por radicales libres es una reacción en cadena, consiste en tres etapas fundamentales:

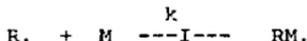
- Iniciación
- Propagación
- Terminación

La etapa de iniciación involucra dos reacciones. La primera que consiste en la producción del radical libre por disociación homolítica del iniciador (I) para producir un par de radicales libres.



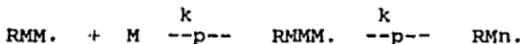
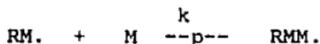
Donde k_d es la constante de disociación del iniciador.

La segunda parte de la reacción involucra la adición del radical (R.) a la primera molécula de monómero para producir la especie iniciadora de cadena (radical primario RM.).

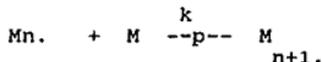


Donde M = monómero y k_i es la constante de iniciación.

La etapa de propagación se basa en el crecimiento del radical primario por la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero representado como:



O en términos generales:

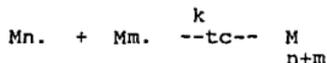


Donde k_p es la constante de propagación.

Este procedimiento es muy rápido y finaliza hasta alcanzar un peso molecular determinado. Es importante observar que la reactividad del radical creciente (M.) es independiente de la longitud de la cadena, y depende solo, de la reactividad de la última unidad monomérica adicionada, éste modelo de propagación se conoce bajo el nombre de modelo terminal ().

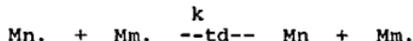
En algún paso la propagación de la cadena puede ser detenida y terminada, esta terminación ocurre por una reacción bimolecular entre radicales por diferentes mecanismos, tales como acoplamiento y desproporción.

En la terminación por acoplamiento dos cadenas de diferentes longitudes se combinan.



Donde k_{tc} es la constante de terminación por acoplamiento.

En la terminación por desproporción un radical de hidrógeno beta a un radical central es transferido a otro centro radical, esto trae como consecuencia la formación de dos moléculas poliméricas, una saturada y otra insaturada.



Donde k es la constante de terminación por desproporción.
 td

La terminación también puede ocurrir por la combinación del acoplamiento y la desproporción.

En general podemos definir la velocidad de polimerización como la velocidad de desaparición del monómero con respecto al tiempo.

Esta desaparición del monómero se realiza mediante la reacción de iniciación y la de propagación, sin embargo, el número de moléculas de monómero que reaccionan en la etapa de iniciación es muy pequeña comparada con las consumidas en la etapa de propagación.

III.5.1 MODELO TERMINAL DE PROPAGACION

Nuestro modelo terminal se basa en las consideraciones siguientes:

- Durante un tiempo corto los radicales no cambian apreciablemente, esto es debido a que se asume un estado estacionario, el cual menciona que la concentración de radicales se incrementa en forma inicial pero de una manera casi instantánea alcanza un valor constante, esto equivale a decir que la velocidad de iniciación y terminación son iguales.

$$\frac{d(\text{radicales})}{dt} = 0$$

- La reactividad de la cadena polimérica en crecimiento sólo se determina con la última unidad de monómero que se adiciona, por lo tanto es independiente del peso molecular.

- Todas las etapas del mecanismo cinético se consideran reacciones elementales e irreversibles.

III.6 PROCEDIMIENTOS DE OBTENCION

III.6.1 DEL POLIMETIL METACRILATO

Puede ser obtenido a partir del ácido metacrílico libre pero el método estandar es proveniente de la cianhidrina cetónica, sin la aparición de intermediarios. En un proceso típico, la cianhidrina cetónica es tratada con ácido sulfúrico concentrado a 100°C para formar el sulfato de metacrilamida, el cual es alimentado en forma directa a una solución de metanol formando el metil metacrilato. Este es separado por una destilación al vapor y purificado por destilación.

Las características generales del compuesto son:

- líquido de color tenue
- olor característico dulce
- punto de ebullición de 100.5°C

Para almacenarlo es común la adición de inhibidores entre los que encontramos a la hidroquinona y el parametoxi fenol. Los metacrilatos de alto peso molecular son generalmente preparados por un intercambio de ésteres.

El polimetil metacrilato tiene excelentes características ópticas, es muy tolerado por el tejido vivo y se degrada muy lentamente en éstos, actualmente se utiliza como material biomédico y óptico.

III.6.2 DEL 2-HIDROXIETIL METACRILATO

Se puede obtener por la reacción de un ácido metacrílico con un alcohol en condiciones catalíticas a una elevada temperatura formandose en el primer momento un éster dialquílico, y en forma posterior se hace reaccionar éste ácido con una doble ligadura olefínica en presencia de un catalizador ácido anhídrico fuerte que da un éster alquílico, y en la última etapa, a este compuesto formado se le hace reaccionar con un óxido de etileno para formar el éster hidroxialquílico.

Fué el primer gel hidrofílico desarrollado para el uso médico, este hidrogel es transparente al ser hinchado, tiene buena compatibilidad con el tejido vivo, gran estabilidad a la hidrólisis debido a la existencia de un enlace ester, soluble en solventes muy polares como la piridina, metanol, etanol, etc., sus propiedades pueden ser modificadas por reticulación, su Tg es de 100°C. Los geles de éste compuesto, tienen gran aceptación en cirugía y oftalmología.

III.7 CARACTERISTICAS DEL P(METIL METACRILATO-2-HIDROXIETIL METACRILATO)

Proviene de una copolimerización a base de monómeros hidrofóbicos, su estado físico es el de un hidrogel el cual se caracteriza por ser una estructura sintética que se hincha al contacto con el agua y que tiene una suave consistencia, posee una buena elasticidad, su grado de humectabilidad es alto, y sobre todo tiene una gran compatibilidad con tejidos vivos, lo que en la actualidad le ha dado una amplia aplicación para aspectos médicos. El contenido de agua en el copolímero formado es menor en comparación al que se presenta en el P(2-hidroxietil metacrilato) (PHEMA). Su permeabilidad, con respecto a sustancias de bajo peso molecular solubles en agua, es la característica principal para su aplicación en aspectos quirúrgicos. Los lentes de contacto llevan como materia prima este sistema copolimérico.

III.8 CUADRO SINOPTICO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES QUE AFECTAN LA TG

FACTORES QUE FAVORECEN
EL INCREMENTO EN LA TG

Aumento en la polaridad
Aumento de peso molecular
Entrecruzamiento
Rigidez de la cadena principal
Aumento en la densidad de la energía cohesiva
Cadenas laterales voluminosas o rígidas

FACTORES QUE FAVORECEN
EL DECREMENTO EN LA TG

Adición de plastificantes o diluyentes
Ramificaciones
Aumento en la simetría
Aumento en la tacticidad
Cadenas laterales flexibles
Flexibilidad de la cadena principal

CAPITULO IV

MODELOS PROPUESTOS PARA EL CALCULO DE LA Tg

IV.1 INTRODUCCION

Fundamentalmente se eligieron siete modelos termocinéticos para la predicción de la Tg del sistema copolimérico Metil metacrilato-co-2-hidroxietil metacrilato.

Dos teorías se desarrollaron en la década de los ochentas, una de las cuales complementó y perfeccionó una teoría anteriormente establecida, como sucedió con el modelos de Suzuki Hidematsu () quien perfeccionó el modelo de Barton J.M. () con la introducción de un parámetro llamado número de corrida. Para tener una apreciación más clara de la diferencia entre estos dos modelos se han representado también los resultados obtenidos por Barton J.M.; el otro modelo fué desarrollado en 1973 por Johnston N.M., el cual se eligió por representar los cálculos de la Tg más exactos con respecto a los hallados experimentalmente, en relación con toda la serie de teorías que se estudiaron en esa década. Se consideró también uno de los primeros modelos para el cálculo de la Tg, esto se hizo con la finalidad de poder advertir la desviación que se llega a presentar por no considerar una distribución de secuencias, éste es el modelo de Fox T.G. () el cual, sin embargo, sirvió como base para la aparición de modelos posteriores a él.

Se busca realizar un estudio comparativo entre las teorías anteriormente mencionadas, con respecto a los datos experimentales obtenidos en la Universidad Nacional Autónoma de México () de la Tg del copolímero antes citado y poder llegar a la conclusión de que las teorías termodinámicas, las cuales consideran a la Tg como una transición de segundo orden, son las que se acercan a un resultado más cercano de los obtenidos experimentalmente.

IV.2 MODELO DE FOX T.G.

Fue una de las primeras teorías que trataron de explicar el origen de la temperatura de transición vítrea. Fué realizado en el año de 1956, consideró básicamente una relación simple entre la composición del polímero y las temperaturas plastificantes de los monómeros, esta propiedad térmica se conocería más tarde como la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros, los cuales son estructuras químicas constituidas por la unión de 2 o más monómeros de la misma naturaleza.

La relación se puede representar de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}} \quad (1)$$

Donde T_{gA} y T_{gB} son las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros, y W_A , W_B se refiere a las fracciones peso de los dos componentes.

Esta ecuación tiene la limitación de que sólo se aplica a sistemas que son compatibles y no polares, en otros casos se obtendrían resultados que difieren de los obtenidos experimentalmente.

IV.3 MODELO DE JOHNSTON J.M.

Es uno de los primeros investigadores que consideran la distribución de secuencias de los monómeros en un sistema polimérico. Explica que una diada formada de la unión de dos monómeros de diferente naturaleza (A-B), afectará a la temperatura de transición vítrea de diferente manera, que una diada constituida por la misma unidad estructural (A-A) o (B-B).

Por lo tanto para predecir la temperatura de transición vítrea de muchos copolímeros es necesario tomar en cuenta la distribución de secuencias de los monómeros y asignar a las diadas AB, BA, AA y BB sus propios valores de T_g .

Considera además las probabilidades de la formación de diadas: PAA, PBB, PAB, PBA, las que se pueden obtener por medio de las relaciones dadas por Alfrey y Goldfinger (), en donde son necesarias las relaciones de reactividad , y la concentración de ambos monómeros en la mezcla.

$$PAA = \frac{r_A (A)}{(r_A (A) + (B))} \quad (2)$$

$$PAB = \frac{(B)}{(r_B (A) + (B))} \quad (3)$$

$$PBA = \frac{(A)}{((A) + r_B (B))} \quad (4)$$

$$PBB = \frac{r_B (B)}{((A) + r_B (B))} \quad (5)$$

Donde r_A y r_B son las reactividades de los monómeros en estudio.

(A)= La concentración molar del monómero 1 en el sistema. Para nuestro estudio, dicho monomero será representado por el Metil Metacrilato.

(B)= La concentración molar del monómero 2 en el sistema. Es decir 2-Hidroxietyl Metacrilato.

Utilizando estas probabilidades se puede establecer una ecuación para predecir la transición vítrea en copolímeros.

$$\frac{1}{T_{gp}} = \frac{W_A * P_{AA}}{T_{gAA}} + \frac{W_A * P_{AB} + W_B * P_{BA}}{T_{gAB}} + \frac{W_B * P_{BB}}{T_{gBB}} \quad (6)$$

Donde:

T_{gp} = Temperatura de transición vítrea del polímero.

T_{gAA}, T_{gBB} = Temperatura de transición vítrea de los homopolímeros.

T_{gAB} = Temperatura de transición vítrea del polímero alternado.

$P(I,J)$ = La probabilidad de formación de diadas entre los monómeros.

W_A, W_B = La fracción peso de los componentes en la mezcla de alimentación.

Para obtener la fracción peso de los componentes se considerará su fracción en la alimentación, para posteriormente multiplicarla por sus respectivos pesos moleculares.

Es así que la fracción mol la obtendremos de la siguiente forma:

$$F_1 = \frac{(A)}{(A) + (B)} \quad (7)$$

$$F_2 = \frac{(B)}{(A) + (B)} \quad (8)$$

Es así que la fracción peso estará dada por:

$$F_{P1} = \frac{M_{O1} * F_1}{M_{O1} * F_1 + M_{O2} * F_2} \quad (9)$$

$$FP2 = \frac{M02 * F2}{M01 * F1 + M02 * F2} \quad (10)$$

La otra variable, que es la temperatura de transición vítrea del polímero alternado, se obtendrá mediante una regresión lineal siguiendo los pasos propuestos por Barton J.M. (). Se estudiará en el modelo de Suzuki Hidematsu, el cual considera este mismo parámetro.

IV.4 MODELO DE COUCHMAN P.R.

La característica de continuidad en los parámetros extensivos termodinámicos a la temperatura de transición vítrea forman la base para la teoría que predice la T_g en una mezcla íntima de polímeros compatibles, partiendo de propiedades de componentes puros.

La naturaleza de la longitud de una cadena de moléculas en un alto polímero, tiene un gran efecto sobre la entropía de exceso en la mezcla cuando los dos componentes son miscibles, reduciendo el valor de dicha entropía a valores pequeños si las unidades monoméricas se hallan no interconectadas.

Un paso muy importante para el desarrollo de este modelo es considerar la teoría entrópica, la cual ofrece valores de T_g muy cercanos a los observados experimentalmente en sistemas binarios compatibles de alto peso molecular.

IV.4.1 ENFOQUE ENTROPICO PARA LA EVALUACION DE LA T_g EN SISTEMAS POLIMERICOS COMPATIBLES

Considerando una mezcla isobárica de n componentes a una temperatura, la entropía específica por unidad de masa puede ser descrita como una suma lineal de las entropías específicas de los componentes puros multiplicada por sus respectivas fracciones masa (M_i) y la entropía de exceso específica de la mezcla (S_m).

$$S(T,P) = M_i * S_i + S_m \quad (11)$$

Así la T_g en una fase de una mezcla de multicomponentes ocurrirá a una composición determinada.

Couchman, estudiando su modelo de sistemas compatibles, llegó a la conclusión de que en una solución ideal o regular la entropía de mezcla en exceso tendrá que ser continua a la T_g , no importando que para estas soluciones la suma de las entropías de sus componentes puros permanezcan sin cambios cuando se hallan en la zona de transición.

La opción de considerar a la T_g del componente puro como una temperatura de referencia para su correspondiente valor de entropía y la consideración del incremento en el calor específico C_{pi} , a consecuencia de la transición, misma que es aproximadamente independiente de la temperatura, permite directamente escribir la relación.

$$\text{LN}(T_g) = \frac{M_i * C_{pi} * \text{LN}(T_{gi})}{M_i * C_{pi}} \quad (12)$$

Para establecer la relación entre la ecuación anterior con respecto a otras ecuaciones, Couchman sugirió la dependencia de la composición con respecto a la T_g , la cual se puede reescribir como:

$$M_i * C_{pi} * \text{LN}(T_g/T_{gi}) = 0 \quad (13)$$

Donde, por medio, de una expansión de logaritmos se permite escribir la ecuación como:

$$T_g = \frac{M_i * C_{pi}}{M_i * C_{pi} * T_{gi}^{-1}} \quad (14)$$

Si todos los incrementos de la capacidad calorífica son tomados como idénticos, se puede observar la siguiente relación:

$$T_g^{-1} = M_i * T_{gi}^{-1} \quad (15)$$

Una expansión del término como la realizada anteriormente, pero aplicada a la relación T_{gi}/T_g nos da la siguiente ecuación:

$$T_g = \frac{M_i * C_{pi} * T_{gi}}{M_i * C_{pi}} \quad (16)$$

Usando la aproximación en los incrementos de la capacidad calorífica se puede reducir la ecuación anterior a:

$$T_g = M_i * T_{gi} \quad (17)$$

IV.4.1.1 SUMARIO DE RELACIONES ENTROPICAS PARA LA DEPENDENCIA DE LA TG CON RESPECTO A LA COMPOSICION

$$\text{LN}(Tg) = \frac{Mi * Cpi * \text{LN}(Tgi)}{Mi * Cpi}$$

$$\text{LN}(Tg/Tgi) = (Tg - Tgi)/Tgi$$

$$\text{LN}(Tgi/Tg) = (Tgi - Tg)/Tg$$

$$Tg = \frac{Mi * Cpi}{Mi * Cpi * Tgi^{-1}}$$

$$Tg = \frac{Mi * Cpi * Tgi}{Mi * Cpi}$$

$$Cpi = Cpj$$

$$\text{LN}(Tg) = Mi * \text{LN}(Tgi)$$

$$Cpi = Cpj$$

$$Cpi = Cpj$$

$$\text{LN}(Tg/Tgi) = (Tg - Tgi)/Tgi$$

$$\text{LN}(Tgi/Tg) = (Tgi - Tg)/Tg$$

$$Tg^{-1} = Mi * Tgi^{-1}$$

$$Tg = Mi * Tgi$$

Para un número limitado de sistemas poliméricos el producto $C_p * T_g$ es aproximadamente constante y la relación para el cálculo de su T_g se puede escribir como:

$$T_g = \frac{M_i * T_{gi}^{-1}}{M_i * T_{gi}^{-2}} \quad (18)$$

Esta ecuación es consistente con la identidad $C_{pi} * T_{gi} = C_p * T_g$, que es lo manifestado por la regla de Simha-Boyer, donde T_g es la temperatura de transición vítrea del sistema y C_p es el incremento de la capacidad calorica del sistema calculada mediante:

$$C_p = M_i * C_{pi}$$

IV.4.2 RELACIONES EXPLICITAS PARA SISTEMAS FORMADOS A PARTIR DE COMPONENTES MOLECULARES CON UN ARBITRARIO PESO MOLECULAR

El análisis con respecto a las mezclas de polímeros de alto peso molecular y soluciones de homopolímeros proporcionan una ecuación teórica para la T_g de sistemas, como una función de la fracción masa de los componentes puros y del grado de polimerización (n) de los mismos. En estos sistemas la terminación de la cadena es proporcionado por el número promedio del grado de polimerización de cada componente.

Es así como el incremento en el C_p durante la transición se relaciona con el número promedio de grado de polimerización (DP) y se considera como una suma lineal, la cual toma en cuenta el incremento calórico que sufre el polímero alto y el ocasionado por la formación de diadas.

$$C_{pi} = ((DP_i - 2) * C_{pi}^e + 2 C_{pi}^o) DP_i \quad (19)$$

Donde la T_g del componente puede ser calculada de los valores de la T_g procedentes del dímero y del alto polímero (T_g^e, T_g^o), respectivamente y sus correspondientes incrementos en el calor específico.

$$\text{LN}(T_{gi}) = \frac{C_{pi}^o * \text{LN}(T_{gi}^o) (D_{Pi} - 2) + 2 C_{pi}^e * \text{LN}(T_{gi}^e)}{C_{pi}^o * (D_{Pi} - 2) + 2 C_{pi}^e} \quad (20)$$

Couchman explicó que las interacciones entre dímeros o diadas en una fase polimérica pueden originar propiedades en la transición vítrea similares a las ocasionadas por la interacción de dos homopolímeros en un sistema miscible, siempre y cuando, las interacciones sucedidas entre las diadas de igual naturaleza con relación a las ocurridas entre diadas de diferente naturaleza no varíen significativamente, para poder considerarlas de naturaleza e intensidad similares.

De otra manera, si la interacción entre diadas de igual naturaleza con respecto a las de diferente difieren significativamente, el copolímero es considerado como un sistema cuasibinario.

Considera al polímero, tomando en cuenta su medio de interacción como un sistema de diadas, las cuales pueden ser de igual o diferente naturaleza; en un copolímero formado por los monómeros i, j hay cuatro posibles secuencias de pares de unidades estructurales, las cuales pueden representarse por: ii, ij, ji, jj, se ha analizado que las propiedades, especialmente la rigidez de una cadena, de una secuencia ij ó ji son de diferente magnitud a los de una secuencia ii ó jj, y que es necesario tomar en cuenta la secuencia de la distribución con el fin de hacer predicciones adecuadas sobre el valor de la Tg en un copolímero.

Couchman explica que en todo sistema polimérico hay tres componentes básicos, dos son los llamados homopolímeros y el último es el copolímero alternado, así también, establece que el dominio de algún tipo de interacción en el copolímero establecerá el comportamiento del mismo en la zona de transición.

Llamó a la fracción de diadas de los dos homopolímeros como: f_{ii} , f_{jj} , y las del polímero alternado como f_{ij} , considerando ésto aportó otra nueva teoría para el cálculo de la T_g , se basa en relaciones termodinámicas, en donde considera parámetros de temperatura de transición vítrea (T_{gij}) característicos de cada tipo de secuencia ij y vuelve a mencionar los incrementos de la capacidad calórica en la zona de transición, de cada secuencia, los cuales, de nuevo, son aproximadamente independientes de la temperatura.

La nueva ecuación propuesta es (21):

$$T_g = \frac{f_{ii} * C_{pii} * LN(T_{gii}) + f_{ij} * C_{pij} * LN(T_{gij})}{f_{ii} * C_{pii} + f_{ij} * C_{pij} + f_{jj} * C_{pjj}} + \frac{f_{jj} * C_{pjj} * LN(T_{gjj})}{f_{ii} * C_{pii} + f_{ij} * C_{pij} + f_{jj} * C_{pjj}}$$

En donde el denominador es el incremento de la capacidad calórica en la transición vítrea.

Si un polímero es una solución cuasi-binaria, f_{ii} , f_{ij} y f_{jj} no son independientes, Couchman también encontró que estas fracciones de diadas pueden escribirse en términos de reactividades monoméricas (r_i y r_j) de la fracción (f_i) del monómero i en la alimentación al copolímero, obteniéndose la siguiente relación (22):

$$LN(T_g) = \frac{r_i^2 * f_i^2 * C_{pii} * LN(T_{gii}) + 2f_i(1 - f_i) * C_{pij} * LN(T_{gij})}{r_i^2 * f_i^2 * C_{pii} + 2f_i(1 - f_i) * C_{pij} + r_j^2 * (1 - f_i)^2 * C_{pjj}} + \frac{r_j(1 - f_i) * C_{pjj} * LN(T_{gjj})}{r_i^2 * f_i^2 * C_{pii} + 2f_i(1 - f_i) * C_{pij} + r_j^2 * (1 - f_i)^2 * C_{pjj}}$$

Las reactividades, de acuerdo a lo postulado por Alfrey y Price () pueden caracterizarse por dos valores: Q y e , estos valores están relacionados con las reactividades de la siguiente forma:

$$\ln(r_A) = \ln(Q_A/Q_B) - e_A(e_A - e_B) \quad (23)$$

$$\ln(r_A/r_B) = -(e_B - e_A)^2 \quad (24)$$

El parámetro Q se afecta principalmente por la estabilidad relativa del radical en la cadena del polímero, que resulta de la adición del monómero i al extremo que está creciendo.

Los monómeros estabilizados por resonancia, tienen valores altos de Q_i , mientras que los monómeros no conjugados, como el etileno, tienen valores bajos de Q_i .

El parámetro e muestra la polaridad del monómero y del polímero que se forma por la adición de este monómero. Un sustituyente donador de electrones disminuye el valor de e , mientras que un sustituyente que busca electrones lo aumentará.

Volviendo a la ecuación anterior, propuesta por Couchman, se puede advertir que la capacidad calórica del copolímero en la zona de transición considerando reactividades, es dada por (25):

$$C_p = \frac{r_i^2 f_i^2 C_{pii} + 2f_i(1-f_i) C_{pij} + r_j^2 (1-f_i)^2 C_{pjj}}{r_i^2 f_i^2 + 2f_i(1-f_i) + r_j^2 (1-f_i)^2}$$

Couchman encontró la relación que determina la máxima fracción de diadas diferentes a una composición dada, esta relación es:

$$f_{ij}^+ = 1 / (1 + (r_i r_j)^{1/2}) \quad (26)$$

Este valor no coincide, usualmente, con los valores extremos de Tg y Cp.

También dedujo que el máximo incremento que puede sufrir la Tg en una transición viene dada por (27):

$$LN(Tg) = \frac{C_{pii} * LN(Tg_{ii}) + 2(r_i * r_j)^{-1/2} * C_{pij} * LN(Tg_{ij})}{C_{pii} + 2(r_i r_j)^{-1/2} * C_{pij} + C_{pjj}} + \frac{C_{pjj} * LN(Tg_{jj})}{C_{pii} + 2(r_i r_j)^{-1/2} * C_{pij} + C_{pjj}}$$

Mientras que el máximo incremento que puede ocurrir en la capacidad calórica durante la transición es:

$$C_p = \frac{C_{pii} + 2(r_i r_j)^{-1/2} * C_{pij} + C_{pjj}}{2(1 + (r_i r_j)^{-1/2})} \quad (28)$$

Couchman determinó que para una mezcla ideal azeotrópica ($r_i = r_j = 1$) en donde la diferencia entre Tg_{ii} y Tg_{jj} es pequeña comparada con la diferencia entre estos valores y la Tg del polímero alternado, en donde, también, C_{pii} es aproximadamente igual a C_{pjj} , se puede obtener una relación constituida por las propiedades de las diadas en la zona de transición y por la relación de reactividades de monómeros. Considerando además, el valor de $f_i = f_j = 0.5$ para una copolimerización azeotrópica se obtiene (29):

$$LN(Tg) = LN(Tg) = \frac{C_{pii} * LN(Tg_{ii}) + C_{pij} * LN(Tg_{ij})}{C_{pii} + C_{pij}}$$

Si la diferencia entre C_{p1i} y C_{p1j} es considerada como un efecto secundario, la ecuación anterior se puede representar como:

$$T_g = T_g^+ = (T_{g1i} * T_{g1j})^{1/2} \quad (30)$$

IV.4.3 MODELO DE CONTINUIDAD DE COUCHMAN, DERIVACION DE SU TEORIA TERMODINAMICA ANTERIORMENTE ESTABLECIDA.

Couchman P.R. ha tratado en todo momento a la transición vítrea como una transición termodinámica de segundo orden, como lo consideró Ehrenfest, por lo tanto la entropía, el volumen y la entalpia son continuos a la T_g .

IV.4.3.1 RELACIONES ENTROPICAS PARA CALCULO DE T_g PRESENTANDO CAMBIOS DE FASES

Para cada uno de los dos estado que se hallan presentes en la transición vítrea, su entropía vendrá dada por:

$$S^l = \sum_i x_i S_i^l + S_{mix}^l \quad (31)$$

$$S^g = \sum_i x_i S_i^g + S_{mix}^g \quad (32)$$

Siendo:

x_i = variable composicional

S_{mix}^l y S_{mix}^g = las entropías de exceso de mezcla del sistema líquido y vítreo; y la suma indica la unión de todos los constituyentes del sistema.

Donde:

$$S_{mix}^l = S^l - \sum_i x_i S_i^l \quad (33)$$

$$S_{mix}^g = S^g - \sum_i x_i S_i^g \quad (34)$$

A una presión dada, la transición vítrea del sistema ocurre a una T_g , en donde:

$$S^l(T_g) = S^g(T_g) \quad (35)$$

Donde:

$$x_i S_i^l + S_m^l = x_i S_i^g + S_{mix}^g \quad (36)$$

Donde las entropías de los constituyentes puros son referidas a sus correspondientes T_{gi} .

Haciendo uso de la capacidad calórica a presión constante para los sistemas líquido y vítreo respectivamente tenemos:

$$S_i^l(T_g) = S_i^l(T_{gi}) + \int_{T_{gi}}^{T_g} (C_{pi}^l / T) dT \quad (37)$$

$$S_i^g(T_g) = S_i^g(T_{gi}) + \int_{T_{gi}}^{T_g} (C_{pi}^g / T) dT \quad (38)$$

Para constituyentes puros:

$$S_i^l(T_{gi}) = S_i^g(T_{gi}) \quad (39)$$

$$C_{pi}^l - C_{pi}^g = C_{pi} \quad (40)$$

Por lo tanto considerando estas relaciones, se puede reescribir la ecuación (36) en la zona de transición, como:

$$x_i \int_{T_{gi}}^{T_g} (C_{pi} / T) dT + S_{mix}^l - S_{mix}^g = 0 \quad (41)$$

Un caso particular es cuando el sistema en transición, es un sistema compatible de polímeros de alto peso molecular, en cuyo caso la diferencia en la entropía de mezcla de los respectivos componentes es aproximado a cero, ($S_{mix}=0$), convirtiendo la relación anterior en:

$$\int_{T_g}^{T_{g1}} \frac{C_{pi}}{T} dT = 0 \quad (42)$$

Tomando como válido una independencia uniforme del incremento calórico con respecto a la T, se obtiene:

$$\ln(T_{g1}) = \frac{\sum x_i C_{pi} \ln(T_{g1})}{\sum x_i C_{pi}} \quad (43)$$

Sin embargo para ciertos polímeros plastificados, el valor de la T_{g1} , difiere grandemente, provocando por consiguiente que para estos sistemas, sea considerada la dependencia que tiene el incremento calórico con respecto a la temperatura, lográndose con esto una concordancia más próxima entre los valores de la T_g calculados y los observados.

IV.4.3.2 RELACIONES PARA EL CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CONSIDERANDO EL VOLUMEN.

Couchman propuso, también, un modelo para el cálculo de esta propiedad térmica, considerando el volúmen del sistema.

En una situación de transición, el volúmen de la fase líquida y vítrea viene dada por:

$$V^l = \sum x_i V_i^l + V_{mix}^l \quad (44)$$

$$V^g = \sum x_i V_i^g + V_{mix}^g \quad (45)$$

Donde se determina los volúmenes de mezcla en términos de propiedades específicas.

$$V_{mix}^l = V^l - x_i \cdot V_i^l \quad (46)$$

$$V_{mix}^g = V^g - x_i \cdot V_i^g \quad (47)$$

Una condición determinante de una transición isobárica para un sistema a una T_g , es aquella dada por:

$$V^l(T_g) = V^g(T_g) \quad (48)$$

La cuál puede ser escrita como:

$$x_i \cdot (V_i^l - V_i^g) + V_{mix}^l - V_{mix}^g = 0 \quad (49)$$

Si se introduce el valor de la T_{gi} , como una temperatura de referencia para el volúmen de los constituyentes puros, en conjunción con el factor de expansibilidad volumétrica del constituyente puro (), se tendrá:

$$V_i^l(T_{gi}) = V_i^g(T_{gi}) \quad (50)$$

Y por definición:

$$(V_i^l) - (V_i^g) = (V_i) \quad (51)$$

Dando origen a que la diferencia de volúmenes de los constituyentes puros en la zona de transición pueda reescribirse como:

$$V_i^l - V_i^g = \int_{T_{gi}}^{T_g} (V_i) dT \quad (52)$$

Sustituyendo esta relación en la principal arriba mencionada, se tiene:

$$x_i \int_{T_{gi}}^{T_g} (V_i) dT + V_{mix}^l - V_{mix}^g = 0 \quad (53)$$

T_{gi}

Considerando una continuidad en el volúmen de mezcla

$$V_{mix}^l = 0 = V_{mix}^g \quad (54)$$

Esto trae como consecuencia que la relación anterior pueda escribirse de la siguiente manera:

$$\int_{T_g}^{T_{gi}} x_i (V_i - v_i) dT = 0 \quad (55)$$

La simple integración, y considerando que $V_i - v_i$ es independiente de la temperatura, daría una solución para la temperatura de transición, la cual es:

$$T_g = \frac{\sum x_i (V_i - v_i) T_{gi}}{\sum x_i (V_i - v_i)} \quad (56)$$

IV.4.3.3 RELACIONES ENTALPICAS PARA EL CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA, CONSIDERANDO LA ENTALPIA.

Para un sistema líquido-vitreo, las entalpías son respectivamente:

$$H^l = \sum x_i H_i^l + H_{mix}^l \quad (58)$$

$$H^g = \sum x_i H_i^g + H_{mix}^g \quad (59)$$

En donde las entalpías de mezcla son calculadas por medio de:

$$H_{mix}^l = H^l - \sum x_i H_i^l \quad (60)$$

$$H_{mix}^g = H^g - \sum x_i H_i^g \quad (61)$$

En una transición vítrea isobarica, que ocurre a una T_g , se encuentra que:

$$H^l(T_g) = H^g(T_g) \quad (62)$$

En donde al efectuar las sustituciones correspondientes de las relaciones primeras, obtenemos:

$$x_i H_i^l + H_{mix}^l = x_i H_i^g + H_{mix}^g \quad (63)$$

Si además conocemos que en una transición vítrea, la entalpía del sistema líquido es igual que la entalpía del mismo sistema, pero en fase vítrea, e incorporamos el concepto hasta ahora manejado de la capacidad calórica, desarrollamos la siguiente relación:

$$x_i \int_{T_{gi}}^{T_g} C_{pi} dT + H_{mix}^l - H_{mix}^g = 0 \quad (64)$$

Pero como:

$$H_{mix}^l - H_{mix}^g = 0 \quad (65)$$

Se obtiene una relación equivalente a:

$$x_i \int_{T_{gi}}^{T_g} C_{pi} dT = 0 \quad (66)$$

Si además manifestamos C_{pi} , como un factor independiente de la temperatura, se da la siguiente expresión:

$$T_g = \frac{x_i C_p T_{gi}}{x_i C_{pi}} \quad (67)$$

En algunos sistemas, C_{pi} es una función inversa a la temperatura, para este tipo de situaciones, la temperatura de transición vítrea se calcula por medio de:

$$LN(Tg) = \frac{\sum x_i C_{pi} T_{gi} LN(T_{gi})}{\sum x_i C_{pi} T_{gi}} \quad (68)$$

IV.5 MODELO DE HIDEMATSU-SUZUKI.

IV.5.1 ANTECEDENTES.

Fundamentalmente los trabajos realizados en el año de 1989 por Hidematsu-Suzuki, se basan en los reportado por DiMarzio-Gibbs (), quienes anteriormente habían calculado la T_g de un sistema polimérico por medio de la relación.

$$T_g = F_A T_{gA} + F_B T_{gB} \quad (69)$$

Considerando a F_i , como una fracción molar de los monómeros.

Estas relaciones como la misma ecuación obtenida por Suzuki, son consideradas como relaciones lineales, las cuales toman en consideración los movimientos moleculares, el rearrreglo del monómero a la cadena, y la composición química.

Los efectos del rearrreglo monomérico sobre la T_g , han sido considerados independientemente por Barton J.M. (), y Johnston N.M. ().

Esta teoría, una de las más recientes, introduce un nuevo concepto, que la diferencia de los otros modelos, se conoce con el nombre de número de corrida (R), lo cual ocasiona el poder estimar con el mínimo de datos el comportamiento global del copolímero en la zona de transición, con diversos grados en la distribución de secuencias.

IV.5.2 MODELO DE DIADAS PARA EL CALCULO DE LA Tg EN COPOLIMEROS.

Se vuelve a considerar el copolímero formado por 2 unidades monoméricas, (A,B), donde existen 4 posibles secuencias de diadas: AA, AB, BA, BB, resultando una ecuación modificada, de la propuesta por DiMarzio, quedando:

$$Tg = f_{AA} Tg_{AA} + f_{BB} Tg_{BB} + (f_{AB} + f_{BA}) Tg_{AB} \quad (70)$$

Aquí la Tg , es la temperatura de transición vítrea de un copolímero con composición y distribución de secuencias especificadas por el valor de $(f_{i,j})$.

$Tg(AB)$ = Temp. de Trans. del polímero alternado.
 $Tg(AA)$, $Tg(BB)$ = Temp. de Trans. de los homopolímeros

Es considerado también el hecho de que en una cadena polimérica, el número de posibles unidades rotables tiene que ser igual de los mismos monómeros.

El parámetro $(f_{i,j})$, tiene el mismo significado que en la ecuación de Barton, es decir la fracción de las secuencias de diadas (i,j) .

Regresando al nuevo concepto introducido en la teoría, conocido como número de corrida, Suzuki lo definió como el número promedio de secuencias entre los dos monómeros A-B, ocurrido en un copolímero por cada 100 unidades monoméricas.

También dedujo que en un copolímero, cada corrida de unidades monoméricas de tipo A, es seguida por corridas de unidades monoméricas de tipo B, estos dos tipos de corridas son unidas por diadas AB o BA, el número de estas diadas tiene que ser igual en ambos casos.

El número de corrida (R), es igual a dos veces el porcentaje de diadas de tipo AB o BA, que se halla en una cadena polimérica, y también adquiere valores iguales al porcentaje de la suma de estas diadas.

$$R = 100 * (2f_{AB}) = 100 * (f_{AB} + f_{BA}) \quad (71)$$

Suzuki mencionó que si en un copolímero al azar, el número de secuencias promedio o número de corridas para ambos monómeros es muy bajo, es necesario considerarlo como cíclico.

Cuando una unidad monomérica, como por ejemplo A, va estructurando la cadena polimérica mediante la adhesión de secuencias alternadas constituidas de diadas monoméricas, se puede relacionar la fracción molar de la secuencia de diadas con el nuevo parámetro introducido en la teoría, así, la fracción de diadas es igual a la fracción molar A menos la fracción de diadas AB, es decir:

$$f_{AA} = F_A - f_{AB} = F_A - R/200 \quad (72)$$

Similarmente:

$$f_{BB} = F_B - f_{BA} = F_B - R/200 \quad (73)$$

Sustituyendo estas relaciones de cálculo, en la ecuación principal de la teoría de Suzuki, obtenemos la relación:

$$Tg = F_A Tg_{AA} + F_B Tg_{BB} + (R/100) (Tg_{AB} - Tg^-) \quad (74)$$

Donde:

F_i = Es la fracción molar del monómero.

Tg_{AB} = Temp. de Trans. del polímero alternado.

Tg^- = Temp. de Trans. promedio del polímero.

Es importante hacer notar el significado diferente que tienen las dos variables térmicas, que aparecen en la ecuación. En primer término se llama temperatura de transición vítrea promedio (Tg^-), a la media aritmética de la temperatura de transición vítrea de los dos homopolímeros.

$$Tg^- = (Tg_{AA} + Tg_{BB})/2 \quad (75)$$

La otra temperatura es la denominada temperatura vítrea del polímero alternado, significando que dicha estructura se haya constituida en un sentido estricto por un 50% de secuencias de diadas AA y un 50% de diadas BB. A menudo el valor de la TgAB es desconocido, debido a que es muy difícil producir experimentalmente un sistema con una condición exacta de alternidad, es por eso, que para fines de nuestro estudio se seguirá una metodología de cálculo, basado en fundamentos realizados por Barton J. M. (), la cuál da resultados muy aproximados a la realidad.

IV.5.3 ESTUDIO GRAFICO DEL MODELO DE SUZUKI HIDEMATSU.

Examinando la relación de Suzuki, en donde se incluyen estas dos variables, es recomendable que se grafique la Tg contra el número de corrida (R), para analizar la dependencia de la temperatura de transición con respecto a la secuencia de distribución.

Considerando de nuevo las reactividades y la composición, Suzuki por medio de un estudio de resonancia magnética halló una nueva relación de cálculo para el parámetro R:

$$R = \frac{400F \frac{F}{A B}}{(1 + (1 + 4F \frac{F}{A B} (r_A r_B - 1))^{1/2})} \quad (76)$$

Representando valores de R versus m_i (fracción de los monómeros en la mezcla), se observa claramente que R, es simétrica con respecto a la línea de ($F_i=0.5$), y R toma un valor máximo R^* a una composición de $F_i = 0.5$.

Para el caso especial de que $F_A = F_B = 0.5$, se puede obtener la siguiente relación:

$$Tg(f_{AA} = 0.5) = Tg(R^*) = Tg_{AB} + (R^* \sqrt{100})(Tg_{AA} - Tg_{AB}) \quad (77)$$

Eliminando Tg_{AB} de la relación anterior tenemos:

$$Tg = F \frac{Tg_A}{AA} + F \frac{Tg_B}{BB} - (R/R^*) (Tg(R^*) - Tg^-) \quad (78)$$

Dos observaciones muy importantes se pueden deducir al graficar el parámetro R en relación a la Tg del sistema:

1).- Los tres puntos Tg , $Tg(R^*)$ y Tg_{AB} , caen en la misma línea.

2).- La Tg para dos polímeros al azar, los cuales tienen un valor determinado de R , pero diferentes composiciones, se desvían una distancia igual de la línea mencionada en el punto 1.

Esta última característica se puede observar en el siguiente razonamiento:

La Tg para dos copolímeros puede ser especificado como $Tg(FA)$ y $Tg(FA' = 1 - FA)$, el común valor de R es R' . El significado aritmético de los dos valores de Tg , puede ser expresado através de la ecuación (74), modificada (79):

$$(Tg(F_A) + Tg(F_{A'} = 1 - F_A)) / 2 = Tg^- + (R'/100) (Tg_{AB} - Tg^-)$$

Aquí se observa que la línea recta que une los 3 puntos arriba mencionados, esta localizada en un punto medio entre $Tg(FA)$ y $Tg(FA'=1-FA)$.

Esta línea representa el valor de la Tg de un sistema hipotético con variación en la distribución de secuencia.

Se observa por igual que cuando se grafica R versus Tg , se nota claramente que la Tg , es una función bivaluada en el rango de R a R^* . El par de valores de la Tg a un valor dado de R , se hallan separados a una distancia igual de la línea que conecta la media aritmética de la Tg , con respecto a la Tg del polímero equimolar.

Una extensión de la línea a $R=100$ da a conocer la Tg del copolímero alternado.

Este procedimiento gráfico, basado en las relaciones previas y consideraciones antes vistas, nos permite hallar valores para la Tg de copolímeros con una distribución de secuencia, no cubiertas experimentalmente (esquema 9).

ESQUEMA 9

Es importante recordar que la línea que une las tres variables de temperatura, es obtenido por medio de la ecuación (78) (esquema 10).

ESQUEMA 10

El modelo de diadas también ha sido llamado modelo terminal, este modelo menciona también que las unidades terminales de crecimiento en la cadena polimérica afecta la probabilidad de la adición del monómero; es así como las relaciones de reactividad han sido derivadas como parámetros que caracterizan la distribución de secuencias.

Por lo tanto es fundamental establecer, si nuestro sistema en el que estamos interesados obedece al modelo terminal, si esto es afirmativo, la distribución de secuencias puede ser estimada usando los valores de reactividades junto con los de composición.

IV.6 MODELO DE BARTON J.M.

Se dejó su estudio hasta el final, por considerarse como el modelo base, del cual surgieron las teorías nuevas que tratan de explicar el comportamiento de la temperatura de transición en termino de distribución de secuencias.

La sustentación de su teoría, es prácticamente la misma que la manifestada por Suzuki H, ya que como dijimos anteriormente, este último se basó en lo dicho por Barton.

Solo agregaremos , que para Barton el hecho de que muchos copolímeros exhiban un valor mínimo o máximo de la Tg, en las gráficas de Tg versus composición, se debe a la presencia de secuencias en las cuales hay un mayor o menor número de grados de libertad de rotación, respectivamente, en comparación con las secuencias AA o BB.

Utiliza también en su modelo la consideración de que los homopolímeros son multicomponentes ideales , de los polímeros, en los cuales la secuencia en la distribución de cualquier grupo se fija con respecto a sus vecinos más cercanos. Un grupo se define como un conjunto de átomos capaces de oscilar independientemente con respecto a sus vecinos más cercanos.

Barton expuso la idea de enlaces rotables, los cuales permiten cambiar la configuración de una estructura por medio de la rotación. Cuando en los monómeros A y B se tiene el mismo número de enlaces rotables (n'A, n'B), los mismos pueden sustituirse por las fracciones mol (FA, FB).

Explica de nuevo que hay 4 secuencias de diadas principales, pero además dice que la rigidez de una secuencia A-B, es la media aritmética de las diadas A-A y B-B.

Considerando el número de enlaces rotables que presenta cada monómero en la estructura polimérica, y considerando la base dada por DiMarzio, Barton logró una expansión de su ecuación resultando:

$$Tg = n' \begin{matrix} Tg \\ AA \end{matrix} + n' \begin{matrix} Tg \\ BB \end{matrix} + n' \begin{matrix} Tg \\ AB \end{matrix} + n' \begin{matrix} Tg \\ BA \end{matrix} \quad (80)$$

Donde:

$n'(i,j)$ = fracción mol de enlaces rotables contenidos en una secuencia ij .
 $Tg(i,j)$ = Temperatura de transición vítrea de los 2 homopolímeros y del polímero alternado.

Como las fracciones molares ($f_{AB} = f_{BA}$) pueden igualarse entre sí, al igual que las temperaturas del polímero alternado ($T_{gAB} = T_{gBA}$), la ecuación anterior puede suscribirse como:

$$T_g = n'_{AA} T_{gAA} + n'_{BB} T_{gBB} + (n'_{AB} + n'_{BA}) T_{gAB} \quad (81)$$

Este tratamiento extendido a un sistema de multicomponentes de un polímero, corresponde a la ecuación:

$$T_g = \sum_{ij} n'_{ij} T_{gij} \quad (82)$$

En la teoría de Barton, existen dos casos especiales, para los cuales se puede simplificar la ecuación (81), y es cuando:

$$T_{gAB} = \frac{T_{gAA} + T_{gBB}}{2} \quad (83)$$

Y

$$n'_{AA} = n'_{BB} \quad (84)$$

Con lo cual se obtiene de nuevo la ecuación de Gibbs-DiMarzio:

$$n'_A (T_g - T_{gA}) + n'_B (T_g - T_{gB}) = 0 \quad (85)$$

Y cuando:

$$r_A = r_B = 1 \quad (86)$$

$$f_{AA} = \frac{F_A^2}{A} \quad (87)$$

$$f_{BB} = \frac{(1 - F_A)^2}{A} \quad (88)$$

En donde:

F_i = es la fracción mol de los componentes en el sistema.
 f_{ij} = fracción de la secuencia de diadas.

Y además:

$$= \quad (89)$$

Se obtiene la relación:

$$Tg = \frac{F_A^2}{A} Tg_{AA} + \frac{F_B^2}{B} Tg_{BB} + 2 \frac{F_A F_B}{A B} Tg_{AB} \quad (90)$$

IV.7 PROCEDIMIENTO DE CALCULOS DE VARIABLES INVOLUCRADAS EN LOS MODELOS DE PREDICCIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA.

IV.7.1 FRACCIÓN MOLAR DE LAS SECUENCIAS DE DIADAS.

Se puede obtener por medio de dos procedimientos básicos.

1).- Considerando las reactividades, y la relación de concentraciones molares de los dos monómeros en la alimentación.

2).- Tomando en cuenta las probabilidades de formación de diadas, la concentración de las mismas, y la concentración de los monómeros en la alimentación.

Enfocándolo al primer punto, y basado en el estado estacionario de la propagación en cadena, o de las teorías estadísticas, puede mostrarse que para copolímeros binarios.

$$f_{AA} = \frac{r_A X}{r_A X + \frac{(r_A / X)}{B} + 2} \quad (91)$$

Y

$$f_{BB} = \frac{\frac{(r_B / X)}{B}}{r_B X + \frac{(r_B / X)}{B} + 2} \quad (92)$$

Donde r_A y r_B son las relaciones de reactividad de los monómeros 1,2 respectivamente.

$$X = \frac{(A)}{(B)} \quad (93)$$

Es la relación de las concentraciones molares de los monómeros en la alimentación.

La fracción mol total, FA, del monómero 1 presente en el polímero, está dada por:

$$F_A = \frac{(r X + 1)}{r X + (r/X) + 2} \quad (94)$$

La suma de las fracciones mol de las secuencias de diadas (AB, BA) se obtiene fácilmente de la relación:

$$f_{AB} + f_{BA} = 1 - f_{AA} - f_{BB} \quad (95)$$

Considerando el segundo procedimiento, advertimos, que es necesario contar primero con la probabilidad de diadas, su cálculo se estudio en el modelo de Johnston.

Usando estas probabilidades, encontramos la concentración molar de ambos monómeros en el polímero, la cuál se obtiene por medio de:

$$(A) = \frac{P(BA)}{P(AB) + P(BA)} \quad (96)$$

$$(B) = \frac{P(AB)}{P(AB) + P(BA)} \quad (97)$$

La concentración de diadas esta relacionado con la concentración de cada uno de los monómeros en el copolímero y con la probabilidad de formación de los mismos, por lo que se calculan de la siguiente manera

$$CD(AA) = (A) * P(AA) \quad (98)$$

$$CD(AB) = (A) * P(AB) \quad (99)$$

$$CD(BA) = (B) * P(BA) \quad (100)$$

$$CD(BB) = (B) * P(BB) \quad (101)$$

Es importante hacer notar que:

$$CD(AB) = CD(BA) \quad (102)$$

Por lo tanto la fracción de diadas con respecto a su concentración es:

$$f(AA) = CD(AA) / F \quad (103)$$

$$f(AB) = CD(AB) / F \quad (104)$$

$$f(BA) = f(AB) \quad (105)$$

$$f(BB) = CD(BB) / F \quad (106)$$

Donde:

$$F = CD(AA) + 2 * CD(AB) + CD(BB) \quad (107)$$

IV.7.2 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DEL POLIMERO ALTERNADO.

Parámetro térmico utilizado en los modelos de: Johnston N.M, Couchman P.R, Suzuki H, y Barton J.M.

Su procedimiento de cálculo se realiza por medio de los manifestado en la teoría de Barton, considerando aspectos estructurales como: número de enlaces rotables, fracción de enlaces rotables, y fracción de secuencias de diadas.

El término (n'_{ij}) , que corresponde a la fracción de enlaces en la secuencia ij , está dado por:

$$n'_{ij} = \frac{f_{ij} \cdot ij}{(f_{ij} \cdot ij)} \quad (108)$$

Donde:

f_{ij} = Fracción mol de la secuencias de diadas.
 ij = Número de enlaces rotables en una secuencia ij .

El número de enlaces rotables para los monómeros del sistema, 2 Hidroxietil metacrilato-co- metil metacrilato, cuando forma los tres tipos de diadas son los siguientes:

DIADAS	NUMERO DE ENLACES ROTABLES
2HEMA - 2HEMA	13
MMA - MMA	15
2HEMA - MMA	14

Si se conocen los valores de la temperatura de transición vítrea para los homopolímeros (Tg_{AA} , Tg_{BB}), se puede trabajar graficamente la ecuación (81), en la forma:

$$Tg_{AA} - n'_{AA} Tg_{AA} - n'_{BB} Tg_{BB} = (n'_{AB} + n'_{BA}) Tg_{AB} \quad (109)$$

Donde Tg , es el valor experimental de la temperatura de transición vítrea observada en el copolímero.

Si el miembro de la izquierda de la ecuación anterior se grafica contra $(n'_{AB} + n'_{BA})$, y si la teoría es válida, los puntos deben de caer en una línea recta, partiendo del origen y con pendiente igual a T_{gAB} .

IV.7.3 CALCULO DE LAS DIFERENCIAS CALORICAS EN LA ZONA DE TRANSICION.

Utilizado principalmente por Couchman P.R, el cual en términos generales considera una continuidad de la capacidad calórica en la zona de transición.

1).- Se evalúa el C_p de los monómeros su temperatura de transición vítrea (110 y 111).

$$C_{pA} = 4.015 + 0.8813 * T_{gA} - 3.3E-05 * (T_{gA})^2 - 1.369E-09 * (T_{gA})^3$$

$$C_{pB} = -9.03 + 0.1323 * T_{gB} - 4.66E-05 * (T_{gB})^2 - 2.3664E-08 * (T_{gB})^3$$

Donde:

A = Metil Metacrilato.

B = 2-Hidroxietil Metacrilato.

2).- Evalúa el C_p de los monómeros a la temperatura del sistema en este momento, es importante hacer notar que el registro de la temperatura se hará cada 1000 segundos, en donde variará las condiciones de concentración y conversión del sistema (112 y 113).

$$C_{pA} = 4.015 + 0.8813 * T_A - 3.3E-05 * (T_A)^2 - 1.369E-09 * (T_A)^3$$

$$C_{pB} = -9.03 + 0.1323 * T_B - 4.66E-05 * (T_B)^2 - 2.3664E-08 * (T_B)^3$$

3).- La diferencia en la capacidad calórica, se obtiene restando el calor específico del monómero a la temperatura de transición vítrea de la capacidad calorífica originada por el sistema a la temperatura dada. Esta diferencia es para cada monómero la siguiente:

$$DIF(A) = C_{pA}^T - C_{pA}^{Tg} \quad (114)$$

$$DIF(B) = C_{pB}^T - C_{pB}^{Tg} \quad (115)$$

4).- La diferencia calórica entre los dos monómeros que polimerizan en el sistema, se obtiene de la siguiente manera, considerando ambas temperaturas.

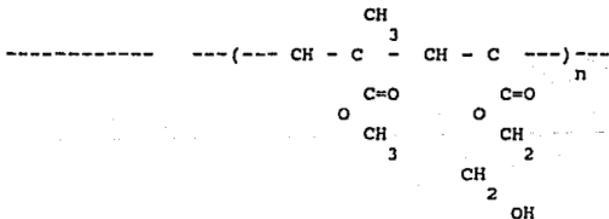
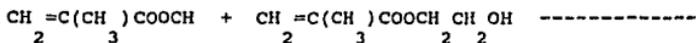
$$DIF(AB) = ((C_{pA}^T + C_{pB}^T)/2) - ((C_{pA}^{Tg} + C_{pB}^{Tg})/2) \quad (116)$$

CAPITULO V.

MODELO CINETICO

V.1. POLIMERIZACION VIA RADICALES LIBRES.

La reacción efectuada entre los comonomeros Metil metacrilato- co - 2hidroxietil metacrilato es la siguiente:



Donde es utilizado el peróxido de benzolilo como iniciador de la reacción.

Las etapas que sigue esta reacción se pueden representar de la siguiente manera:

V.1.1. INICIACION (Por peróxido de benzóilo).

Esquema General.



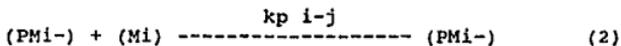
$$R = k_{I-i} (I^-) (M_1) \quad (1A)$$

Donde:

(I) = Concentración del iniciador
 (M₁) = Concentración del monómero
 R = Velocidad de inicio
 I-i

V.1.2. PROPAGACION.

Esquema General.



$$R_{p \ i-j} = k_{p \ i-j} (PM_1^-) (M_1) \quad (2A)$$

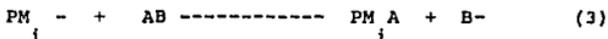
Donde:

(PM₁⁻) = Cadena Polimérica en crecimiento
 k_{p i-j} = Constante de propagación entre monómeros.
 R_{p i-j} = Velocidad de propagación

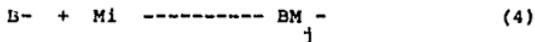
V.1.3. TRANSFERENCIA DE CADENA.

Puede ocurrir con cualquier especie molecular presente durante la polimerización: iniciador, monómero, polímero, solvente o cualquier agente de transferencia de la cadena.

Se debe principalmente a la abstracción de un átomo por un sustrato, con la formación de un polímero muerto y un nuevo radical.



Posteriormente ocurre una etapa conocida como reiniciación, la cuál consiste a la adición del radical formado a la molécula de un monómero.



La habilidad de los iniciadores para tomar parte en la reacción de transferencia depende de la estructura del iniciador y del radical.

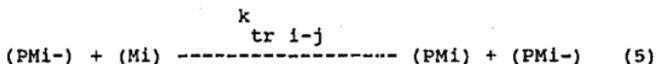
V.1.3.1. A MONOMERO.

La reacción ocurre generalmente por la abstracción de un hidrógeno del monómero.

La transferencia de cadena al monómero limita intrínsecamente la longitud de la cadena macromolecular, se produce un radical insaturado, el cuál puede actuar como un centro activo para la polimerización, dando origen a un polímero ramificado.

Se entiende por longitud de cadena al número promedio de moléculas consumidas es decir polimerizadas por cada radical que inicia una cadena polimérica

Esquema General:



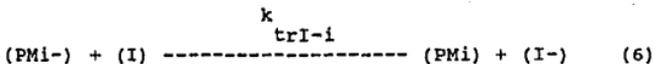
$$R_{trij} = k_{trij} (PMi-) (Mi) \quad (5A)$$

Donde:

R_{trij} = Velocidad de transferencia entre monómero-monómero

k_{trij} = Constante de transferencia entre monómero-monómero

V.1.3.2. A INICIADOR.



$$R_{trI-i} = k_{trI-i} (PMi-) (I) \quad (6A)$$

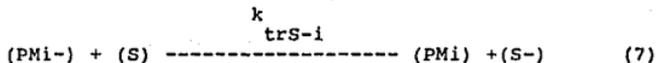
Donde:

R_{trI-i} = Velocidad de transferencia entre iniciador-monómero.

k_{trI-i} = Constante de transferencia entre iniciador-monómero.

V.1.3.3. AL SOLVENTE.

Se presenta en algunos hidrocarburos aromáticos sustituidos, como el tolueno y el xileno. Evitan la formación de polímeros de alto peso molecular, especialmente cuando la polimerización se lleva a cabo en una solución diluida.



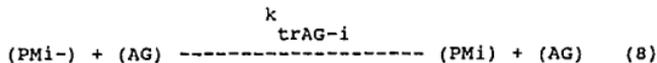
$$R_{trS-i} = k_{trS-i} (P_{Mi}^-) (S) \quad (7A)$$

Donde:

R_{trS-i} = Velocidad de transferencia entre solvente-monomero

k_{trS-i} = Constante de transferencia entre solvente-monomero.

V.1.3.4. AL AGENTE DE TRANSFERENCIA.



$$R_{trAG-i} = k_{trAG-i} (P_{Mi}^-) (AG) \quad (8A)$$

Donde:

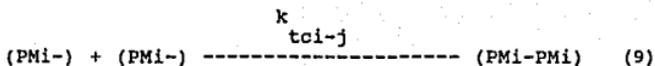
R_{trAG-i} = Velocidad de transferencia del agente de transferencia al monómero

k_{trAG-i} = Constante de transferencia del agente de transferencia al monómero.

V.1.4. TERMINACION

V.1.4.1. POR ACOPLAMIENTO.

Esquema General.



$$R_{tci-j} = k_{tci-j} (PM_i^-)(PM_j^-) \quad (9A)$$

Donde:

R_{tci-j} = Velocidad de terminación por acoplamiento entre monómeros.

k_{tci-j} = Constante de terminación por acoplamiento entre monómeros.

V.1.4.1. POR DESPROPORCION.

$$(PM_i^-) + (PM_j^-) \xrightarrow{k_{tdi-j}} (PM_i) + (PM_j) \quad (10)$$

$$R_{tdi-j} = k_{tdi-j} (PM_i^-) (PM_j^-) \quad (10A)$$

Donde:

R_{tdi-j} = Velocidad de terminación por desproporción entre monómeros.

k_{tdi-j} = Constante de terminación por desproporción entre monómeros.

Es importante hacer notar que cada una de las constantes se encuentra afectada por el cambio de temperatura, es por eso que su comportamiento sigue la ley de Arrhenius, calculándose de la siguiente manera:

$$k = A * \exp(-E_a/RT) \quad (11)$$

Esto es válido para las constantes de iniciación, propagación, transferencia, y terminación.

V.2. DESAPARICION DEL INICIADOR CON RESPECTO AL TIEMPO.

La concentración del iniciador a cualquier tiempo en la reacción polimérica viene dada por:

$$(I) = (I)_0 * \text{EXP} \left(-k_{dI} (t) \right) \quad (12)$$

$$k_{dI} = A * \text{EXP} \left(-E_{aI} / RT \right) \quad (12A)$$

$$R_{dI} = 2 * f_i * k_{dI} (I) \quad (12B)$$

Donde:

R_{dI} = Velocidad de desaparición del iniciador.

k_{dI} = Constante de desaparición del iniciador.

V.2.1. RELACION DE CONSUMO DE LOS MONOMEROS EN LA REACCION.

V.2.1.1. VELOCIDAD DE CONSUMO DEL METIL-METACRILATO.

Fundamentalmente la desaparición de los monómeros con respecto al tiempo sigue la siguiente relación (13).

$$\frac{d(M_i)}{dt} = \text{Desaparición (iniciación + propagación + transferencia)}$$

Consideramos un modelo estacionario, en el cuál la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación.

$$R_i = R_t \quad (14)$$

Quedando por lo tanto (15):

$$\begin{aligned} -\frac{d(A)}{dt} = & \left(\frac{1}{r_A^2(A) + 2(A)(B) + r_B^2} \right) (r_A(A) + (A)(B)) + \frac{k_{trAA}}{k_{AA}} r_A^2(A) + \\ & + \frac{k_{trBA}}{k_{BB}} r_B(A)(B) + \frac{R_i}{R_p} (r_A^2(A) + 2(A)(B) + r_B^2) \end{aligned}$$

La velocidad de consumo del monómero 2-hidroxietil metacrilato viene dada por la siguiente relación (16):

$$-\frac{d(B)}{dt} = \left(\frac{1}{r_A^2(A) + 2(A)(B) + r_B^2} \right) (r_B(B) + (A)(B)) + \frac{k_{trAB}}{k_{AA}} r_A(A)(B)$$

$$+ \frac{k_{trBB}}{k_{BB}} r_B^2 + \frac{R_I}{p} (r_A(A) + 2(A)(B) + r_B(B))$$

Donde (17, 18):

$$\frac{R_I}{I} = \frac{1/2}{k_t} \left(\frac{R(A)r_A}{k_{AA}} \left(\frac{1}{r_A(A) + 2(A)(B) + r_B(B)} \right) \left(1 + \frac{k_{AB}(B)}{k_{BA}(A)} \right) \right)$$

$$R_p = \frac{1/2}{k_t} \frac{R_I}{k_{AA}} \left(\frac{r_A(A)}{k_{AA}} \left(\frac{r_A(A) + 2(A)(B) + r_B(B)}{r_A(A)/k_{AA} + r_B(B)/k_{BB}} \right) \right)$$

La constante de terminación involucrada en las anteriores expresiones cinéticas, para el cálculo de la velocidad de iniciación y propagación, es considerada como la global, la cual toma en cuenta la terminación por acoplamiento y por desproporción, es decir:

$$k_T = k_{tc} + k_{td} \quad (19)$$

Donde:

$$k_{tc} = F_1 * k_{tcA-A} + F_2 * k_{tcB-B} \quad (19A)$$

$$k_{td} = \frac{F_1 * k_{tdA-A} + F_2 * k_{tdB-B}}{2} \quad (19B)$$

Considerando las velocidades de iniciación y propagación, al igual que la constante de transferencia entre monómeros, la velocidad de consumo de los dos monómeros se pueden escribir de la siguiente manera, estructurándose de este modo las dos primeras derivadas que se utilizarán en el procedimiento de cálculo (20, 21).

$$DERY_A = - \frac{d(A)}{dt} = \frac{R_p}{DA} (r_A(A) + (A)(B) + DB(A)k_{trAA} + DC(A)k_{trBB}) + \frac{R_i}{R_p} DA$$

$$DERY_B = - \frac{d(B)}{dt} = \frac{R_p}{DA} (r_B(B) + (A)(B) + DB(B)k_{trAB} + DC(B)k_{trBB}) + \frac{R_i}{R_p} DA$$

Donde:

$$D_A = r_A(A)^2 + 2(A)(B) + r_B(B)^2 \quad (22)$$

$$D_B = r_A(A) / k_{pA-A} \quad (23)$$

$$D_C = r_B(B) / k_{pB-B} \quad (24)$$

Asimismo considerando estas simplificaciones, podemos reescribir las expresiones cinéticas para las velocidades de transferencia del sistema, de la siguiente manera:

Transferencia a Monómero. (R_{tr-M}) (25).

$$R_{trM} = \frac{R_p}{DA} (DBk_{trAA}(A) + k_{trAB}(B)) + DC(k_{trBA}(A) + k_{trBB}(B))$$

Transferencia a Iniciador. (R_{tr-I}).

$$R_{trI} = R_{trI-A} + R_{trI-B} \quad (26)$$

$$R_{trI} = \frac{R_p(I)}{DA} (DBk_{trI-A} + DCk_{trI-B}) \quad (26A)$$

Transferencia al Solvente. (R_{tr-S})

$$R_{trS} = \frac{R_p(S)}{DA} (DBk_{trS-A} + DCk_{trS-B}) \quad (27)$$

Transferencia al agente de trans. de la cadena. (R_{tr-AG})

$$R_{trAG} = \frac{R(AG)}{P} (DBk_{trAG-A} + DCK_{trAG-B}) \quad (28)$$

La velocidad total queda calculada por medio de:

$$R_{total} = R_{tr-M} + R_{tr-I} + R_{tr-S} + R_{tr-AG} + R_t \quad (29)$$

V.3 GRADO DE POLIMERIZACION. (DP)

Es el número promedio de moléculas de monómero contenidas en un molécula de polímero y se relaciona con la longitud de la cinética de la cadena.

$$DP = \frac{(1 + C)}{(1 - C)} \quad (30)$$

El parámetro C, se puede calcular por medio de:

$$C = \frac{R_p}{R_{Tot}} \quad (31)$$

El peso molecular de la mezcla inicial de los monómeros es:

$$M_o = f_A M_{oA} + f_B M_{oB} \quad (32)$$

f_A, f_B : Es la fracción peso de los monómeros en la alimentación.

Peso Molecular Instantáneo es:

$$PM_i = M_{oDP} \quad (33)$$

Peso Molecular Acumulado:

$$PM_{ac} = PM_i \quad (34)$$

V.4 BALANCE DE ENERGIA.

La ecuación principal es:

$$\text{Energía entrante} - \text{Energía saliente} + \text{Energía Transferida} - \text{Energía acumulada} = 0 \quad (35)$$

Para un reactor intermitente, en donde :

$$\text{Energía entrante} = \text{Energía saliente} = 0 \quad (36)$$

Se permite escribir (37):

$$V \sum_i H_{r_i} + m_{tot} C_{tot} \frac{dT}{dt} = U_A (T_c - T)$$

Donde:

$V \sum_i H_{r_i}$ = Acumulación de energía por la reacción.

$m_{tot} C_{tot} \frac{dT}{dt}$ = Acum. de Eneq. por cambio de Temp.

$U_A (T_c - T)$ = Energía Transferida.

T_c = Temp. del medio de calentamiento ó enfriamiento.

T = Temp. del medio.

H_{r_i} = Entalpia de la reacción.

r_i = reactividad

Para el medio de enfriamiento-calentamiento:

$$W_c C_c \frac{d(T_c)}{dt} = U_A (T_c - T) \quad (38)$$

Donde:

$W_c C_c \frac{dT_c}{dt}$ = Energía acumulada, considerando a W_c como el flujo (grmol/hr)

$U_A (T_c - T)$ = Energía Transferida.

De acuerdo con la teoría del balance de energía, se obtiene las dos derivadas, en donde se manifiestan el cambio de la temperatura con respecto al tiempo.

El cambio de temperatura del reactor, con respecto al tiempo, viene dada por:

$$DERY_3 = \frac{dT}{dt} = \frac{q - V \sum_i H_r \cdot r_i}{m \cdot C_{p \text{ tot}}} \quad (39)$$

El cambio de temperatura del medio de enfriamiento-calentamiento con respecto al tiempo es:

$$DERY_4 = \frac{d(T_c)}{dt} = \frac{q}{W_c C_{p_c}} \quad (40)$$

CAPITULO VI

MANEJO DEL PROGRAMA

VI.1 IMPLEMENTACION DEL PROGRAMA

El objetivo de este capítulo es proporcionar al usuario un patrón a seguir para el manejo correcto del programa, esto abarcará una correcta introducción de los datos y sobre todo una eficaz interpretación de los mismos.

Es importante que la metodología a seguir en la introducción de datos se mantenga invariable, debido a que la secuencia de cálculos en el programa depende del orden de introducción de los mismos.

VI.2 CARACTERISTICAS GENERALES DEL PROGRAMA

El orden de la secuencia de cálculo es lógica y simple, lo único necesario de introducir al programa como datos es lo siguiente:

- a) Nombre de monómeros
- b) Abreviatura de los monómeros
- c) Concentración inicial de los monómeros (gmol/lt)
- d) Pesos moleculares de los monómeros (g/gmol)
- e) Reactividad de los monómeros
- f) Entalpía de reacción de los monómeros (kcal/mol)
- g) Temperatura de transición vítrea de los homopolímeros (K)
- h) Temperatura del medio al inicio de la reacción (K)
- i) Temperatura del medio de calentamiento-enfriamiento al inicio de la reacción (K)
- j) Flujo del medio de enfriamiento-calentamiento (mol/hr)
- k) Eficiencia del iniciador
- l) Concentración del iniciador (mol/lt)
- m) Concentración del solvente (mol/lt)
- n) Concentración del agente de transferencia (mol/lt)

Es importante recordarle al usuario que el programa realizado en el presente trabajo es útil para cualquier sistema polimérico binario. Pero debido a que nuestra investigación se centró sobre un sistema en particular, muchos de los datos necesarios para el cálculo de la temperatura fueron introducidos internamente, esto fué con la finalidad de evitar la constante repetición de los mismos en cada una de las corridas realizadas.

Es útil también mencionar que las variables introducidas internamente fueron aquellas que se mantuvieron constantes a lo largo de todo el experimento.

El valor de estas variables fué lo que determinó la condición del medio en que se desarrolló la reacción en los laboratorios de Postgrado de la Universidad Nacional.

La secuencia experimental fué hecha por el Q. Jorge Sierra Gutiérrez (), el cual dió a conocer las condiciones de trabajo óptimas que se siguieron en el laboratorio para la realización de la polimerización, mismas que se pueden resumir en la siguiente forma:

- Volumen de la mezcla reaccionante es de 2 Litros.
- El medio controlante de temperatura es agua.
- La temperatura inicial del medio controlador de temperatura es de 298 °K
- El flujo del medio controlador de temperatura a lo largo de toda la polimerización es de 153 grmol/hr.
- Se determinó que la polimerización se llevara a cabo sin la presencia de un solvente o/y agente de transferencia, debido a que la copolimerización experimental se realizó através de una polimerización en masa.
- El peso molecular del monómero uno, que fué el Metilmetacrilato se fijo a un valor de 100.12 gr/grmol.
- El peso molecular del monómero 2-Hidroxietil metacrilato se fijo en 130.14 gr/grmol.
- La relación de reactividad del monómero uno fué de 0.86.
- La relación de reactividad del monómero dos fué de 1.06.
- La entalpía de reacción del monómero uno fué de -1.3979 E04 kcal/mol.
- La entalpía de reacción del monómero dos fué de -1.206 E04 kcal/mol.
- La temperatura de transición vítrea del homopolímero uno fué considerada como 378 °K.
- La temperatura de transición vítrea del homopolímero dos fué considerada como 330 °K.

Estas son las condiciones que permanecerán constantes a lo largo de todo el experimento, mismas que se introducirán internamente en la subrutina de datos dentro del programa.

El enfoque principal de nuestro trabajo consistirá en examinar el comportamiento que presenta la temperatura de transición vítrea del sistema, al variar los siguientes parámetros de cálculo, mismos que se consideran los de mayor influencia sobre la propiedad antes citada.

- La concentración inicial de los dos monómeros al reactor.
- La concentración inicial del iniciador.
- La temperatura de reacción.
- La conversión final del monómero uno (se tomó como base) en el copolímero.

Al variar estos datos, se busca encontrar una conclusión fundamental, la cuál se puede considerar como la base de nuestra investigación, misma que se puede manifestar en tres cuestiones:

- a).- Variación de la Tg del sistema, con respecto a la composición (de los monómeros y del iniciador).
- b).- Variación de la Tg del sistema, con respecto a la Temperatura de la mezcla de reacción.
- c).- Variación de la Tg del sistema, con respecto al tiempo de reacción.

Por último, si el usuario desea centrar su investigación en algún otro sistema, se sugiere reemplazar los datos de este estudio por los del nuevo sistema introduciendolos en forma interna en la subrutina correspondiente.

VI.3 MANUAL DEL USUARIO

En es siguiente ejemplo se explica en forma práctica el uso del programa.

```
-----
TECLADO                                PANTALLA
-----
RUN  --
FECHA: (DIA/MES/AÑO)  --              U L S A
                                       ESCUELA DE QUIMICA
                                       INGENIERIA QUIMICA
                                       PROG. PARA EL CALCULO DE LA TG
                                       FECHA:   DIA/MES/AÑO
                                       LUGAR:   UNIV. LA SALLE
                                       REALIZADO POR:  NOMBRE
-----
                                       DAME EL NOMBRE DE TUS MONOMEROS
                                       MONOMERO 1
METIL METACRILATO  --                MONOMERO 2
2-HIDROXIETIL METACRILATO  --
                                       CONCENTRACION INICIAL DE MONOMEROS
                                       MONOMERO 1
0.925  --                            MONOMERO 2
0.075  --                            EFICIENCIA DEL INICIADOR
0.7    --
                                       PESO MOLECULAR DE LOS MONOMEROS
                                       MONOMERO 1
100.12 --                            MONOMERO 2
130.14 --
```

REACTIVIDAD DE LOS MONOMEROS

MONOMERO 1

0.86 --

MONOMERO 2

1.06 --

ENTALPIA DE REACCION DE MONOMEROS

MONOMERO 1

-1.3979 E04 --

MONOMERO 2

-1.206 E04 --

TEMPERATURA DE REACCION

343.15 --

¿A QUE CONVERSION DEL MONOMERO UNO
DESEA LLEGAR?

0.97 --

-- significa ENTER

A partir de este momento empezarán a salir las hojas de resultados cada 1000 seg como se muestra a continuación.

U L S A
ESCUELA DE QUIMICA
INGENIERIA QUIMICA

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

FECHA: 09/NOV/90
LUGAR: UNIVERSIDAD LA SALLE
REALIZADO POR: J. CARLOS FLORES SALAMANCA

DAME EL NOMBRE DE TUS MONOMEROS

? METIL METACRILATO MONOMERO 1
? 2-HIDROXIETIL METACRILATO MONOMERO 2

DESEAS CAMBIAR ALGUNA CONCENTRACION INICIAL SI/NO
NO

DESEAS CAMBIAR LA EFICIENCIA DEL INICIADOR SI/NO
? NO

DESEAS CAMBIAR LOS PESOS MOLECULARES DE LOS MONOMEROS SI/NO
? NO

DESEAS CAMBIAR SUS REACTIVIDADES SI/NO
? NO

DESEAS CAMBIAR LAS ENTALPIAS O TEMPERATURA DE REACCION, SI/NO
? NO

A QUE CONVERSION DEL MONOMERO UNO DESEAS LLEGAR
? 0.99

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato-2-Hidroxiethyl Metacrilato

PAG. 1

DATOS INICIALES:

CONCENTRACIONES (MOL/LT)

MMA= 0.9500
HEMA= 0.0500

TEMPERATURAS (C):

REACCION= 333.1500
AGUA DE LINFRIAMIENTO= 278.1500

CONCENTRACION FINAL (MOL/LT):

MMA= 0.0285

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 2

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 1.0000E+03
 TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 1.3150E-03

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA= 9.4846E-01
 ZHEMA= 4.9925E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-02

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MMA-MMA= 1.4345E-03
 MMA-ZHEMA= 1.7559E-04
 ZHEMA-ZHEMA= 4.8983E-06

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA= 1.7594E+02
 ZHEMA= 1.0713E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA= 9.3047E-01
 MMA-ZHEMA= 8.8032E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.4891E-01

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(T):
 T_g = 3.7451E+02
 STYFON = 3.7663E+02
 JONIFON = 3.7493E+02
 SUZULI = 3.7685E+02
 SUZULI = 3.7672E+02
 CUCHMANI = 3.7802E+02
 CUCHMANI = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 3

TIEMPO DE REACCION(SEG)=	2.0010E+03
TEMPERATURA DE REACCION(°C)=	3.3317E+02
% DE CONVERSION GLOBLAL=	6.4661E-03
CONCENTRACIONES (MOL/LT):	
MMA=	9.4383E-01
HEMA=	4.9700E-02
PEL INICIADOR=	2.0000E-03
CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):	
MMA-MMA=	5.7434E-03
MMA-HEMA=	7.0315E-04
HEMA-HEMA=	1.9619E-05
LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:	
MMA=	1.9997E+02
HEMA=	1.2176E+01
FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:	
MMA-MMA=	6.3005E-01
MMA-HEMA=	5.8042E-02
HEMA-HEMA=	3.4703E-03
TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(°C):	
FD=	3.7451E+02
BARIUM =	3.7662E+02
ZORCIUM =	3.7489E+02
SODIUM =	3.7584E+02
SODIUM =	3.7672E+02
COUNPMUM =	3.7802E+02
COUNPMUM =	3.7789E+02

UNIVERSIDAD La SALLE

A. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxiethyl Metacrilato

PAG. 4

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 5.0020E+01
 TEMPERATURA DE REACCION(°C)= 5.3517E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 1.4595E-02

CONCENTRACIONES (MOL/LT):

MMA= 9.3608E-01
 ZHEMA= 4.9322E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):

MMA-MMA= 1.2963E-02
 MMA-ZHEMA= 1.5875E-03
 ZHEMA-ZHEMA= 4.4508E-05

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 2.1408E+02
 ZHEMA= 1.3036E+01

FRACCION DE ENLACE EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA= 8.0041E-01
 MMA-ZHEMA= 5.8058E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.4723E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(°C):

FOX = 3.7451E+02
 BERTON = 3.7662E+01
 GIBBS-STEAD = 3.7490E+02
 SUZUKI 1 = 3.7685E+02
 SUZUKI 2 = 3.7672E+02
 COUCHMAN 1 = 3.7802E+02
 COUCHMAN 2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91 Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato PAG. 5

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 4.0030E+03

TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02

% DE CONVERSION GLOBAL= 0.6071E-02

CONCENTRACIONES(MOL/LT):

MMA=	9.2514E-01
CHEMA=	4.8784E-02
DEL INICIADOR=	0.0000E-02

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA=	0.5155E-02
MMA-CHEMA=	2.8370E-03
CHEMA-CHEMA=	7.9215E-05

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA=	2.2413E+02
CHEMA=	1.3649E+01

FRACCION DE ENLACS EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA=	6.8036E-01
MMA-CHEMA=	5.8080E-02
CHEMA-CHEMA=	3.4752E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(T):

FOX =	3.7451E+02
BAFTON =	3.7662E+02
JOHNSON =	3.7190E+02
SUZUKI1 =	3.7685E+02
SUZUKI2 =	3.7672E+02
COUCHMAN1 =	3.7802E+02
COUCHMAN2 =	3.7767E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/07/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 6

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 5.0040E+03
 TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 4.0998E-02

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA= 9.1091E-01
 CHEMA= 4.8096E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MMA-MMA= 3.6410E-02
 MMA-CHEMA= 4.4636E-03
 CHEMA-CHEMA= 1.2471E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA= 2.3197E+02
 CHEMA= 1.4127E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA= 6.6030E-01
 MMA-CHEMA= 5.8110E-02
 CHEMA-CHEMA= 3.4790E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (T):
 FOX = 3.7450E+02
 CLAYTON = 1.7662E+02
 JONES/DILL = 3.7489E+02
 GUZMANN = 3.7685E+02
 SUZUKI = 3.7672E+02
 GUZMANN1 = 3.7802E+02
 GUZMANN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

ING. QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 7

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 6.0050E+03
 TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 9.9520E-02

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA= 8.9324E-01
 2HEMA= 4.7236E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADIS(MOL/LT):
 MMA-MMA= 5.2854E-02
 MMA-2HEMA= 6.4864E-03
 2HEMA-2HEMA= 1.8130E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA= 2.3842E+02
 2HEMA= 1.4521E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADIS:
 MMA-MMA= 8.8022E-01
 MMA-2HEMA= 5.8148E-02
 2HEMA-2HEMA= 3.4878E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(T):
 FOX = 3.7450E+02
 BARTON = 3.7562E+02
 JOHNSON = 3.7489E+02
 SUZUKI1 = 3.7685E+02
 SUZUKI2 = 3.7672E+02
 DOUCHMAN1 = 3.7802E+02
 DOUCHMAN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

M. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/02/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 8

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 7.0060E+03
 TEMPERATURA DE REACCION(C)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 6.1826E-02

CONCENTRACIONES (MOL/LT):

MMA= 8.7197E-01
 ZHEMA= 4.6199E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):

MMA-MMA= 7.2655E-02
 MMA-ZHEMA= 6.9218E-03
 ZHEMA-ZHEMA= 2.4958E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 2.4392E+02
 ZHEMA= 1.4658E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA= 8.8012E-01
 MMA-ZHEMA= 5.8195E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.4070E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(C):

FOX = 3.7449E+02
 BIRLON = 1.7662E+02
 JOHNSON = 3.1560E+02
 SUZUKI1 = 3.7530E+02
 SUZUKI2 = 3.7672E+02
 COUCHMAN1 = 3.7802E+02
 COUCHMAN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

3C. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxiethyl Metacrilato

PAG. 9

TIEMPO DE REACCION(SEG) = 8.0070E+03
 TEMPERATURA DE REACCION(K) = 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL = 1.0817E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA = 8.4686E-01
 2HEMA = 4.4975E-02
 DEL INICIADOR = 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MMA-MMA = 9.6031E-02
 MMA-HEMA = 1.1609E-02
 HEMA-HEMA = 3.3075E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA = 2.4874E+02
 HEMA = 1.5154E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA = 8.8000E-01
 MMA-HEMA = 8.8252E-02
 HEMA-HEMA = 3.4972E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(K):
 FOX = 3.7440E+02
 BARTON = 3.7662E+02
 JONSTON = 3.7488E+02
 SUZUKI11 = 3.7684E+02
 SUZUKI12 = 3.7672E+02
 COUCHMAN1 = 3.7602E+02
 COUCHMAN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

3C. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 10

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 9.0080E+03
 TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 1.3887E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):

MMA= 8.1750E-01
 ZHEMA= 4.3547E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):

MMA-MMA= 1.2327E-01
 MMA-ZHEMA= 1.5175E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 4.2573E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 2.5305E+02
 ZHEMA= 1.5419E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADRS:

MMA-MMA= 8.7985E-01
 MMA-ZHEMA= 5.8321E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.5061E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(K):

FOX = 3.7447E+02
 BARTON = 3.7662E+02
 JOHNSTON = 3.7487E+02
 SUZUKI = 3.7684E+02
 SUZUKI2 = 3.7672E+02
 COUCHMAN1 = 3.7892E+02
 COUCHMAN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAR. 11

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 1.0009E+04
 TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02
 % DE CONVEKSION GLOBAL= 1.7438E-01

CONCENTRACIONES(MOL/LT):

MMA= 7.8373E-01
 2HEMA= 4.1894E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA= 1.5476E-01
 MMA-2HEMA= 1.9082E-02
 2HEMA-2HEMA= 5.3622E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 3.5697E+02
 2HEMA= 1.5661E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA= 8.7968E-01
 MMA-2HEMA= 5.8404E-02
 2HEMA-2HEMA= 3.5168E-02

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(K):

FOX = 3.7446E+02
 BARTON = 3.7662E+02
 JOHNSTON = 3.7486E+02
 SUZUKI1 = 3.7684E+02
 SUZUKI2 = 3.7671E+02
 COUCHMAN1 = 3.7002E+02
 COUCHMAN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

.PAG. 12

TIEMPO DE REACCION (SEG)= 1.1010E+04
 TEMPERATURA DE REACCION (K)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 2.1520E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA= 7.4473E-01
 2HEMA= 3.9988E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MhA-MMA= 1.9102E-01
 MMA-2HEMA= 2.3599E-02
 2HEMA-2HEMA= 6.6447E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA= 2.6059E+02
 2HEMA= 1.5886E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA= 8.7946E-01
 MMA-2HEMA= 5.8505E-02
 2HEMA-2HEMA= 3.5200E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (C):
 FOX = 3.7445E+02
 BARTON = 3.7661E+02
 JOHNSTON = 3.7484E+02
 SUZUKI1 = 3.7683E+02
 SUZUKI2 = 3.7671E+02
 COUCHMAN1 = 3.7802E+02
 COUCHMAN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA GALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroximetil Metacrilato

PAG. 13

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 1.2011E+04
 TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 2.6239E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA= 6.9982E-01
 ZHEMA= 3.7790E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MMA-MMA= 2.3275E-01
 MMA-ZHEMA= 2.8925E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 8.1362E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA= 2.6359E+02
 ZHEMA= 1.6097E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA= 8.7919E-01
 MMA-ZHEMA= 5.8620E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.5461E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(K):
 FOX = 3.7443E+02
 BARTON = 3.7661E+02
 JOHNSTON = 3.7403E+02
 SUZUKI1 = 3.7682E+02
 SUZUKI2 = 3.7671E+02
 COUCHMAN1 = 3.7802E+02
 COUCHMAN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

C. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG: 14

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 1.3012E+04
 TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 3.1691E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA= 6.4785E-01
 ZHEMA= 3.5240E-02
 DEL INICIADOR= 2.0006E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MMA-MMA= 2.8101E-01
 MMA-ZHEMA= 3.4907E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 9.8831E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA= 2.6722E+02
 ZHEMA= 1.6300E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA= 8.7886E-01
 MMA-ZHEMA= 5.8785E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.5664E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(K):
 FOX = 3.7440E+02
 BARTON = 3.7660E+02
 JOHNSON = 3.7491E+02
 SUZUKI1 = 3.7682E+02
 SUZUKI2 = 3.7670E+02
 COUCHMAN1 = 3.7802E+02
 COUCHMAN2 = 3.7769E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

3C. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 15

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 1.4013E+04
 TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 3.8065E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA= 5.8710E-01
 ZHEMA= 3.2251E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MMA-MMA= 3.3738E-01
 MMA-ZHEMA= 4.2073E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 1.1939E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA= 2.7034E+02
 ZHEMA= 1.6497E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA= 8.7844E-01
 MMA-ZHEMA= 5.8985E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.5927E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(T):
 FOX = 3.7437E+02
 BAI-FOX = 3.3560E+02
 JONASTON = 3.7470E+02
 SUZUKI = 3.7680E+02
 SUZUKI2 = 3.7670E+02
 CUL-AMANI = 3.7802E+02
 CULCIBAND = 3.7768E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

C. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 16

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 1.5014E+04

TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.3317E+02

% DE CONVERSION GLOBAL= 4.5667E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):

MMA= 5.1466E-01

HEMA= 2.8670E-02

DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):

MMA-MMA= 4.0452E-01

MMA-HEMA= 5.0707E-02

HEMA-HEMA= 1.4490E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 2.7343E+02

HEMA= 1.6695E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA= 8.7786E-01

MMA-HEMA= 5.9254E-02

HEMA-HEMA= 3.6282E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(T):

PDA = 3.7423E+02

METHA = 3.7659E+02

JURBE-110 = 3.7473E+02

SUZUKI-1 = 3.7477E+02

SUZUKI-2 = 3.7509E+02

COUCHMAN-1 = 3.7402E+02

COUCHMAN-2 = 3.7760E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

1/02/91 Metil Metacrilato-2-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 17

TIEMPO DE REACCION(SEG) = 1.601E+04

TEMPERATURA DE REACCION(°) = 3.031E+02

% DE CONVERSION GLOBAL = 5.508E+01

CONCENTRACIONES(MOL/LIT):

MMA = 4.2495E-01

HEMA = 2.4202E-02

DEL INICIADOR = 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LIT):

MMA-MMA = 4.0751E-01

MMA-HEMA = 6.1573E-02

HEMA-HEMA = 1.7732E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA = 2.7459E+02

HEMA = 1.6900E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA = 0.7703E-01

MMA-HEMA = 0.9645E-02

HEMA-HEMA = 3.6067E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(°):

FOY = 3.7425E+02

EAYEN = 3.7650E+02

CONVERSION = 3.7718E+02

SUZULI = 3.7676E+02

SUZULI = 3.7668E+02

SQUINANI = 3.7802E+02

SQUINANI = 3.7768E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/03/91

Metil Metacrilato - 3-Hidroxietil Metacrilato

PAG. 18

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 1.7016E+04
 TEMPERATURA DE REACCION(C)= 5.3317E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 6.7797E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA= 3.0394E-01
 ZHEMA= 1.8090E-02
 DEL INICIADOR= 2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MMA-MMA= 5.9908E-01
 MMA-ZHEMA= 7.6654E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 2.2378E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA= 2.8085E+02
 ZHEMA= 1.7133E+01

FRACCION DE ENLACE EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA= 9.7558E-01
 MMA-ZHEMA= 6.0324E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.7757E-03

TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA(T):
 FOX = 3.7409E+02
 BASTON = 3.7656E+02
 JOHNSON = 3.7453E+02
 SUZUKI1 = 3.7670E+02
 SUZUKI2 = 3.7666E+02
 LOUCI-GRM1 = 3.7802E+02
 COUCHA-GRM1 = 3.7773E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

SC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

1/05/91

Metil Metacrilato - 2-Hidroxetil Metacrilato

PAG. 19

TIEMPO DE REACCION(S)= 1.0017E+04

TEMPERATURA DE REACCION(C)= 5.0000E+02

% DE CONVERSION GLOBAL= 9.4069E-01

CONCENTRACIONES (MOL/L):

MMA= 5.1023E-02

HEMA= 1.4050E-02

DEL INICIO(S)= 2.0000E-02

CONCENTRACION DE DIADIS (MOL/L):

MMA-MMA= 8.2791E-04

MMA-HEMA= 1.1227E-04

HEMA-HEMA= 1.5105E-05

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 5.0035E+02

HEMA= 1.7501E+01

FRACCION DE DIADIS EN LA SECUENCIA DE DIADIS:

MMA-MMA= 8.8501E-03

MMA-HEMA= 8.3425E-05

HEMA-HEMA= 4.2011E-06

TEMPERATURA DE TRANSICION (TEMPERATURA)

POX= 5.7050E+02

SUPTON= 5.7693E+02

SUZURON= 5.7514E+02

SUZURON= 5.7610E+02

SUZURON= 5.7658E+02

SUZURON= 5.7693E+02

SUZURON= 5.7740E+02

PESO MOLECULAR NUMERAL INSTANTANEO
1.0342E+02

PESO MOLECULAR NUMERAL ACUMULADO
4.0478E+05

VI.4 LISTADO DE VARIABLES

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE TESIS	SIGNIFICADO	UNIDADES
A0	(A)o	Concentración inicial del monómero uno	mol/lt
A	(A)	Concentración monómero uno	mol/lt
ACPMNI	PMac	Peso molecular numeral acumulado	g/gmol
AG	(AG)	Concentración del agente de transferencia	mol/lt
AGO	(AG)o	Concentración inicial del agente de transferencia	mol/lt
A(I,J)	(i,j)	Número de enlaces rotables	
A1\$		Abreviatura monómero uno	
A2\$		Abreviatura monómero dos	
B0	(B)o	Concentración inicial monómero dos	mol/lt
B	(B)	Concentración monómero dos	mol/lt
C	C	Probabilidad de crecimiento por adición	
CAF	(A)f	Concentración final monómero uno	mol/lt
CIN	(I)	Concentración del iniciador	mol/lt
CIO	(I)o	Concentración inicial del iniciador	mol/lt

CK11	kpAA	Constantes de propagación de los monómeros uno y dos resp.	1/mol.seg
CK22	kpBB		
CKDI	kdI	Constante de disociación del iniciador	1/seg
CKT	kt	Constante de terminación global	1/mol.seg
CKTC	ktc	Constante de term. por combinación	1/mol.seg
CKTC11	ktcAA	Constantes de terminación por combinación entre monómeros	1/mol.seg
CKTC22	ktcBB		
CKTD	ktd	Constante de terminación por desproporción global	1/mol.seg
CKTD11	ktdAA	Constantes de terminación por desproporción entre monómeros	1/mol.seg
CKTD22	ktdBB		
CKTR11	ktrAA	Constantes de transferencia entre monómeros.	1/mol.seg
CKTR12	ktrAB		
CKTR21	ktrBA		
CKTR22	ktrBB		
CKTRAG1	ktrAG-A	Constantes de transferencia entre agente y monómeros	1/mol.seg
CKTRAG2	ktrAG-B		
CKTRI1	ktrI-A	Constantes de transferencia entre iniciador y monómeros	1/mol.seg
CKTRI2	ktrI-B		
CKTRS1	ktrS-A	Constantes de transferencia entre solvente y monómeros	1/mol.seg
CKTRS2	ktrS-B		
CM1R		Concentración de radicales de monómero uno y dos	mol/lt
CM2R			

CONFM1		Conversión final monó- mero uno	
CONV		Conversión global	
CP	Cp	Capacidad calórica del sistema	cal/gmol K
CP1	Cp1i	Capacidad calórica del monómero uno	cal/gmol K
CP2	Cp2j	Capacidad calórica del monómero dos	cal/gmol K
CPC		Capacidad calórica del medio controlante de temperatura	cal/gmol K
CPTG1		Capacidad calórica del monómero uno a la Tg	cal/gmol K
CPTG2		Capacidad calórica del monómero dos a la Tg	cal/gmol K
CX		Conversión global	
D		Numerador de la expresi- ón del cálculo de la Tg del modelo de conti- nuidad calórica de Couch- man.	
D(1,1)	CD(A,A)		
D(1,2)	CD(A,B)		
D(2,1)	CD(B,A)	Concentración de diadas	mol/lt
D(2,2)	CD(B,B)		
DA			
DB		VARIABLES DE SIMPLIFI- CACIÓN DE CÁLCULOS	
DC			
DAG	(AG)	Cambio de la concentración del agente con respecto al tiempo	

DERY1	$-d(A)/dt$	Cambio de la concentración del monómero uno con respecto al tiempo	
DERY2	$-d(B)/dt$	Cambio de la concentración del monómero dos con respecto al tiempo	
DERY3	$-d(T)/dt$	Cambio de la temperatura con respecto al tiempo	
DERY4	$-d(Tc)/dt$	Cambio de la temperatura del medio controlante con respecto al tiempo	
DIF(1)		Diferencia del Cp del monómero uno a la T de reacción con respecto a la Tg	cal/mol K
DIF(2)		Diferencia del Cp del monómero dos a la T de reacción con respecto a la Tg	cal/mol K
DF(1,2)	$Cp(i,j)$	Diferencia global de la capacidad calórica entre los monómeros con respecto a la Tg	cal/mol K
DTEMPO		tiempo	seg
DP	DPi	Grado de polimerización	
DS		Cambio de la concentración del solvente con respecto al tiempo	
E		Denominador de la expresión de cálculo de la Tg del modelo de continuidad calórica de Couchman	
E(I,J)	$n'(i,j)$	Fracción de enlaces rotables	

F1	f_i	Fracción del monómero uno en la alimentación
F2	f_j	Fracción del monómero dos en la alimentación
F11	F1	Fracción del monómero uno en el copolímero
F22	F2	Fracción del monómero dos en el copolímero
FD(1,1)	$f(A,A)$ $f(i,i)$	
FD(1,2)	$f(A,B)$ $f(i,j)$	Fracción de diadas
FD(2,1)	$f(B,A)$ $f(j,i)$	
FD(2,2)	$f(B,B)$ $f(j,j)$	
FI		Eficiencia del iniciador
FP1	WA	Fracción peso monómero uno
FP2	WB	Fracción peso monómero dos
F \S		Fecha
G		Numerador de la ecuación de cálculo de la Tg de la distribución de secuencias de Couchman
G(1), G(2)		Conversión global
G(4), G(5)		Longitud promedio de secuencias del monómero uno y dos

H		Intervalo de integración	
HR1, HR2		Entalpías de reacción de los monómeros	kcal/mol
K		Denominador de la ecuación de la Tg de la distribución de secuencias de Couchman	
MO		Peso molecular de la mezcla inicial	g/gmol
MO1, MO2		Peso molecular de monómero uno y dos	g/gmol
M1\$, M2\$		Nombre de los monómeros	
NR	R	Número de corrida	
P(1,1)	P(A,A)		
P(1,2)	P(A,B)		
P(2,1)	P(B,A)	Probabilidad de formación de diadas	
P(2,2)	P(B,B)		
PMNI	PMi	Peso molecular numerial instantáneo	g/gmol
PHI(J)		Variable del Runge-Kutta	
Q	q	Calor desprendido en la reacción	cal/gmol
RA, RB	rA, rB	Reactividades de monómeros	

RIN	Ri	Velocidad de iniciación	mol/lt.seg
RP	Rp	Velocidad de propagación	mol/lt.seg
RTRAG	Rtr(AG)	Velocidad de transferencia del agente	mol/lt.seg
RtrI	Rtr(I)	Velocidad de transferencia al iniciador	mol/lt.seg
RTRMON	RtrM	Velocidad de transferencia a monómero	mol/lt.seg
RTRS	RtrS	Velocidad de transferencia a solvente	mol/lt.seg
RT	Rt	Velocidad de terminación	mol/lt.seg
RTTOT	Rtotal	Suma de vel. de terminación y transferencia	mol/lt.seg
S	(S)	Concentración del solvente	mol/lt
SE		Denominador de la expresión de cálculo de la fracción de enlaces rotables	
SAVEY(J)		Variable del Runge-Kutta	
SO	(S)o	Concentración inicial del solvente	mol/lt
TG(1)	Tg(A,A)	Temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros	K
TG(2)	Tg(B,B)		
TG(AB)	Tg(i,j)	Temperatura de transición vítrea del copolímero alternado	K

TGB		Temperatura de transición vítrea según Barton	K
TGC1		Temperatura de transición vítrea por el modelo de continuidad de Couchman	K
TGC2		Temperatura de transición vítrea por el modelo de distribución de secuencias de Couchman	K
TGF		Temperatura de transición vítrea de Fox	K
TGJ		Temperatura de transición vítrea de Johnston	K
T0		Temperatura inicial	K
TGZ1		Temperatura de transición vítrea de Suzuki considerando número de corrida	K
TGZ2		Temperatura de transición vítrea de Suzuki considerando distribución de sec.	K
W1A, W1B		Longitud de cadena del monómero uno y dos	
X		Tiempo	seg
Y(1)	(A)	Concentración del monómero uno	mol/lit
Y(2)	(B)	Concentración del monómero dos	mol/lit

Y(3)	T	Temperatura de reacción	K
Y(4)	Tc	Temperatura del medio controlante.	K

CAPITULO VII

CALCULO DE VARIABLES

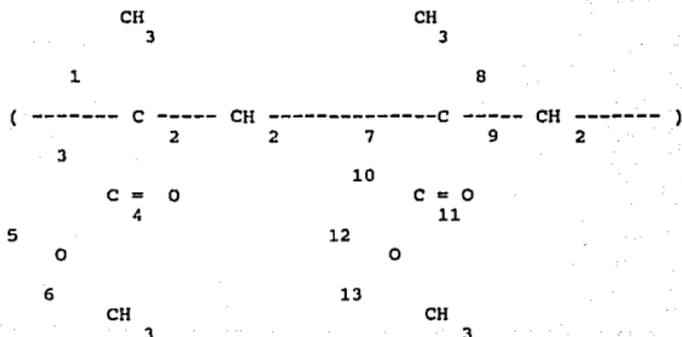
Antes de iniciar el análisis de los resultados, explicaremos a través de una secuencia de cálculos, el método que se utilizó para encontrar las variables utilizadas en el programa, mismas que se mantendrán constantes a lo largo de todas las corridas.

VII.1. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DEL NUMERO DE ENLACES ROTABLES EN LOS MONOMEROS.

Para definir los valores de (), que es el número de enlaces rotables en el elemento estructural, es necesario considerar solamente las diadas. Por lo cuál solo es necesario tener la estructura molecular de los monómeros.

Ejemplo:

(METIL METACRILATO - METIL METACRILATO)



Considerando las estructuras químicas anteriores, podemos resumir que los enlaces rotables entre las 3 diferentes secuencias de diadas son:

TIPO DE DIADA	NUMERO DE ENLACES ROTABLES
(MMA - MMA)	13
(MMA - 2-HEMA)	14
(2-HEMA - 2-HEMA)	15

Las estructuras condensadas de ambos monómeros que se tomaron como base para el cálculo del número de enlaces rotables fueron las siguientes:

MONOMERO	ESTRUCTURA CONDENSADA
MMA	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_3$
2-HEMA	$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$

VII.2. CALCULOS REALIZADOS PARA LA OBTENCION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DEL POLIMERO ALTERNADO.

VII.2.1. INTRODUCCION.

El procedimiento a seguir para el cálculo de la temperatura de transición vítrea del polímero alternado es considerando el modelo de Barton J.M.

La explicación del procedimiento se realizará por etapas, realizando en cada una de ellas los cálculos numéricos necesarios.

VII.2.1.2. SEGUIMIENTO DE CALCULOS.

1.- Se considerarán para la regresión lineal, 4 puntos obtenidos por medio del programa, los cuales fueron tomados al azar. La diferencia básica de estos puntos consiste en el valor de la fracción molar inicial que tiene cada monómero, dependiendo de este valor, el programa calculó para cada punto la fracción molar de las diferentes secuencias de diadas, considerando relaciones vistas en capítulos anteriores, además se tenía la información de la temperatura de transición vítrea experimental hallada para esas composiciones, mismas que fueron obtenidas por el Q. Jorge Sierra G. ().

A partir de estos dos datos, y siguiendo la metodología que a continuación se menciona, se puede hallar nuestro parámetro térmico.

Los 4 puntos que sirvieron para nuestro cálculo fueron los siguientes:

	(MMA)	(2HEMA)		
	75	25		
F(A-A)	F(A-B)	F(B-A)	F(B-B)	
0.246	0.3175	0.3175	0.119	

	(MMA)	(2HEMA)		
	33	67		
F(A-A)	F(A-B)	F(B-A)	F(B-B)	
0.0238	0.2262	0.2262	0.5238	

	(MMA)	(2HEMA)		
	95	05		
F(A-A)	F(A-B)	F(B-A)	F(B-B)	
0.7834	0.1066	0.1066	0.0034	

	(MMA)	(2HEMA)		
	80	20		
F(A-A)	F(A-B)	F(B-A)	F(B-B)	
0.3137	0.3005	0.3005	0.0852	

Donde:

- (MMA) = Fracc. Molar en la alimentación.
 (2HEMA) = Fracc. Molar en la alimentación.
 F(A-A) = Fracc. Molar de diadas formadas entre los monómeros (MMA-MMA).
 F(A-B) = Fracc. Molar de diadas formadas entre los monómeros (MMA-2HEMA).
 F(B-A) = Fracc. Molar de diadas formadas entre los monómeros (2HEMA-MMA).
 F(B-B) = Fracc. Molar de diadas formadas entre los monómeros (2HEMA- 2HEMA).

Las temperaturas experimentales de transición vítreas halladas en el laboratorio son las siguientes.

(MMA)	(2HEMA)	TG Exp.
75	25	324.0 °K
33	67	307.0 °K
95	05	335.0 °K
80	20	327.5 °K

Relaciones de Barton utilizadas para el cálculo de la temperatura de transición.

$$n'_{ij} = \frac{f_{ij}}{f_{ij} + f_{ji}}$$

f_{ij} = Fracción mol de las secuencias de diadas.
 i_j = Número de enlaces rotables.
 n'_{ij} = Fracción de enlaces rotables.

$$T_g - \frac{n'_{AA}}{AA} T_{AA} - \frac{n'_{BB}}{BB} T_{BB} = \left(\frac{n'_{AB}}{AB} + \frac{n'_{BA}}{BA} \right) T_{AB}$$

T_g = Temperatura de transición experimental.
 T_{ij} = Temperatura de transición de los homopolímeros.

Trabajamos con el punto (1).

Hallamos el valor del denominador de la expresión ().

Sabemos que:

$$\left(\frac{n_{ij}}{ij} \right) = \left(\frac{n_{AA}}{AA} \right) + \left(\frac{n_{AB}}{AB} \right) + \left(\frac{n_{BA}}{BA} \right) + \left(\frac{n_{BB}}{BB} \right)$$

Por lo tanto, para el punto 1 quedaría:

$$\begin{aligned} \sum_{ij} (n_{ij}) &= (0.246)(13) + 2((0.3175)(14)) + (0.119)(15) \\ &= 13.873 \end{aligned}$$

Hallamos la fracción de enlaces rotables para cada secuencia de diadas.

$$n'_{AA} = \frac{(0.246)(13)}{13.873} = 0.2305$$

$$n'_{AB} = \frac{(0.3175)(14)}{13.873} = 0.3204$$

El valor de $n'_{AB} = n'_{BA}$.

$$n'_{BA} = 0.3204$$

$$n'_{BB} = \frac{(0.119)(15)}{13.873} = 0.1287$$

Sustituimos los valores hallados en la segunda ecuación propuesta por Barton para encontrar la temperatura.

$$324.0 - (0.2305)(378.0) - (0.1287)(330) = (0.6408)TAB$$

$$194.4 = 0.6408 TAB$$

Para el punto (2), tenemos:

$$\begin{aligned} \sum_{ij} (n_{ij} \cdot i_j) &= (0.0238)(13) + 2((0.2262)(14)) + (0.5238)(15) \\ &= 14.5 \end{aligned}$$

Hallamos las fracciones de enlaces rotables

$$n'_{AA} = \frac{(0.0238)(13)}{14.5} = 0.0213$$

$$n'_{AB} = \frac{(0.2262)(14)}{14.5} = 0.2184$$

$$n'_{BA} = 0.2184$$

$$n'_{BB} = \frac{(0.5238)(15)}{14.5} = 0.5419$$

Quedando la ecuación para el cálculo de la temperatura de la siguiente manera:

$$307 - (0.0213)(378) - (0.5419)(330) = 2(0.2184)TAB$$

$$120.1216 = 0.4368 TAB$$

Para el punto (3), encontramos los siguientes valores:

$$\begin{aligned} (n_{ij} \quad) &= (0.7834)(13) + 2((0.1066)(14)) + (0.0034)(15) \\ ij \quad ij \quad ij \\ &= 13.22 \end{aligned}$$

Hallamos la fracción de enlaces rotables de cada secuencia de diadas:

$$n'_{AA} = \frac{(0.7834)(13)}{13.22} = 0.7704$$

$$n'_{BA} = \frac{(0.1066)(14)}{13.22} = 0.1129$$

$$n'_{AB} = n'_{BA} = 0.1129$$

$$n'_{BB} = \frac{(0.0034)(15)}{13.22} = 0.0039$$

La ecuación de cálculo para la temperatura quedaría por lo tanto:

$$\begin{aligned} 335 - (0.7704)(378) - (0.0039)(330) &= (2(0.1129)) \text{ TAB} \\ 42.5018 &= 0.2258 \text{ TAB} \end{aligned}$$

Para el punto (4), hallamos los siguientes valores:

$$\begin{aligned} (n_{ij}) &= (0.3137)(13) + 2((0.3005)(14)) + (0.0852)(15) \\ &= 13.7701 \end{aligned}$$

Hallamos la fracción de enlaces rotables para cada secuencia de diadas.

$$n'AA = \frac{(0.3137)(13)}{13.7701} = 0.2962$$

$$n'BA = \frac{(0.3005)(14)}{13.7701} = 0.3055$$

$$n'AB = n'BA = 0.3055$$

$$n'BB = \frac{(0.0852)(15)}{13.7701} = 0.0928$$

Quedando la ecuación de cálculo para la temperatura, de la siguiente manera:

$$327.5 - (0.2962)(378) - (0.0928)(330) = (2(0.3055))TAB$$

$$184.9124 = 0.6110 TAB$$

Resumiendo las 4 ecuaciones de temperatura halladas, son las siguientes:

$$\text{Punto (1). } 194.4 = 0.6408 \text{ TAB}$$

$$\text{Punto (2). } 120.1 = 0.4368 \text{ TAB}$$

$$\text{Punto (3). } 42.50 = 0.2258 \text{ TAB}$$

$$\text{Punto (4). } 184.9 = 0.6110 \text{ TAB}$$

Si los puntos hallados siguen lo postulado por Barton, tendrán que caer en una recta, con ordenada en el origen de cero, y pendiente igual a TAB (Temperatura de transición vítrea del polímero alternado).

La forma que adquirieron las ecuaciones calculadas es la siguiente:

$$y = mx + b$$

Pero como $b = 0$

$$y = mx$$

Realizamos la tabulación.

	X	Y
Punto (1)	0.6408	194.4
Punto (2)	0.4368	120.1216
Punto (3)	0.2258	42.5018
Punto (4)	0.6110	184.9124

Realizando una regresión lineal, los datos anteriores producen los siguientes valores:

$$m = 367.5878 = TAB$$

$$\text{fac. correl.} = 0.9999$$

Resumiendo, las temperaturas de transición vítrea a manejar son las siguientes:

TG (MMA)	TG(2-HEMA)	TG(MEDIA)	TG(POL.ALTER)
378.0 °K	330.0 °K	354.0 °K	367.58 °K

CAPITULO VIII.

ANALISIS DE RESULTADOS.

Se muestran y analizan los resultados obtenidos de la temperatura de transición vítrea (T_g), por medio de la simulación. Se realizó la predicción de la T_g utilizando 7 modelos termocinéticos, mismos que se explicaron con anterioridad.

El criterio utilizado para la determinación del modelo que más se aproxima a lo reportado experimentalmente, fue por medio del porcentaje de desviación que manifiestan los modelos con respecto a los datos obtenidos en el laboratorio. ()

Hasta 1990, el sistema propuesto para estudio no se encontraba profundamente analizado, encontrándose sólo algunos datos aislados en la literatura.

Con el fin de proporcionar información adicional del sistema, se dieron a conocer otros resultados en donde se tomaron como variables sujetas a estudio aspectos de microestructura del copolímero.

Se siguieron considerando las condiciones que se manejaron a nivel experimental. Las concentraciones manejadas en la simulación fueron las mismas con las que se trabajó experimentalmente, ocurriendo lo mismo con la presión, temperatura y concentración del iniciador.

En la tabla 1 y 2 se presenta la variación de la T_g con respecto al cambio en la concentración del iniciador al comienzo del proceso polimérico.

En la tabla 3 se muestra la variación de la T_g con respecto al cambio en la concentración inicial de los monómeros.

En la tabla 4 se presenta la tendencia de la T_g con respecto a la variación de la temperatura del medio de reacción.

Para la obtención de las gráficas que forman la primera sección del análisis se utilizó el siguiente método:

1.- Se dan a conocer los resultados para los modelos propuestos, los cuales presentan las desviaciones con respecto a los datos experimentales.

2.- Se propondrán conclusiones válidas para los modelos, llegando a mencionar el modelo que prediga mejor la temperatura de transición vítrea del sistema bajo las condiciones establecidas.

En las tablas 5,6,7,8 y 9 se muestran los resultados obtenidos de la variación de la Tg con respecto a la concentración de diadas de Metil-Metacrilato (MMA-MMA), variando la concentración inicial de los monómeros.

En las tablas 10,11,12,13 y 14 se da a conocer los resultados de la relación entre la Tg y la fracción de enlaces del MMA-MMA.

En las tablas 15 y 16 se muestra los resultados entre la relación del peso molecular instantáneo y acumulado con respecto a la concentración del iniciador, también la existente entre la Tg y la concentración del iniciador, por último se establece la relación entre los pesos moleculares y la temperatura de transición vítrea.

Las tablas 17 y 18 presentan los resultados de la relación entre la Tg y la concentración de diadas (2HEMA-2HEMA).

Las tablas 20,21,22,23 y 24 analizan los resultados encontrados entre la Tg y la fracción de diadas (2HEMA-2HEMA).

En las tablas 25 y 26 se muestran los resultados entre la Tg y el tiempo de reacción.

Posteriormente se hacen comentarios apoyados en fundamentos teóricos acerca del comportamiento de la Tg con relación a las variables tratadas.

VIII.1. IDENTIFICACION DE MODELOS.

Es importante mencionar a continuación las diferencias existentes entre los dos modelos propuestos por Couchman P.R. y los dos propuestos por Hidematsu Suzuki, mismos que fueron diferenciados por los subíndices 1 y 2.

VIII.1.1. MODELO DE SUZUKI1.

No considera aspectos de microestructura, solamente se basa en la introducción de un parámetro nuevo llamado NUMERO DE CORRIDA, en la fracción monomérica en la alimentación y en las propiedades térmicas de los homopolímeros.

Su algoritmo es:

$$TGZ1 = F1 * TG(1) + TG(2) * F2 + (NR/100) * (TGAB - ((TG(1) + TG(2))/2)).$$

VIII.1.2. MODELO DE SUZUKI2.

Considera aspectos de microestructura (Fracción de diadas de las unidades monoméricas), además considera nuevamente las propiedades térmicas de los homopolímeros.

Su algoritmo es:

$$TGZ2 = FD(1,1) * TG(1) + FD(2,2) * TG(2) + 2 * FD(1,2) * TGAB.$$

VIII.1.3. MODELO DE COUCHMAN1.

Hace la predicción de la temperatura de transición vítrea considerando propiedades puramente termodinámicas, como lo es el CP de los monómeros, además considera las Tg's de los homopolímeros.

Su algoritmo es :

$$TGC1 = \text{EXP} \frac{(Y(I) * \text{DIF}(I) * \text{LOG}(TG(I)))}{Y(I) * \text{DIF}(I)}$$

VIII.1.4. MODELO DE COUCHMAN2.

Fundamenta su predicción en propiedades de microestructura (fracción de diadas de las unidades monoméricas), al igual que las propiedades termodinámicas y en las propiedades térmicas de los homopolímeros.

Su algoritmo es :

$$G = \text{FD}(1,1) * \text{DIF}(I) * \text{LOG}(TG(I)) + \text{FD}(1,2) * \text{DF}(1,2) * \text{LOG}(TGAB) \\ + \text{FD}(2,2) * \text{DIF}(2) * \text{LOG}((TG(2)))$$

$$K = \text{FD}(1,1) * \text{DIF}(I) + \text{FD}(1,2) * \text{DF}(1,2) + \text{FD}(2,2) * \text{DIF}(2)$$

$$TGC2 = \text{EXP}(G/K)$$

VIII.1. VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DEL INICIADOR.

TABLA # 1

Variables Fijas: Temperatura, concentración inicial de los monómeros.

(MMA) = 0.8
(HEMA) = 0.2
T = 70 °C

CONC. DEL INIC. % Peso	TG EXP. °K	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
0.1	332.25	362.88	371.126
0.2	335.15	339.35	366.570
0.3	360.15	339.32	366.570

CONC. DEL INIC. % Peso	TG EXP. °K	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K
0.1	332.25	364.27	371.08
0.2	335.15	340.63	347.45
0.3	360.15	340.63	347.60

CONC. DEL INIC. % Peso	TG EXP. °K	TG SUZUKI2. °K	TG COUCHMAN1. °K
0.1	332.25	371.56	378.62
0.2	335.15	367.27	384.62
0.3	360.15	367.27	384.66

CONC. DEL INIC. % Peso	TG. EXP. °K	TG COUCHMAN2. °K
0.1	332.25	376.766
0.2	335.15	376.49
0.3	360.15	376.49

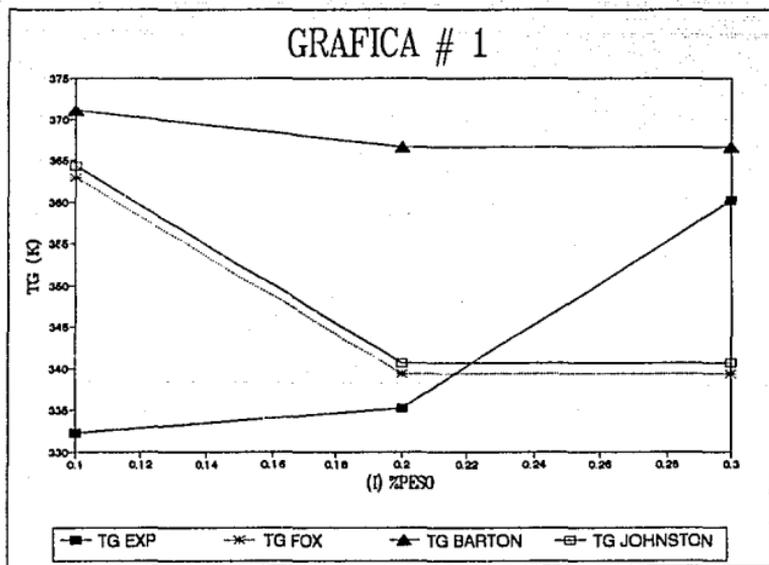
ECUACIONES GRAFICA # 1

La tabla #1 representa la variación de la temperatura de transición vítrea con respecto a la concentración del iniciador observando el siguiente comportamiento para cada uno de los modelos propuestos:

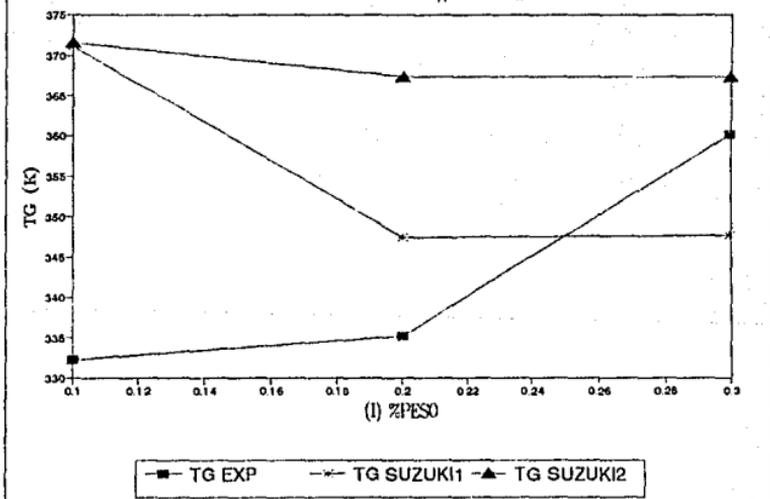
a) MMA= 0.8, 2HEMA= 0.2

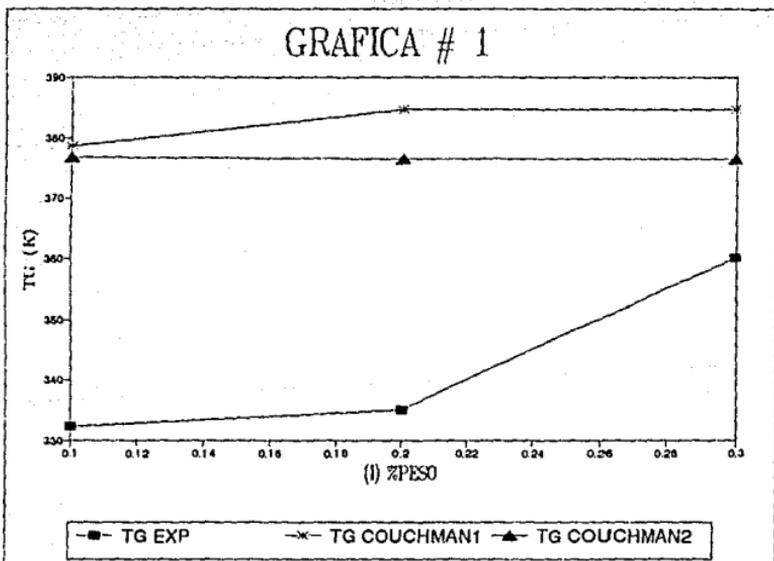
$$\begin{aligned}
 Tg_{Sierra} &= 316.77e^{(0.40316*I)} \\
 Tg_{Fox} &= 310.63*I^{-0.0649} \\
 Tg_{Barton} &= 360.65*I^{-0.01195} \\
 Tg_{Suzuki1} &= 318.55*I^{-0.064} \\
 Tg_{Suzuki2} &= 361.69*I^{-0.011} \\
 Tg_{Couchman1} &= 392.53 + 5.8 \ln(I) \\
 Tg_{Couchman2} &= 376.859 - 1.38 * I
 \end{aligned}$$

GRAFICA # 1

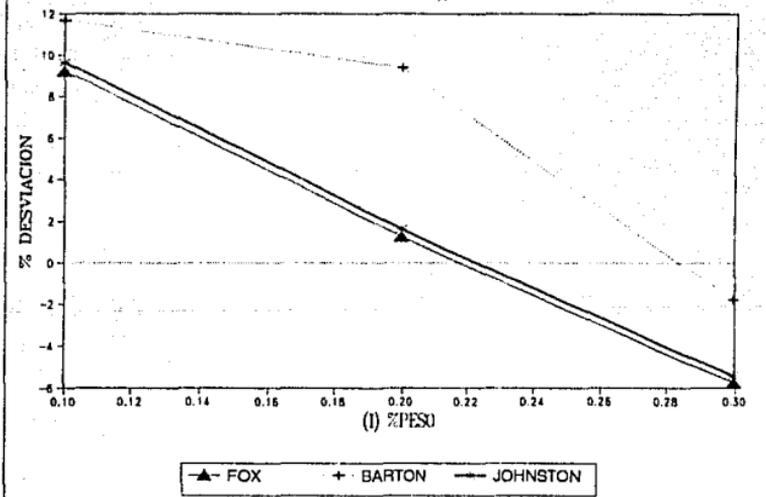


GRAFICA # 1

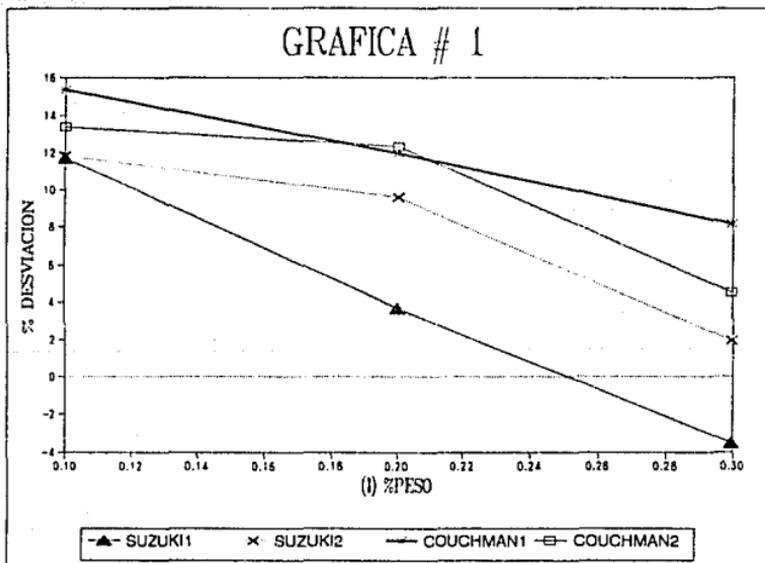




GRAFICA # 1



GRAFICA # 1



Al analizar los resultados obtenidos de la variación de la T_g con respecto a la concentración del iniciador, a una composición inicial de 0.8 de MMA y 0.2 de 2HEMA, y comparandolo con los resultados experimentales obtenidos se presentan las siguientes observaciones generales para los modelos propuestos.

- 1.- El modelo de Fox presenta desviaciones positivas hasta concentraciones de iniciador de $2 \text{ E-}03$, este comportamiento también se observa en los modelos de Johnston, Suzuki1.
- 2.- Para estos tres modelos en especial a concentraciones mayores de $2 \text{ E-}03$ la desviación se vuelve negativa.
- 3.- El mínimo porcentaje de desviación alcanzado al analizar estos tres modelos coincide con la concentración del iniciador equivalente a $2\text{E-}03$.
- 4.- A concentraciones bajas de iniciador ($<2\text{E-}03$), los modelos que más se ajustaron a lo reportado fué el de Fox y Johnston, los que manifiestan un porcentaje de relación muy semejante.
- 5.- Los modelos que presentan una mayor discrepancia considerando concentraciones bajas de iniciador son los de Couchman, mismos que expresan únicamente propiedades termodinámicas.
- 6.- En el modelo de Barton sólo se observan desviaciones positivas concordando en esto con el modelo de Suzuki2.
- 7.- Se observa una gran analogía con respecto a ambos modelos en el comportamiento de la T_g .
- 6.- En ambos modelos el porcentaje de desviación decrece en proporción directa con el aumento de la concentración del iniciador.
- 8.- En el caso de Suzuki2 presenta una mejor aproximación en este rango que el modelo de Suzuki1. Por consecuencia la máxima desviación ocurre a concentraciones bajas de iniciador ($1 \text{ E-}3$).

- 9.- A concentraciones intermedias de iniciador (2E-03), los modelos más exactos vuelve a ser el modelo de Fox (1.5% de desviación) y el modelo de Johnston (2.5%). Los modelos de Couchman son los más inexactos (12% de desviación).
- 10.- A concentraciones elevadas de iniciador, aparte de la exactitud que presentan los modelos Barton y Suzuki¹², es importante resaltar el hecho de que modelos termodinámicos como los de Couchman tienden proporcionalmente a una mayor exactitud, en relación a los modelos cinéticos.
- 11.- Analizando los resultados obtenidos en relación a la concentración del iniciador, se advierte que manejando concentraciones bajas e intermedias de iniciador, los modelos cinéticos son los que presentan una mayor exactitud en relación a los termodinámicos. Conforme se va incrementando esta concentración de iniciador, los modelos de Couchman van tomando una mayor concordancia con respecto a lo reportado .

Se concluye que a concentraciones bajas e intermedias de iniciador, el aspecto de microestructura es la que gobierna el valor de la T_g , y a concentraciones altas de iniciador, el aspecto termodinámico es el controlador de la T_g . La explicación de este comportamiento es el siguiente:

A grandes concentraciones de iniciador, la velocidad de reacción se incrementa provocando que el sistema se aproxime a valores límite de T_g , donde el aspecto termodinámico tiene una influencia mayor que el cinético.

TABLA # 2.

Variables Fijas: Temperatura, concentración inicial de los monómeros.

(MMA) = 0.95
 (HEMA) = 0.05
 T = 70 °K

CONC. DEL INIC. % Peso	TG EXP. °K	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
5 E -04	324.15	374.48	376.62
1 E -03	333.15	374.47	376.61
1.5 E -03	334.64	374.49	376.61
2.0 E -03	332.65	374.46	376.61
2.5 E -03	322.65	374.46	376.60
3 E -03	332.15	374.47	376.61

CONC. DEL INIC. % Peso	TG EXP. °K	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K
5 E -04	324.15	374.87	376.84
1 E -03	333.15	374.86	376.83
1.5 E -03	334.65	374.88	376.84
2 E -03	332.65	374.86	376.83
2.5 E -03	322.65	374.85	376.83
3 E -03	332.15	374.80	376.84

CONC. DEL INIC. % Peso	TG EXP. °K	TG SUZUKI2. °K	TG COUCHMAN1. °K
5 E -04	324.15	376.718	378.11
1 E -03	333.15	376.715	378.11
1.5 E -03	334.65	376.718	378.11
2 E -03	332.65	376.715	378.11
2.5 E -03	322.65	376.708	378.15
3 E -03	332.15	376.717	378.16

TABLE # 2 (CONT.)

CONC. DEL INIC. % Peso	TG EXP. gK	TG. COUCHMAN2. gK
5 E -04	324.15	377.705
1 E -03	333.15	377.705
1.5 E -03	334.65	377.705
2 E -03	332.65	377.705
2.5 E -03	322.65	377.705
3 E -03	332.15	377.703

ECUACIONES TABLA # 2

b) MMA= 0.95, 2HEMA= 0.05

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Sierra} \end{array} = 340.7 + 1.66 \text{ LN}(I)$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Fox} \end{array} = 374.49 - 8.86 * I$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Barton} \end{array} = 376.62 - 5.94 * I$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Johnston} \end{array} = 374.889 - 21.09 * I$$

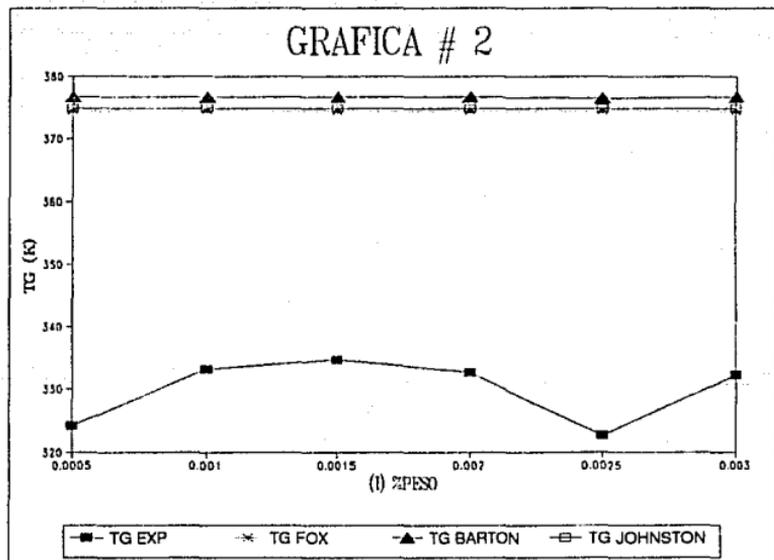
$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Suzuki1} \end{array} = 375.35 + 601.209 * I$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Suzuki2} \end{array} = 376.72 - 4 * I$$

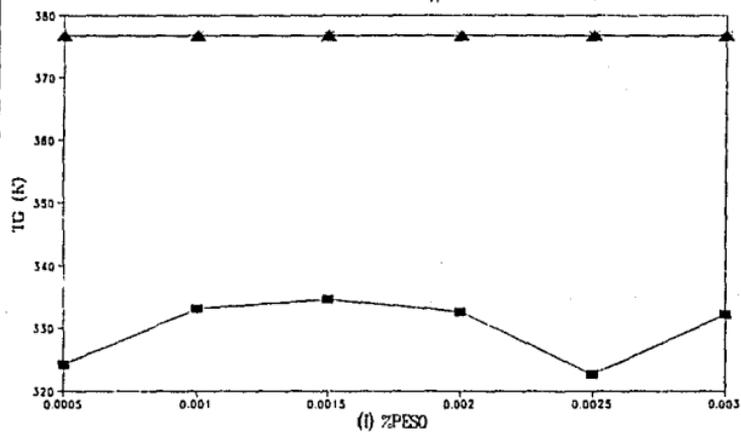
$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Couchman1} \end{array} = 378.11$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Couchman2} \end{array} = 377.705 - 0.8 * I$$

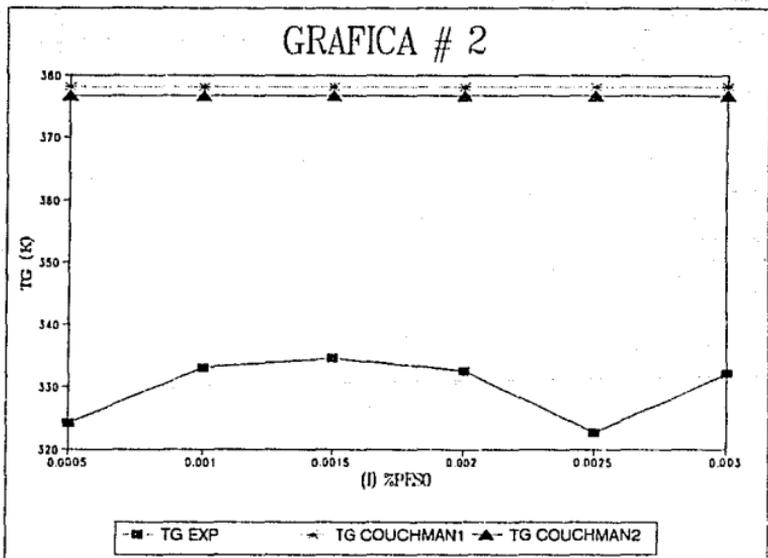
GRAFICA # 2



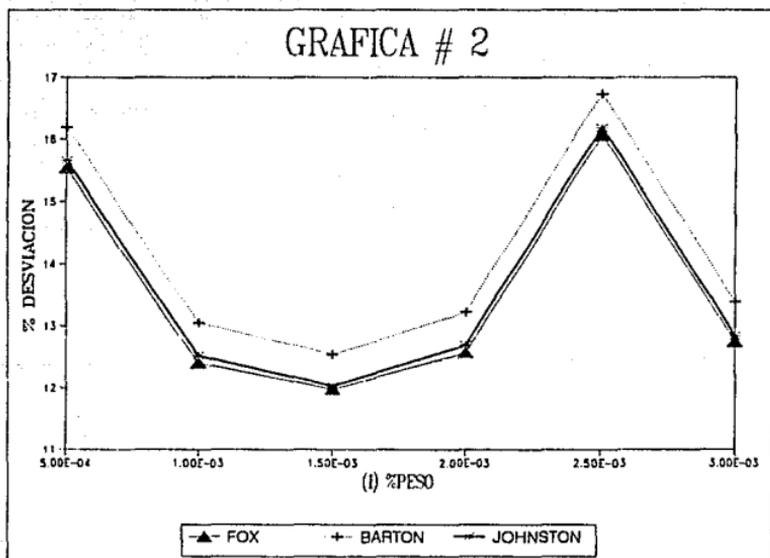
GRAFICA # 2



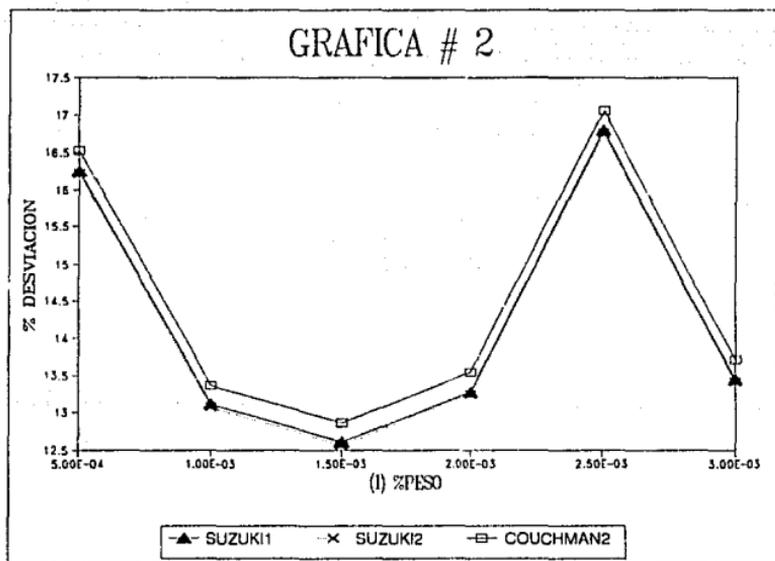
-■- TG EXP -*- TG SUZUKI1 -▲- TG SUZUKI2



GRAFICA # 2



GRAFICA # 2



La tabla 2 nos muestra las desviaciones de la T_g con respecto a la concentración del iniciador, pero variando las concentraciones en la alimentación. Podemos establecer que:

- 1.- Todos los modelos presentan comportamientos semejantes variando únicamente su porcentaje de desviación. Todos presentan desviaciones positivas.
- 2.- A bajas concentraciones de iniciador, los modelos cinéticos y termodinámicos presentan una desviación muy aproximada con respecto a lo experimental, sin embargo los modelos de Fox y Johnston manifiestan todavía una mejor aproximación con respecto a los demás. Sin embargo para nuestro sistema en especial, cuando se trabaja a concentraciones menores de $5 \times 10^{-4} M$, el porcentaje de desviación se vuelve a incrementar a valores considerables, por lo el mejor rango para trabajar a concentraciones bajas es de $5 \times 10^{-4} M$ a $1 \times 10^{-3} M$.
- 3.- A concentraciones intermedias de iniciador ($2 \times 10^{-3} M$), los modelos de Fox y Johnston siguen siendo los más exactos, contrastando con lo reportado por Couchman¹ y Couchman².
- 4.- A altas concentraciones de iniciador, los modelos cinéticos tienden a incrementar ligeramente esa desviación, contraponiéndose con los termodinámicos que proporcionalmente muestran una mejor aproximación.
- 5.- El modelo de Barton, a pesar, de manifestar el mismo comportamiento que los modelos anteriores se tomó por separado porque las desviaciones que presenta son mucho mayores que las mostradas por los modelos anteriores, por lo que no es recomendable bajo este rango de concentración del iniciador tomarlo en cuenta.
- 6.- El modelo de Suzuki¹ guarda una estrecha relación con lo manifestado por el modelo de Barton, sin embargo, su predicción acerca de la T_g , presenta desviaciones notorias.

- 7.- El modelo de Suzuki² expresa una mejoría en relación al porcentaje de desviación con respecto al modelo de Suzuki¹. Es menos exacto en general con respecto a los modelos de Fox, Barton y Johnston, a pesar de que su tendencia sea muy semejante.

A medida que el sistema polimérico tiende a composiciones semejantes a la del homopolímero, las diferencias en la predicción de la T_g por parte de todos los modelos se hacen insignificantes, hallándose un rango constante de desviación.

Esta tendencia se hace evidente también cuando la concentración del iniciador aumenta.

VIII.2. VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE LOS MONOMEROS EN LA ALIMENTACION.

TABLA # 3.

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentraci3n del iniciador

(I) = 1 E-03
T = 70 °K

MMA % mol	HEMA %mol	TG EXP. °K	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
99	1	378.15	377.68	377.8
95	5	--	374.47	376.6
80	20	332.25	357.01	369.8
60	40	--	350.80	362.1
51	49	--	344.48	356.6

MMA %mol	HEMA %mol	TG EXP. °K	TG JOHNSTON. °K	TG SUZUKI1. °K
99	1	378.15	377.72	377.9
95	5	--	374.86	376.8
80	20	332.25	358.60	366.4
60	40	--	352.57	361.3
51	49	--	346.16	353.9

MMA %MOL	HEMA %MOL	TG EXP. °K	TG SUZUKI2. °K	TG COUCHMAN1. °K
99	1	378.15	377.81	378.01
95	5	--	376.72	378.11
80	20	332.25	370.34	380.6
60	40	--	362.93	381.9
51	49	--	357.54	382.22

TABLE # 3 (CONT.)

MMA %MOL	HEMA %MOL	TG EXP. °K	TG COUCHMAN2. °K
99	1	378.15	377.95
95	5	--	377.71
80	20	332.25	376.49
60	40	--	375.89
51	49	--	375.86

ECUACIONES GRAFICA # 3

Variación de la Tg con respecto a la concentración inicial de los monómeros:

a) (I) = 1 E-03, T = 70 C

$$Tg_{Sierra} = 329.684 e^{(0.0014 * A)}$$

$$Tg_{Fox} = 312.39 e^{(0.0019 * A)}$$

$$Tg_{Barton} = 335.28 + 0.433 * A$$

$$Tg_{Johnston} = 315.77 e^{(0.0018 * A)}$$

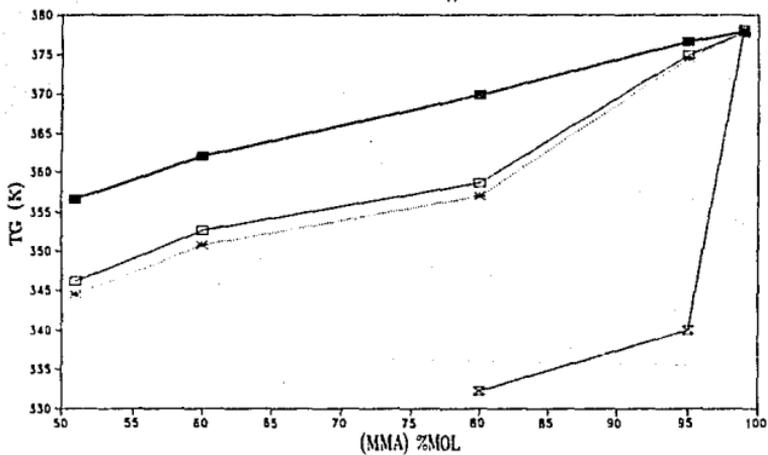
$$Tg_{Suzuki1} = 382.2 e^{(0.0013 * A)}$$

$$Tg_{Suzuki2} = 337.18 + 0.4141 * A$$

$$Tg_{Couchman1} = 387.406 e^{(-2.5E-04 * A)}$$

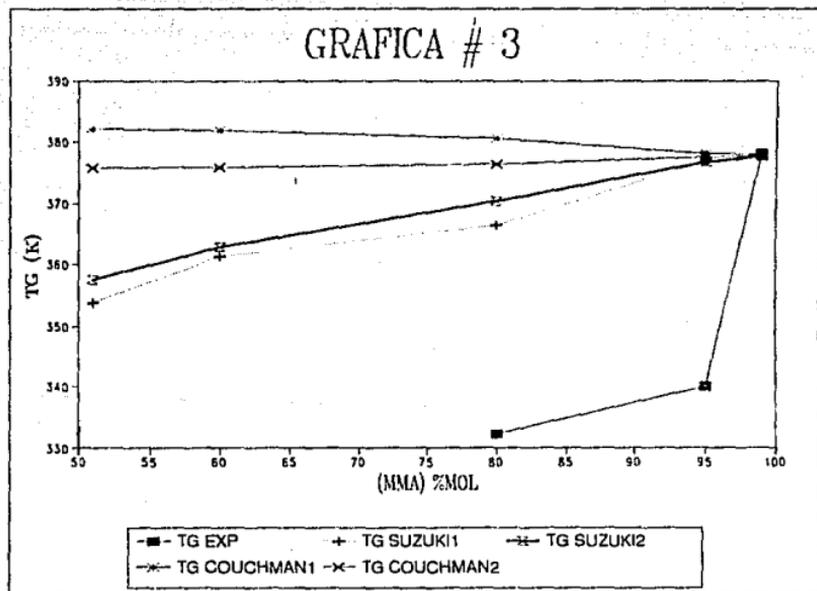
$$Tg_{Couchman2} = 373.31 e^{(0.0012 * A)}$$

GRAFICA # 3

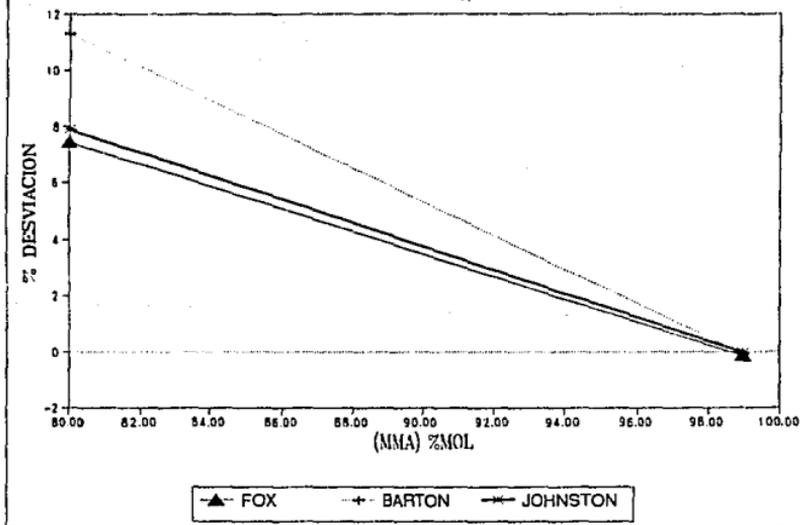


--x-- TG EXP ····x···· TG FOX —■— TG BARTON —□— TG JOHNSTON

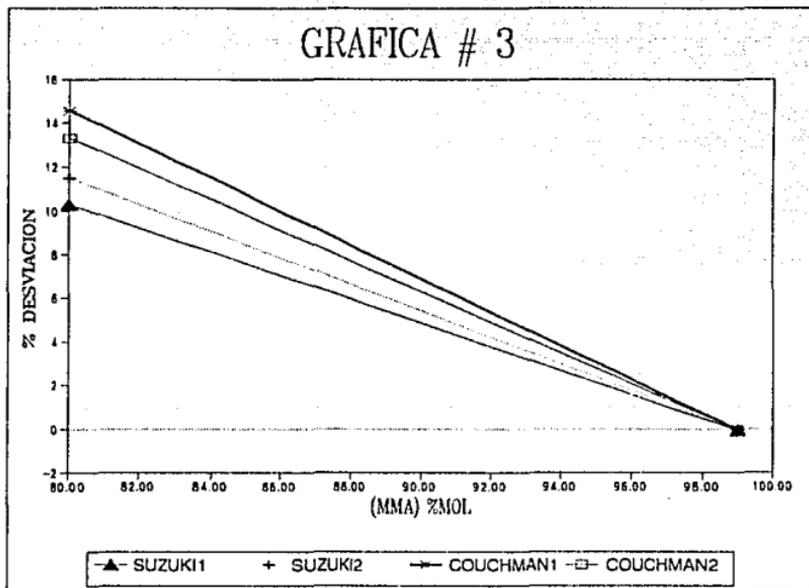
GRAFICA # 3



GRAFICA # 3



GRAFICA # 3



En la tabla 3 se estudian los resultados de la desviación de la Tg con respecto a la concentración inicial del monómero MMA en el proceso polimérico, observándose el hecho de contar con poca información a nivel experimental. Se observan los siguientes resultados:

- 1.- Todos los modelos presentan la misma tendencia en su comportamiento. A concentraciones muy altas de MMA manifiestan una ligera desviación negativa y a concentraciones bajas de MMA la desviación se torna positiva, aumentando en relación directa a la concentración del MMA.
- 2.- A concentraciones bajas de MMA, manteniendo la concentración del iniciador constante, los modelos cinéticos de Fox y Johnston presentan una mayor exactitud en relación con los termodinámicos de Couchman, cuya desviación se hace muy notoria.
- 3.- Se vuelve a observar la tendencia de presentar desviaciones muy parecidas todos los modelos al aproximarse el sistema polimérico a composiciones parecidas a la del homopolímero. Para nuestro sistema, este comportamiento se acentúa a concentraciones de MMA mayor del 96%.
- 4.- A concentraciones elevadas de monómero, el aspecto cinético y termodinámico poseen la misma influencia en la determinación de la Tg.
- 5.- A concentraciones altas de MMA, los modelos propuestos se comportan de una manera muy diferente a lo esperado, es decir mientras el sistema en estudio tiende hacia una temperatura de homopolímero, la mayor predicción es realizado por los modelos de Couchman1 y Couchman2 respectivamente, siguiendo en orden de exactitud los modelos de de Suzuki1 y Suzuki2, el mínimo error fué dado por el modelo de Couchman1 y es equivalente a - 0.37%.

- 6.- Es importante hacer notar que pese a esta diferencia encontrada en el % de desviación a alta concentración de MMA, los otros modelos no sobrepasan el 5% de error en la predicción de la Tg.
- 7.- El modelo de Suzuki² es ligeramente más inexacto que el modelo de Suzuki a lo largo de todo el rango manejado en la concentración del MMA.
- 8.- En general el modelo termodinámico Couchman, son los que mayor predicción hace en la evaluación de la Tg, a concentraciones elevadas de MMA, pero son los que mayor discrepancia manifiesta a concentraciones bajas de MMA.

VIII.3. VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION CON RESPECTO A LA TEMPERATURA DEL MEDIO DE REACCION.

TABLA # 4.

Variables Fijas: Concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.95
(HEMA) = 0.05
(I) = 2 E-03

TEMP. MEDIO °K	TG EXP. °K	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
329.15	320.65	374.49	376.62
333.15	336.55	374.50	376.62
338.15	336.15	374.48	376.62
343.15	332.65	374.49	376.62
348.15	317.75	374.50	376.62

TEMP. MEDIO °K	TG EXP. °K	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K
329.15	320.65	374.88	376.85
333.15	336.55	374.89	376.85
338.15	336.15	374.87	376.84
343.15	332.65	374.88	376.84
348.15	317.75	374.89	376.85

TEMP. MEDIO °K	TG EXP. °K	TG SUZUKI2. °K	TG COUCHMAN1. °K
329.15	320.65	376.72	377.99
333.15	336.55	376.72	378.02
338.15	336.15	376.71	378.06
343.15	332.65	376.72	378.11
348.15	317.75	376.72	378.18

TABLE # 4 (CONT.)

TEMP. MEDIO °K	TG EXP. °K	TG COUCHMAN2. °K
329.15	320.65	377.68
333.15	336.55	377.69
338.15	336.15	377.70
343.15	332.65	377.70
348.15	317.75	377.72

ECUACIONES TABLA # 4

Variación de la Tg con respecto a la temperatura del medio de reacción.

a) MMA= 0.95, 2HEMA= 0.5, (I) = 2 E-03

Tg
Sierra = 411.724

Tg
Fox = 374.497

Tg
Barton = 376.62

Tg
Johnston = 374.887

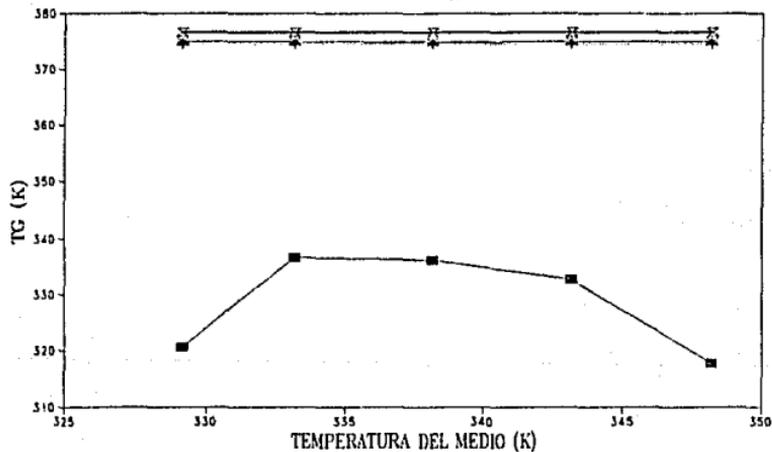
Tg
Suzuki1 = 376.85

Tg
Suzuki2 = 376.717

Tg
Couchman1 = 378.072

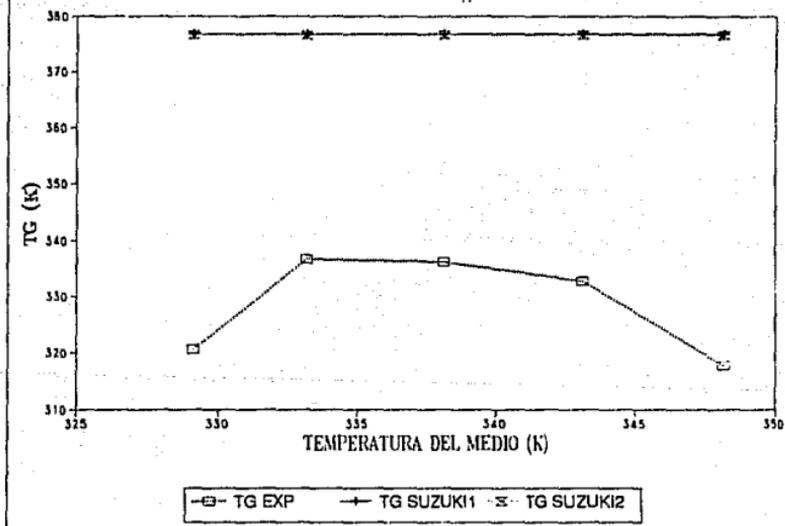
Tg
Couchman2 = 377.7

GRAFICA # 4

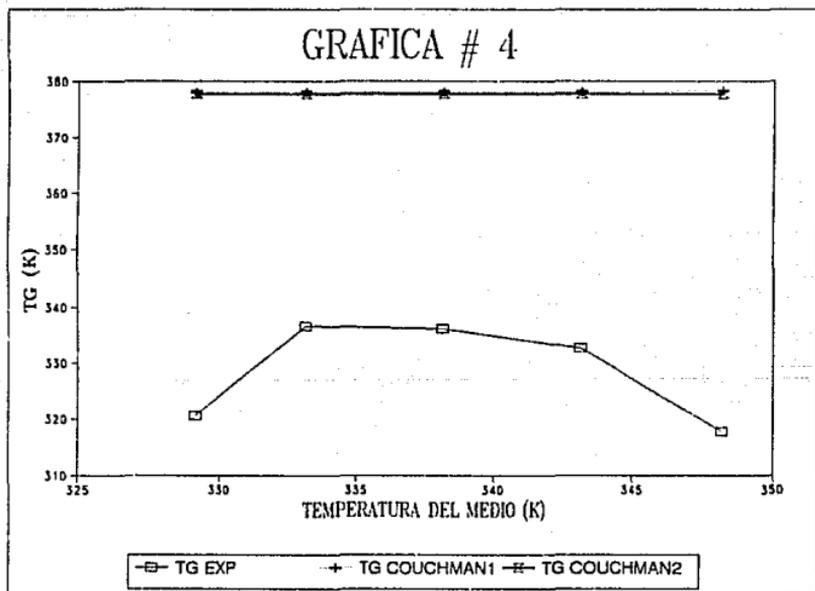


■ - TG EXP + - TG FOX —+— TG BARTON —*— TG JOHNSTON

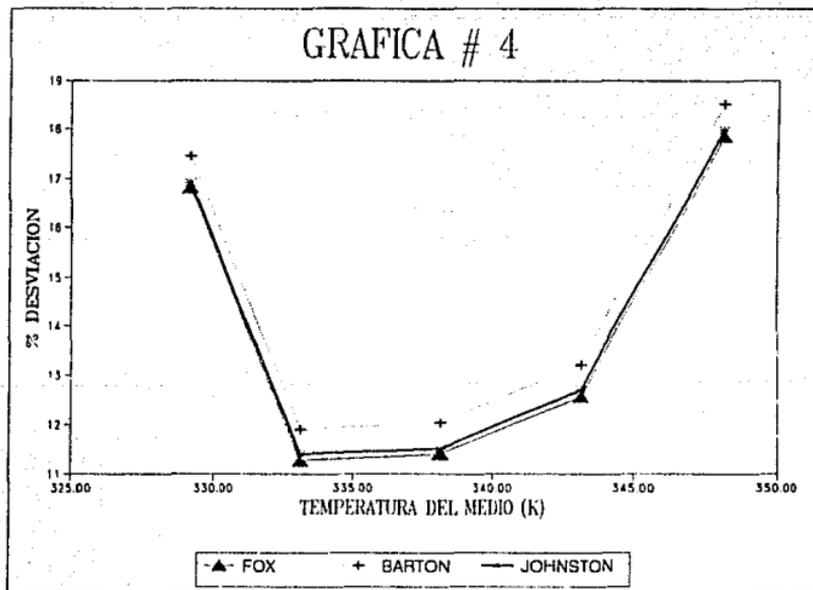
GRAFICA # 4



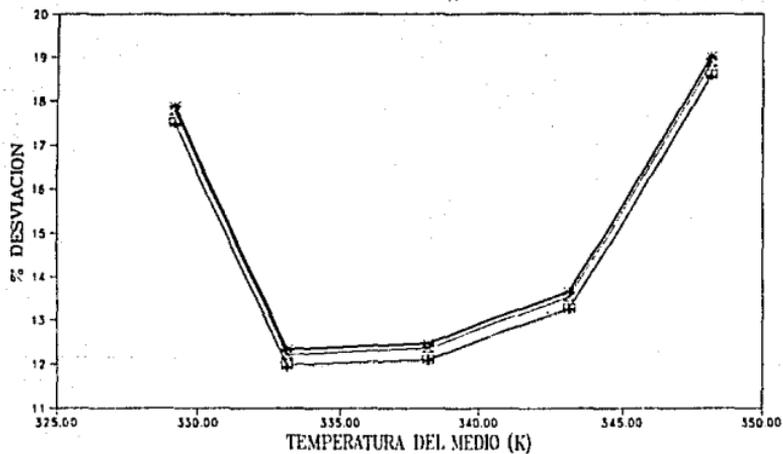
GRAFICA # 4



GRAFICA # 4



GRAFICA # 4



—■— SUZUKI1 + SUZUKI2 —▲— COUCHMAN1 —□— COUCHMAN2

En relación con la variación de la temperatura de transición vítrea considerando la temperatura del medio reaccionante (Tabla 4), se observa una influencia mínima, lo que respalda lo dicho anteriormente en el sentido de que los factores predominantes para el valor de la Tg de un sistema polimérico son los aspectos microestructurales, dejando en segundo término la temperatura.

Las observaciones que se establecen con base a los resultados son las siguientes:

- 1.- Todos los modelos presentan desviaciones positivas.
- 2.- Las desviaciones máximas ocurren cuando el sistema se ha sometido a la temperatura más baja y a la más alta dentro del rango manejado, es decir para nuestro caso estas temperaturas son 329.15°K y 348.15°K respectivamente.
- 3.- Una ligera influencia por parte del valor de la temperatura del medio de reacción en relación a la Tg.
- 4.- Un valor muy próximo en relación al por ciento de desviación por parte de todos los modelos.
- 5.- Un valor casi constante en relación al por ciento de desviación en cada modelo a lo largo del rango de temperatura manejado.
- 6.- A menor temperatura del sistema, los modelos cinéticos presentan una mejor aproximación en relación con los termodinámicos.
- 7.- Los modelos cinéticos que mejor predicción realizan en relación a la Tg, son los modelos de Fox y Johnston.
- 8.- A mayor temperatura, los modelos termodinámicos presentan la mejor predicción de la Tg.

- 9.- El % medio de la desviación máxima en estas temperaturas, considerando todos los modelos es de 17%.
- 10.- Las menores desviaciones ocurren a temperaturas medias dentro del rango manejado, es decir de 333.15 °K a 338.15°K.
- 11.- El % de desviación promedio menor, considerando todos los modelos en este rango de temperatura es de 11.5%.
- 12.- El mayor % de desviación alcanzado es a la temperatura de 348.15°K, y es el manifestado por Couchman1 (19.01%).
- 13.- El menor % de desviación mostrado , corresponde a una temperatura de 333.15°K y es el dado por el modelo de Fox (11.2%).
- 14.- Los modelos que más discrepancia presentan en promedio en todo el rango de temperaturas manejado son: Couchman1, Couchman2, Suzuki1 y Suzuki2.

VIII.4. VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA
CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE DIADAS (MMA-MMA)

La concentración de diadas se medirán aproximadamente cada 1000 segundos, empezando con una concentración casi equimolar entre los dos monómeros del sistema, hasta alcanzar un porcentaje mayoritario de metil-metacrilato (99%).

TABLA # 5.

Variables Fijas: Temperatura, concentración de monómeros,
concentración del iniciador.

(MMA) = 0.51
(HEMA) = 0.49
(I) = 1 E-03
T = 70°K

TIEMPO REACC. (seg)	CONC. DIADAS. (mol/lit)	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
5 E03	.02306	348.32	358.60
6 E03	.03370	347.48	358.18
7 E03	.04682	346.21	357.54
8 E03	.06298	344.00	356.44
9 E03	.08394	336.37	352.57

CONC. DIADAS (%mol)	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
0.02306	350.07	358.89	359.46
0.03370	349.22	357.98	359.04
0.04682	347.92	356.54	358.41
0.06298	345.61	353.86	357.32
0.08394	337.34	342.67	353.48

TABLA # 5 (CONT.)

CONC. DIADAS (mol/lit)	TG. COUCHMAN1. °K	TG. COUCHMAN2. °K
0.02306	380.40	375.83
0.03370	380.60	375.84
0.04682	380.93	375.87
0.06298	381.69	375.96
0.08394	389.42	376.74

ECUACIONES GRAFICA # 5

Variación de la Tg con respecto a la concentración de diadas.

a) $\bar{A}0792\text{HMEA}51, 2\text{HEMA} = 0.49$

$$Tg_{\text{Fox}} = 353.95 - 189.21 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 361.44 - 95.39 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 356.11 - 201.22 * CD(A-A)$$

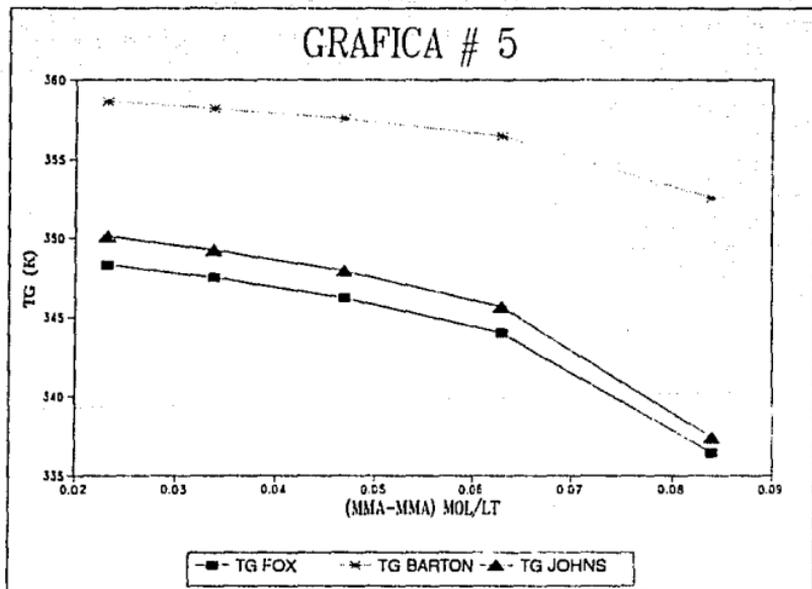
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 366.74 - 254.54 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 362.28 - 94.57 * CD(A-A)$$

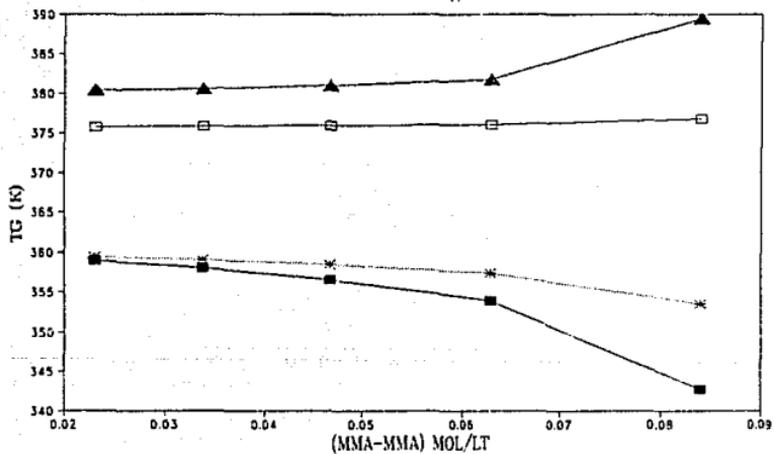
$$Tg_{\text{Couchman1}} = 375.85 e^{(0.3546 * CD(A-A))}$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 375.35 + 13.85 * CD(A-A)$$

GRAFICA # 5



GRAFICA # 5



■ TG SUZUKI1 * TG SUZUKI2 ▲ TG COUCHMAN1 □ TG COUCHMAN2

TABLA # 6

Variables fijas: Temperatura, concentración de los monómeros y concentración del iniciador.

(MMA) = 0.6
 (HEMA) = 0.4
 (I) = 1 E-03

TIEMPO (seg)	CONC. DIADAS (mol/lit)	TG FOX °K	TG BARTON °K
6 E03	0.03694	352.64	362.91
7 E03	0.05107	351.95	362.61
8 E03	0.06806	350.96	362.19
9 E03	0.08849	349.45	361.55
1 E04	0.11357	346.65	360.41

CONC. DIADAS (mol/lit)	TG JOHNSTON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.03694	354.42	363.21	363.68
0.05107	353.73	362.56	363.39
0.06806	352.74	361.61	362.98
0.08849	351.22	360.09	362.36
0.11357	348.37	357.04	361.25

CONC. DIADAS (mol/lit)	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.03694	379.63	375.91
0.05107	379.73	375.90
0.06806	379.89	375.88
0.08849	380.16	375.87
0.11357	380.81	375.87

b) MMA = 0.6, 2HEMA = 0.4

$$Tg_{\text{Fox}} = 361.17 - 163.76 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 376.50 - 69.074 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 363.5258 - 173.22 * CD(A-A)$$

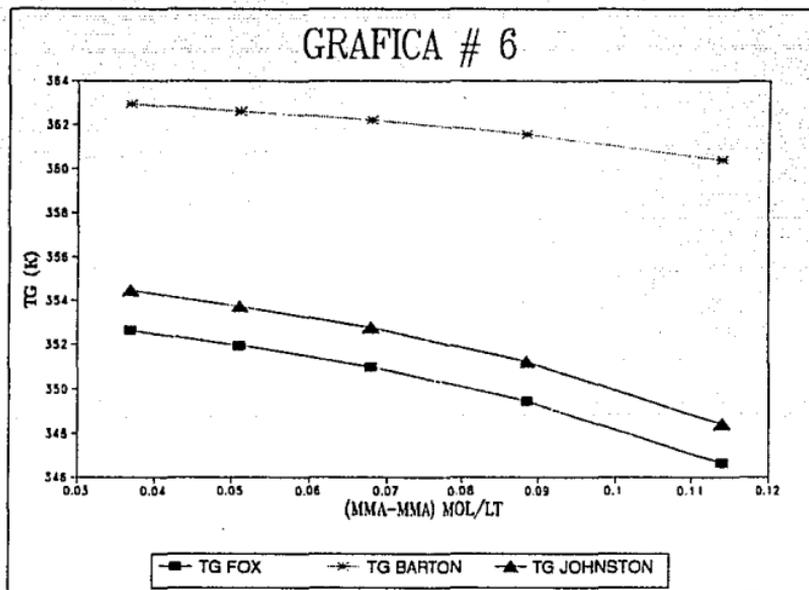
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 374.976 - 216.103 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 367.201 - 67.59 * CD(A-A)$$

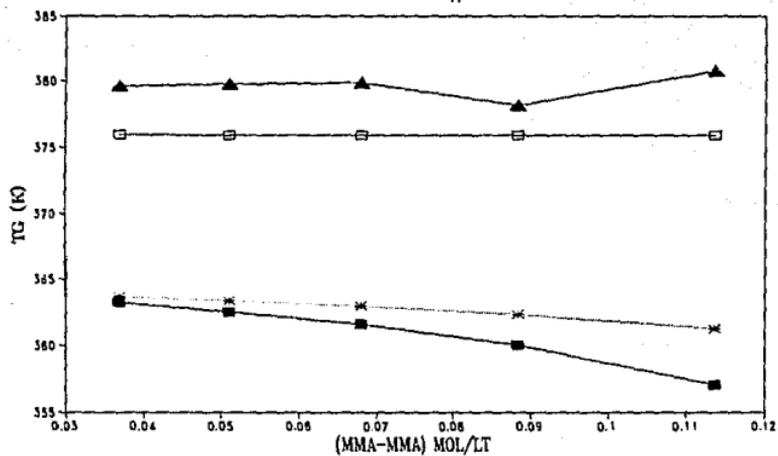
$$Tg_{\text{Couchman1}} = 378.96 + 15.05 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 375.58 e^{(0.01335 * CD(A-A))}$$

GRAFICA # 6



GRAFICA # 6



■ TG SUZUKI1 * TG SUZUKI2 ▲ TG COUCHMAN1 □ TG COUCHMAN2

TABLA # 7

VARIABLES FIJAS: Temperatura del medio, concentración de los monómeros y concentración del iniciador.

(MMA) = 0.8
 (HEMA) = 0.2
 (I) = 1 E-03

TIEMPO (seg)	CONC. DIADAS (mol/lt)	TG FOX °K	TG BARTON °K
1.1 E04	0.16888	362.72	371.07
1.2 E04	0.20730	361.90	370.86
1.3 E04	0.25341	360.60	370.54
1.4 E04	0.31167	358.07	369.96
1.5 E04	0.38809	347.48	367.95

CONC. DIADAS (mol/lt)	TG JOHNSTON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.16888	364.12	371.0	371.51
0.20730	363.35	370.47	371.31
0.25341	362.13	369.66	371.01
0.31167	359.71	367.76	370.47
0.38809	349.22	357.98	368.57

CONC. DIADAS (mol/lt)	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.16888	378.67	376.76
0.20730	378.72	376.73
0.25341	378.81	376.69
0.31167	379.02	376.62
0.38809	380.59	376.49

ECUACIONES GRAFICA # 7

c) MMA = 0.8, 2HEMA = 0.2

$$Tg_{\text{Fox}} = 371.33 - 51.84 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 372.9 - 11.04 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 372.49 - 50.343 * CD(A-A)$$

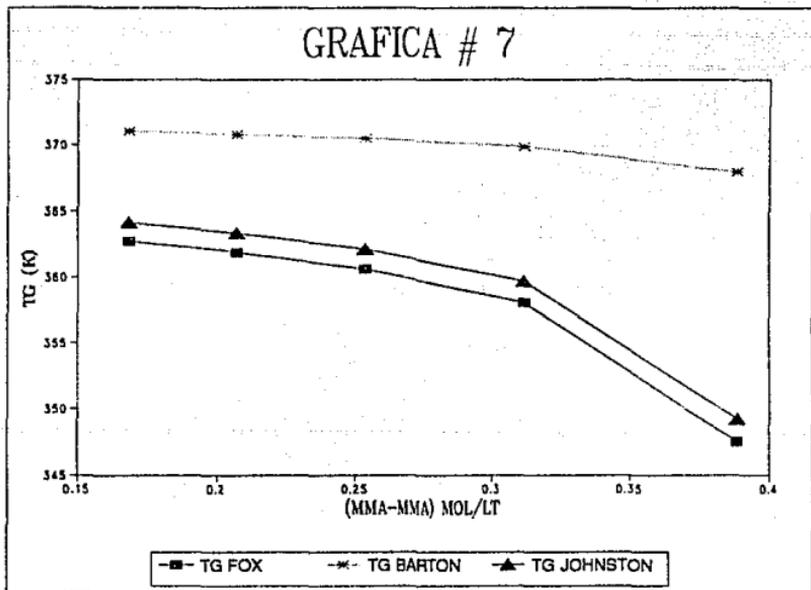
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 378.08 - 42.39 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 373.24 - 10.42 * CD(A-A)$$

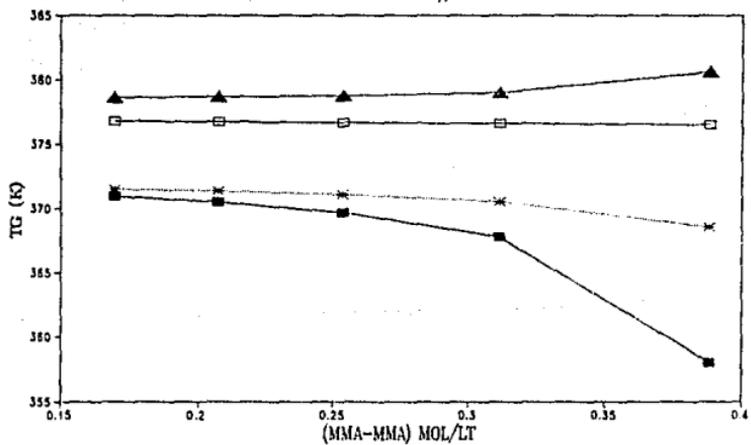
$$Tg_{\text{Couchman1}} = 376.98 + 8.193 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 376.93 - 1.05 * CD(A-A)$$

GRAFICA # 7



GRAFICA # 7



■ TG SUZUKI1 * TG SUZUKI2 ▲ TG COUCHMAN1 □ TG COUCHMAN2

TABLA # 8

Variables fijas: Temperatura del medio, concentración de monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.95
 (HEMA) = 0.05
 (I) = 1 E-03

TIEMPO (seg)	CONC. DIADAS (mol/lt)	TG FOX °K	TG BARTON °K
1.2 E04	0.32757	374.38	376.60
1.3 E04	0.40383	374.32	376.59
1.4 E04	0.50130	374.23	376.58
1.5 E04	0.64298	374.00	376.55
1.6 E04	0.84801	371.59	376.45

CONC. DIADAS (mol/lt)	TG JOHNSON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.32757	374.78	376.81	376.70
0.40383	374.73	376.79	376.69
0.50130	374.65	376.75	376.68
0.64298	374.44	376.67	376.66
0.84801	372.28	375.70	376.56

CONC. DIADAS (mol/lt)	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.32757	378.12	377.70
0.40383	378.12	377.70
0.50130	378.12	377.70
0.64298	378.13	377.69
0.84801	378.22	377.67

ECUACIONES GRAFICA # 8

d) MMA = 0.95, 2HEMA = 0.05

$$Tg_{\text{Fox}} = 375.68 - 3.87 \cdot CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 376.67 - 0.23 \cdot CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 375.95 - 3.47 \cdot CD(A-A)$$

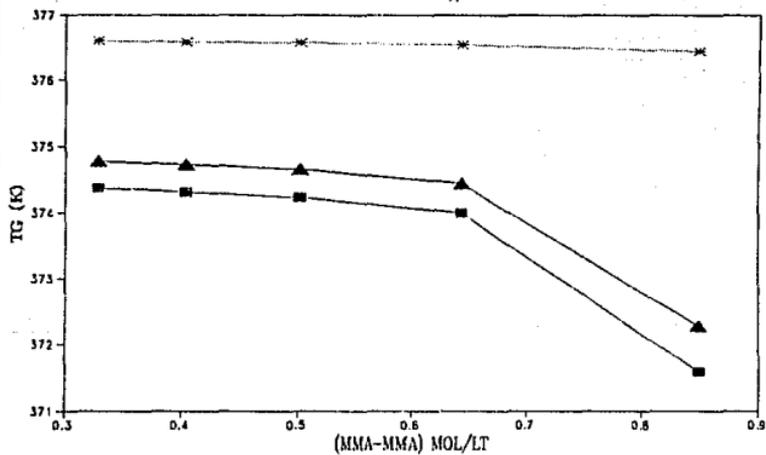
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 377.32 - 1.53 \cdot CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 376.59 - 0.08 \cdot \ln(CD(A-A))$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 378.04 + 0.183 \cdot CD(A-A)$$

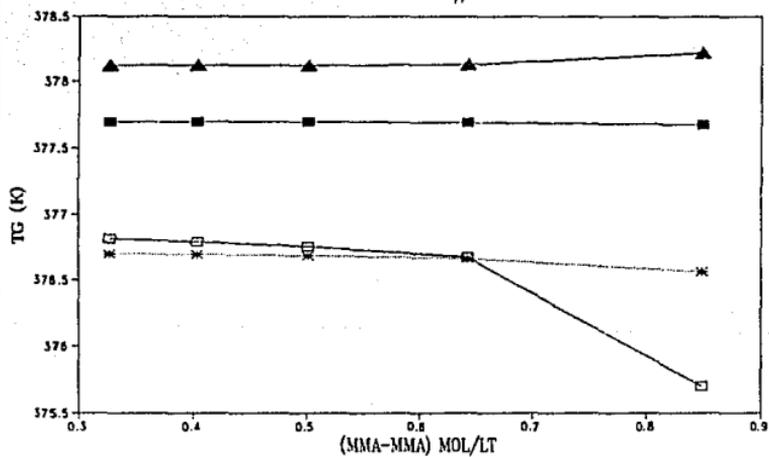
$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.692$$

GRAFICA # 8



■ - TG FOX * - TG BARTON ▲ - TG JOHNSTON

GRAFICA # 8



—□— TG SUZUKI1 —*— TG SUZUKI2 —▲— TG COUCHMAN1 —■— TG COUCHMAN2

TABLA # 9

Variables fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros y concentración del iniciador.

(MMA) = 0.99
 (HEMA) = 0.01
 (I) = 1 E-03

TIEMPO (seg)	CONC. DIADAS (mol/lt)	TG FOX °K	TG BARTON °K
6 E03	0.19905	377.39	377.75
7 E03	0.29321	377.44	377.76
8 E03	0.43540	377.52	377.78
9 E03	0.81408	377.83	377.82
1 E04	1.04690	377.96	377.84

CONC. DIADAS (mol/lt)	TG JOHNSTON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.19905	377.46	377.82	377.77
0.29321	377.50	377.83	377.78
0.43540	377.58	377.86	377.79
0.81408	377.85	377.95	377.84
1.04690	377.96	377.99	377.85

CONC. DIADAS (mol/lt)	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.19905	378.02	377.95
0.29321	378.02	377.95
0.43540	378.01	377.95
0.81408	378.01	377.96
1.04690	378.00	377.96

ECUACIONES GRAFICA # 9

e) MMA = 0.99, 2HEMA = 0.01

$$Tg_{\text{Fox}} = 377.24 + 0.6688 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 377.73 + 0.104 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 377.33 + 0.6 * CD(A-A)$$

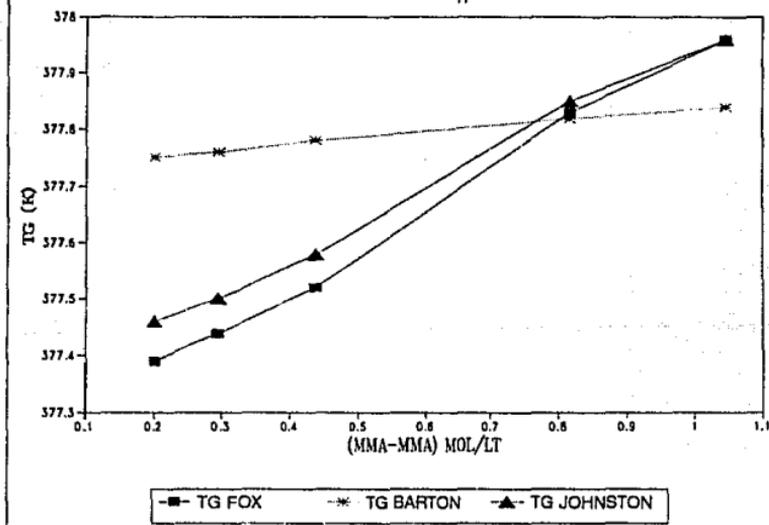
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 377.77 + 0.204 * CD(A-A)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 377.75 e^{(2.6E-04 * CD(A-A))}$$

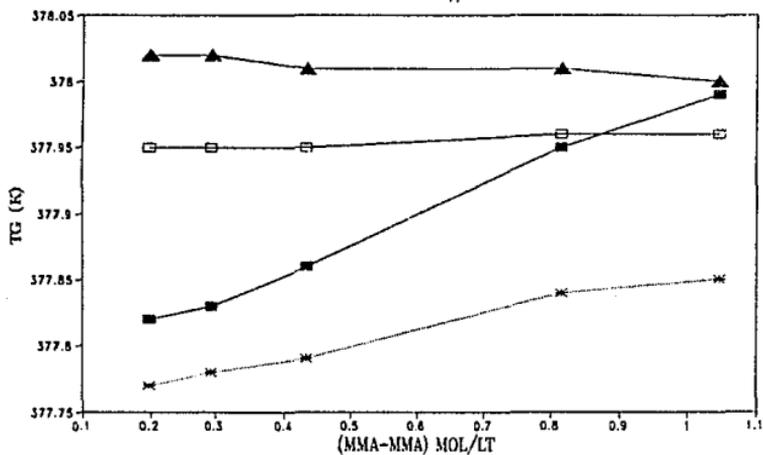
$$Tg_{\text{Couchman1}} = 378.01$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.95$$

GRAFICA # 9



GRAFICA # 9



TG SUZUKI1
 TG SUZUKI2
 TG COUCHMAN1
 TG COUCHMAN2

En las tablas 5,6,7,8 y 9 se muestran los resultados obtenidos de la variación de la Tg con respecto a la concentración de diadas (MMA-MMA), la cual varía como consecuencia del cambio realizado en la alimentación.

Es importante resaltar el hecho de que se mantuvieron constantes la temperatura del medio y la concentración del iniciador para la obtención de estos resultados.

Básicamente se observaron los siguientes comportamientos:

- 1.- Al incrementarse la concentración inicial del MMA, se obtuvo un aumento en la concentración de diadas del monómero.
- 2.- Se halló también un incremento en la concentración de diadas constituidas por los dos monómeros (diadas alternas) y del monómero 2HEMA.
- 3.- Al aumentarse la concentración del MMA en la alimentación, la Tg que adquiere el sistema polimérico al inicio de la reacción se asemeja con la Tg del homopolímero MMA.
- 4.- Al ir añadiendo progresivamente mayor cantidad de MMA, el sistema tenderá con mayor fuerza a un valor de Tg igual a la del homopolímero del MMA.
- 5.- En todos los modelos propuestos para estudiar la Tg, se observa un decremento de su valor al ir transcurriendo el tiempo y la reacción de polimerización.
- 6.- El único modelo que se aleja significativamente del comportamiento esperado, es el de Couchman, mismo que se fundamenta en una propiedad pura termodinámica, como lo es el calor específico, sin considerar la microestructura.

Como se ha mencionado, la concentración de diadas del (MMA-MMA), (MMA-2HEMA), y (2HEMA-2HEMA) crecieron al irse incrementando el tiempo de reacción (polimerización), sin embargo el porcentaje de crecimiento no guarda una misma relación para los tres tipos de diadas; proporcionalmente el crecimiento de diadas (MMA-2HEMA) y (2HEMA-2HEMA) es más notorio que el presentado por (MMA-MMA), no importando su alto porcentaje en la alimentación.

Esta variación en el crecimiento se puede explicar por medio del concepto de reactividad. La reactividad del 2HEMA es mayor que la mostrada por MMA y por consiguiente su velocidad de polimerización es también mayor. Esta propiedad se proyecta como una mayor actividad del monómero en la reacción, además su tendencia hacia la homopolimerización que contrasta con la tendencia del MMA hacia la heteropolimerización hace lógico pensar que una gran parte del monómero MMA reaccionó con el 2HEMA para estructurar las diadas alternas y que una parte significativa del 2HEMA apoyado por su reactividad dió lugar a un considerable aumento de las diadas del mismo monómero, resultando al final desfavorecida el crecimiento de las diadas (MMA-MMA).

Este comportamiento se observa en todas las composiciones, exceptuando la de 0.99 MMA y 0.01 2HEMA, misma en donde se observa un cambio total en el crecimiento de las diadas. La concentración de diadas (MMA) sobresaie en comparación con las otras 2.

En relación al decremento de la Tg através del tiempo de reacción que sufre el sistema, se explica de la siguiente manera:

Al aumentar el tiempo de reacción, la microestructura del polímero se ve favorecida por longitudes de secuencia en donde se presentan unidades monoméricas del 2HEMA, por lo tanto la temperatura vítrea promedio tenderá hacia valores que concuerde con la unidad estructural más favorecida, en este caso la de mayor reactividad que es el 2HEMA, el cual posee una Tg de homopolímero inferior al del MMA, por eso es el comportamiento de decremento que se observa en la Tg del sistema.

Solamente esta tendencia no se observa en composiciones mayores a 0.99 de MMA, en donde la escasa cantidad del monómero 2HEMA hace que repercute de una manera insignificante en la microestructura, reflejándose en la invariabilidad del valor de la Tg, la cual se mantiene muy próxima al valor del homopolímero puro de MMA.

En resumen la Tg del sistema va disminuyendo por el hecho de que su valor ha sido regulado a través de las diadas alternas de MMA-2HEMA y 2HEMA-2HEMA, las cuales van acercando el valor final de la Tg a un límite, el cual coincidentemente concuerda con el valor del homopolímero 2HEMA.

VIII.5 VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CON RESPECTO A LA FRACCION DE ENLACES (MMA-MMA)

Se consideran las mismas condiciones , es decir se mantienen inalteradas las siguientes variables: la concentración del iniciador y la concentración de ambos monómeros.

TABLA # 10

Variables fijas: Temperatura del medio, concentración del iniciador, y concentración de los monómeros.

(MMA) = 0.51
(HEMA) = 0.49
(I) = 1 E-03

TIEMPO (seg)	FRAC. ENLACES	TG FOX °K	TG BARTON °K
5 E03	0.19860	348.32	358.60
6 E03	0.19136	347.48	358.18
7 E03	0.18101	346.21	357.54
8 E03	0.16466	344.00	356.44
9 E03	0.12106	336.37	352.57

FRAC. ENLACES	TG JOHNSTON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.19860	350.07	358.89	359.46
0.19136	349.22	357.98	359.04
0.18101	347.92	356.54	358.41
0.16466	345.61	353.86	357.32
0.12106	337.34	342.67	353.48

TABLE # 10 (CONT.)

FRAC. ENLACES	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.19860	380.40	375.83
0.19136	380.60	375.84
0.18101	380.93	375.87
0.16466	381.69	375.96
0.12106	389.42	375.96

ECUACIONES GRAFICA # 10

Variación de la Tg con respecto a la fracción de enlaces MMA-MMA.

a) MMA=0.51, 2HEMA = 0.49

$$Tg_{\text{Fox}} = 318.8 + 148.98 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 343.70 + 75.22 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 318.77 + 158.04 * E(A-A)$$

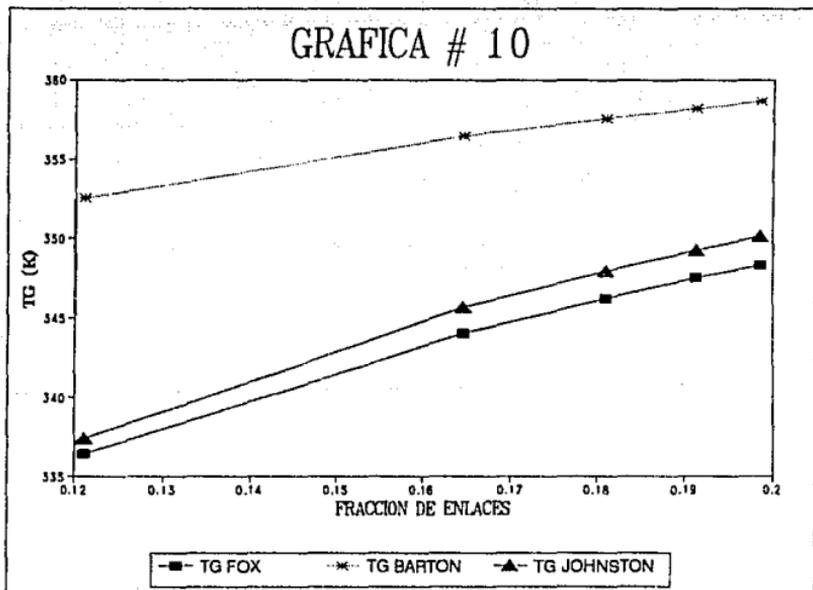
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 319.73 + 198.09 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 344.83 + 73.84 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 402.97 - 118.89 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.86 - 10.4 * E(A-A)$$

GRAFICA # 10



GRAFICA # 10

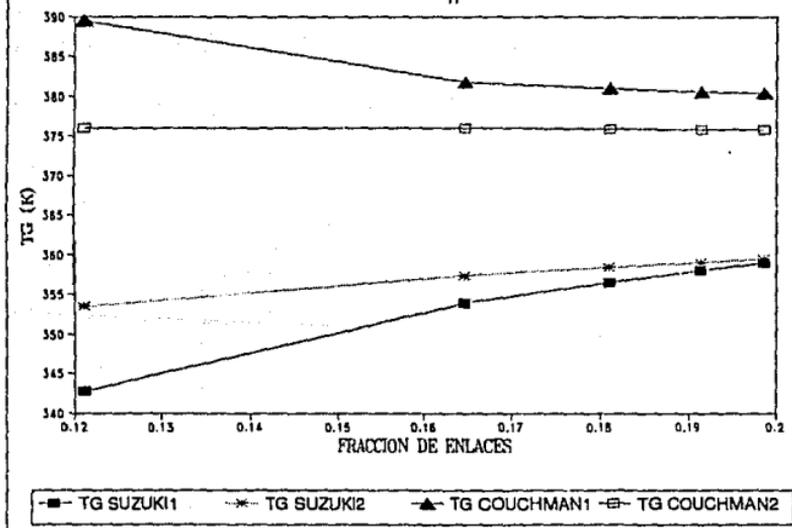


TABLA # 11

Variables fijas: Temperatura del medio, concentración del iniciador, concentración de los monómeros.

(MMA) = 0.6
 (HEMA) = 0.4
 (I) = 1 E-03

TIEMPO (seg)	FRAC. ENLACES	TG FOX °K	TG BARTON °K
7 E03	0.28045	351.95	362.61
8 E03	0.27107	350.96	362.19
9 E03	0.25770	349.45	361.55
1 E04	0.23576	346.65	360.41
1.1 E04	0.16296	333.27	354.72

FRAC. ENLACES	TG JOHNSTON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.28045	353.73	362.56	363.39
0.27107	352.74	361.61	362.98
0.25770	351.22	360.09	362.36
0.23576	348.37	357.04	361.25
0.16296	333.82	336.99	355.66

FRAC. ENLACES	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.28045	376.73	375.90
0.27107	379.89	375.88
0.25770	380.16	375.87
0.23576	380.81	375.87
0.16296	410.26	376.59

ECUACIONES GRAFICA # 11

b) MMA = 0.6, 2HEMA = 0.4

$$Tg_{\text{Fox}} = 308.32 + 157.14 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 344.19 + 66.34 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 307.302 + 167.57 * E(A-A)$$

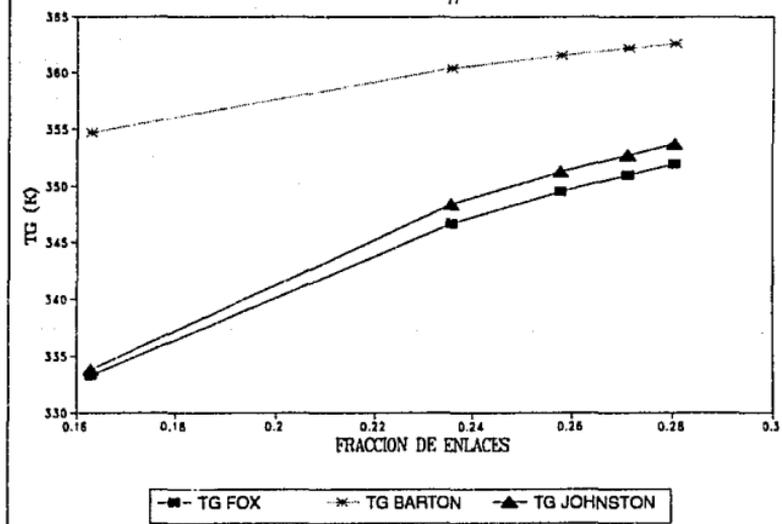
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 305.72 + 213.44 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 345.35 + 64.97 * E(A-A)$$

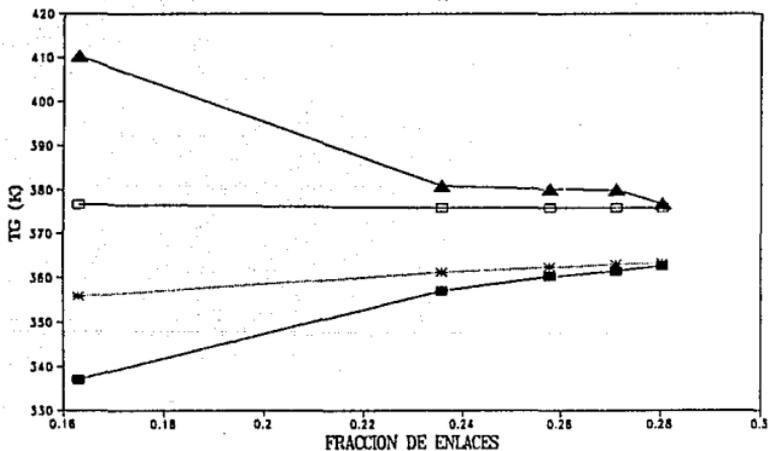
$$Tg_{\text{Couchman1}} = 451.51 - 270.47 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.4 - 5.6 * E(A-A)$$

GRAFICA # 11



GRAFICA # 11



■ TG SUZUKI1 * TG SUZUKI2 ▲ TG COUCHMAN1 □ TG COUCHMAN2

TABLA # 12

VARIABLES FIJAS: Temperatura del medio, concentración del iniciador, y concentración de los monómeros

(MMA) = 0.8
 (HEMA) = 0.2
 (I) = 3 E-03

TIEMPO (seg)	FRAC. ENLACES	TG FOX °K	TG BARTON °K
8 E03	0.55753	363.01	371.15
9 E03	0.54663	362.05	370.89
1 E04	0.52925	360.32	370.47
1.1 E04	0.49009	355.37	369.40
1.2 E04	0.41817	339.32	366.57

FRAC. ENLACES	TG JOHNSTON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.55753	364.40	371.18	371.59
0.54663	363.49	370.56	371.35
0.52925	361.86	369.40	370.95
0.49009	357.10	365.60	369.94
0.41817	340.60	347.41	367.27

FRAC. ENLACES	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.55753	378.75	376.77
0.54663	378.71	376.73
0.52925	378.84	376.68
0.49009	379.29	376.57
0.41817	384.66	376.49

ECUACIONES GRAFICA # 12

c) MMA = 0.8, 2HEMA = 0.2

$$Tg_{\text{Fox}} = 272.19 + 164.33 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 353.3194 + 32.14 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 273.57 + 164.48 * E(A-A)$$

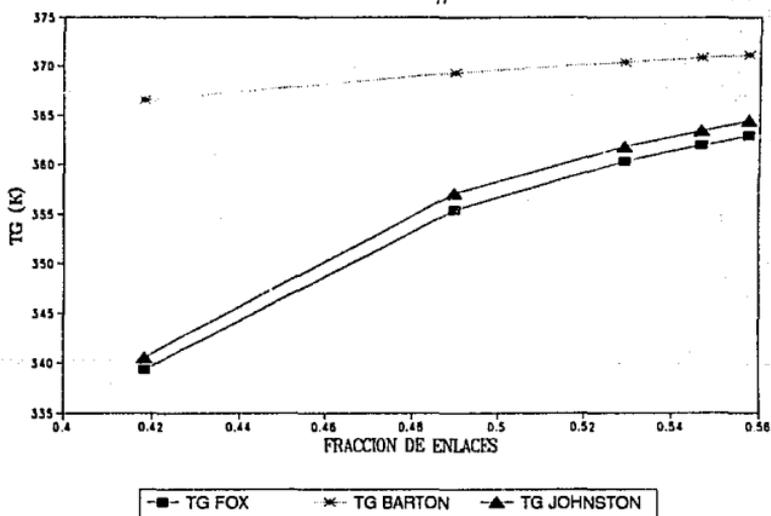
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 282.21 + 161.73 * E(A-A)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 354.768 + 30.33 * E(A-A)$$

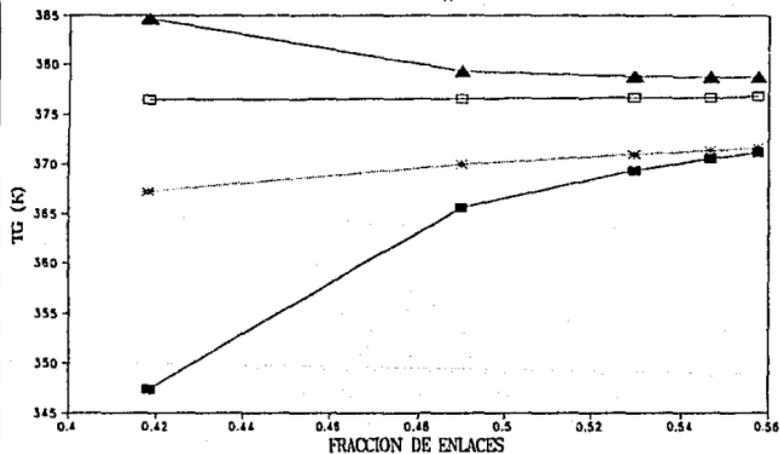
$$Tg_{\text{Couchman1}} = 402.31e^{(-0.1122 * E(A-A))}$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.338 + 1.005 * E(A-A)$$

GRAFICA # 12



GRAFICA # 12



TG SUZUKI1
 TG SUZUKI2
 TG COUCHMAN1
 TG COUCHMAN2

TABLA # 13

Variables fijas: Temperatura del medio, concentración de iniciador, concentración de los monómeros.

(MMA) = 0.95
 (HEMA) = 0.05
 (I) = 3 E-03

TIEMPO (seg)	FRAC. ENLACES	TG FOX °K	TG BARTON °K
8 E03	0.87915	374.42	376.61
9 E03	0.87859	374.38	376.60
1 E04	0.87773	374.31	376.59
1.1 E04	0.87613	364.16	376.57
1.2 E04	0.86705	371.50	376.45

FRAC. ENLACES	TG JOHNSTON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.87915	374.82	376.82	376.71
0.87859	374.79	376.81	376.70
0.87773	374.72	376.78	376.69
0.87613	374.58	376.72	376.67
0.86705	372.20	375.66	376.56

FRAC. ENLACES	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.87915	378.11	377.70
0.87859	378.12	377.70
0.87773	378.12	377.70
0.87613	378.12	377.69
0.86705	378.22	377.67

ECUACIONES GRAFICA # 13

c) MMA = 0.95, ZHEMA = 0.05

$$Tg_{\text{Fox}} = 401.906 + 212.42 \text{ LN}(E(A-A))$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 376.57$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 399.5 + 190.77 \text{ LN}(E(A-A))$$

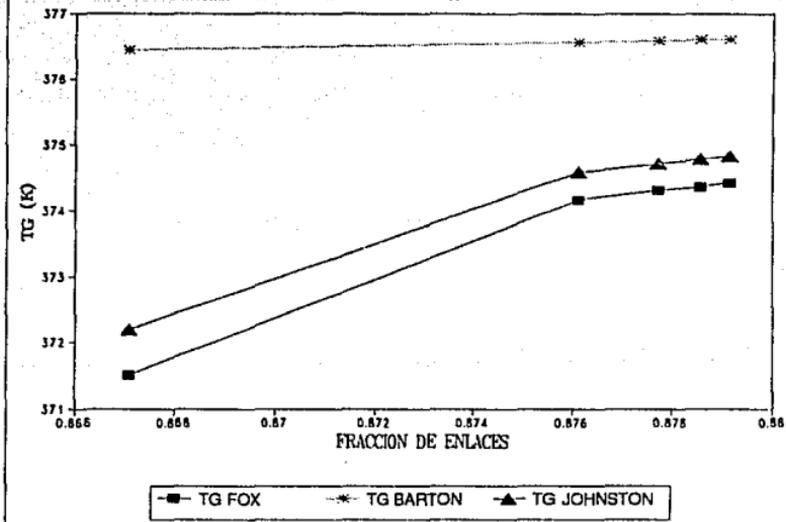
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 388.1225 + 87.14 \text{ LN}(E(A-A))$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 376.66$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 377.0862 - 7.92 \text{ LN}(E(A-A))$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.69$$

GRAFICA # 13



GRAFICA # 13

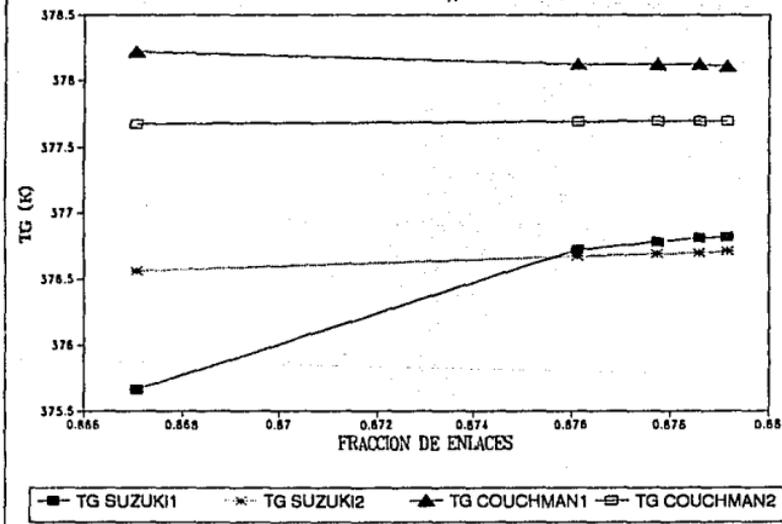


TABLA # 14

VARIABLES FIJAS: Temperatura del medio, concentración del iniciador, concentración de los monómeros

(MMA) = 0.99
 (HEMA) = 0.01
 (I) = 1 E-03

TIEMPO (seg)	FRAC. ENLACES	TG FOX °K	TG BARTON °K
6 E03	0.97682	377.39	377.75
7 E03	0.97766	377.44	377.76
8 E03	0.97901	377.52	377.78
9 E03	0.98329	377.83	377.82
1 E04	0.98509	377.96	377.84

FRAC. ENLACES	TG JOHNSTON °K	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
0.97682	377.46	377.82	377.77
0.97766	377.50	377.83	377.78
0.97901	377.58	377.86	377.79
0.98329	377.85	377.95	377.84
0.98509	377.96	377.99	377.85

FRAC. ENLACES	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
0.97682	378.02	377.95
0.97766	378.02	377.95
0.97901	378.01	377.95
0.98329	378.01	377.96
0.98509	378.00	377.96

ECUACIONES GRAFICA # 14

d) MMA = 0.99, ZHEMA = 0.01

$$Tg_{\text{Fox}} = 378.96 + 67.11 \text{ LN}(E(A-A))$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 377.77$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 378.85 + 59.255 \text{ LN}(E(A-A))$$

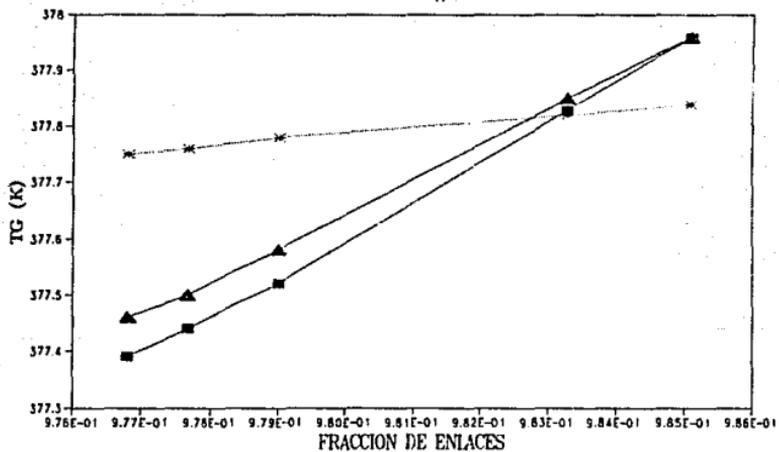
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 378.29 + 20.06 \text{ LN}(E(A-A))$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 377.80$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 378.01$$

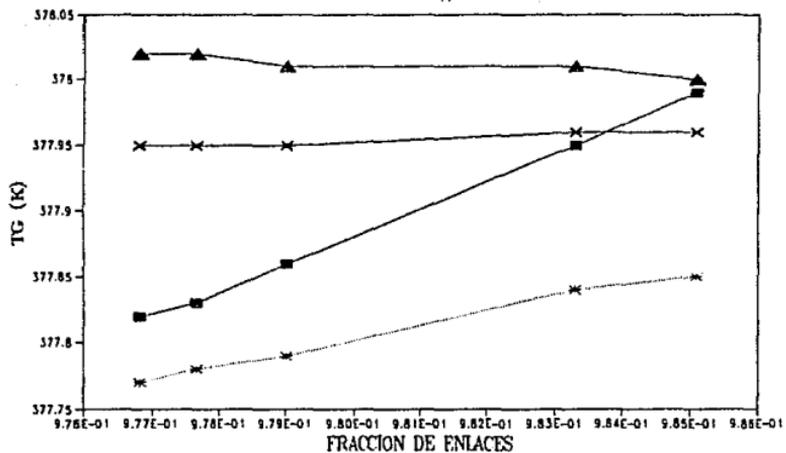
$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.955$$

GRAFICA # 14



TG FOX
 TG BARTON
 TG JOHNSTON

GRAFICA # 14



TG SUZUKI1
 TG SUZUKI2
 TG COUCHMAN1
 TG COUCHMAN2

En la variación de la T_g , con respecto a la fracción de enlaces (MMA-MMA) se observa:

- 1.- Una disminución de la T_g , con respecto al tiempo de polimerización. Por igual también se observa una disminución en el valor de la fracción de enlaces del monómero MMA, con respecto al tiempo.
- 2.- No importa la variación en la concentración del iniciador, el comportamiento mostrado por la T_g , sigue la misma tendencia.
- 3.- Sólo varía el comportamiento del sistema, cuando se aproxima éste a una composición semejante a la del homopolímero (MMA-MMA), donde la T_g del mismo permanece constante en valores cercanos a la del homopolímero.
- 4.- Mientras la fracción de enlaces entre unidades de (MMA-MMA) disminuye, la fracción de enlaces (2HEMA-2HEMA) aumenta con el tiempo.
- 5.- Las fracciones de enlaces alternas también disminuyen con el tiempo.
- 6.- Proporcionalmente hay un mayor crecimiento de las diadas de (2HEMA-2HEMA), y de las alternas, con relación a las diadas (MMA-MMA).
- 7.- El modelo termodinámico de Couchman, es el que presenta una mayor desviación con respecto a los resultados esperados.
- 8.- La tendencia mostrada por la T_g , y la secuencia de diadas se mantiene, no importando la variación en la composición de la alimentación, ni tampoco el valor en la concentración del iniciador.

La tendencia hacia la homopolimerización del 2HEMA, se vuelve a revelar en el incremento de sus respectivas diadas, lo mismo sucede con las secuencias alternas, mismas que se ven favorecidas por el incremento en la concentración inicial del MMA.

El decremento por otro lado de las diadas MMA, va en concordancia con su reactividad, la cuál tiende a la formación de diadas alternas por encima de las diadas estructuradas con el mismo monómero.

La disminución en el valor de la Tg del sistema, es debido a la existencia mayoritaria de enlaces alternos y de (2HEMA - 2HEMA), reguladoras de esta propiedad.

El valor constante que presenta la Tg, a composiciones elevadas de MMA, apoya la teoría de su poca influencia sobre su valor.

VIII.6 VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CON RELACION AL PESO MOLECULAR.

Se analizan la variación de la temperatura de transición vítrea con respecto al peso molecular instantáneo y acumulado del copolímero en formación.

Es importante recordar que el peso molecular que tiene un polímero en un momento determinado, dependerá del tiempo de reacción, y sobre todo, de la cantidad de iniciador, misma que determinará la velocidad de reacción del sistema.

TABLA # 15

Variables fijas: Temperatura del medio, concentración de monómeros.

(MMA) = 0.8
(HEMA) = 0.2
T = 70 °C

CONC. INIC. % Peso	PMINS (g / gmol)	PMACUM.	TG FOX °K	TG BARTON °K	TG JOHNST. °K
1 E-03	117.10	3.12 E05	359.68	370.42	361.17
2 E-03	123.08	2.68 E05	357.50	370.00	358.95
3 E-03	123.16	2.42 E05	358.25	370.17	359.68

CONC. INIC. % Peso	PMINS (g / gmol)	PMACUM.	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
1 E-03	117.10	3.12 E05	368.5414	370.9000
2 E-03	123.08	2.68 E05	366.1467	370.5133
3 E-03	123.16	2.42 E05	366.7943	370.6743

TABLE # 15 (CONT.)

CONC. INIC. % Peso	PMINS (g / gmol)	PHACUM. (g / gmol)	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2 °K
1 E-03	117.10	3.12 E05	379.0057	376.6943
2 E-03	123.08	2.68 E05	379.7600	376.6733
3 E-03	123.16	2.42 E05	379.6200	376.6914

ECUACIONES GRAFICA # 15

Variación de la Tg con respecto al peso molecular.

$$Tg_{\text{Fox}} = 1338.11 e^{(-0.01114 * PM)}$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 471.92 e^{(-0.002 * PM)}$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 1344.5 e^{(-0.01115 * PM)}$$

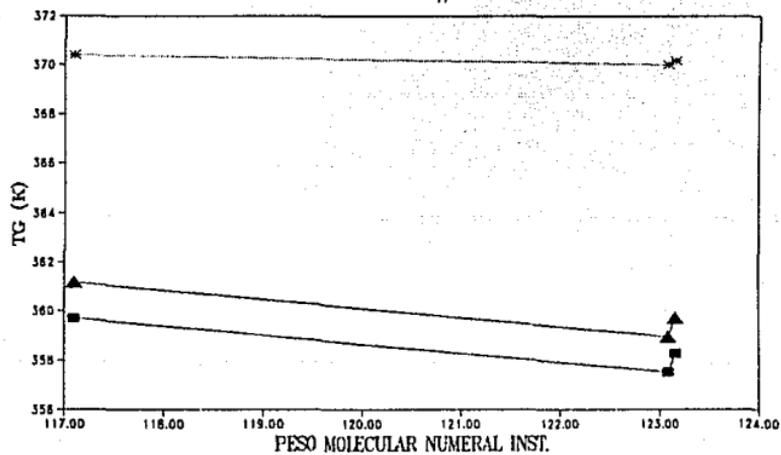
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 1335.76 e^{(-0.0109 * PM)}$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 465.84 e^{(-0.002 * PM)}$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 279.03 e^{(0.0026 * PM)}$$

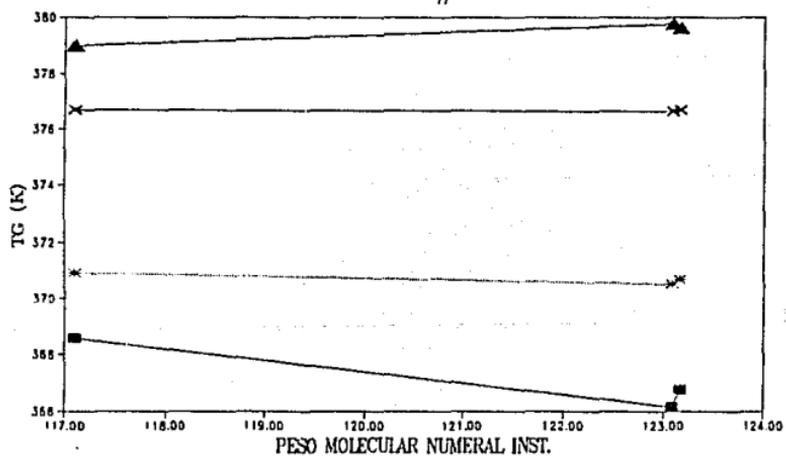
$$Tg_{\text{Couchman2}} = 382.01 - 0.045 * PM$$

GRAFICA # 15



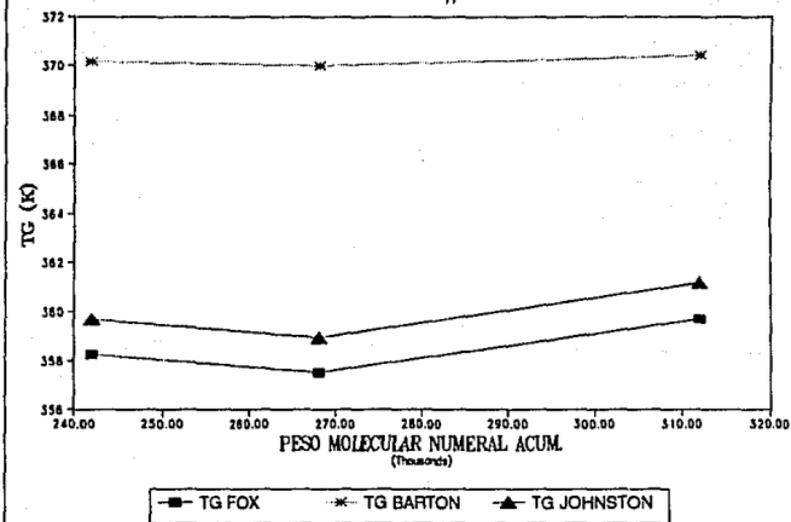
■ TG FOX * TG BARTON ▲ TG JOHNSTON

GRAFICA # 15

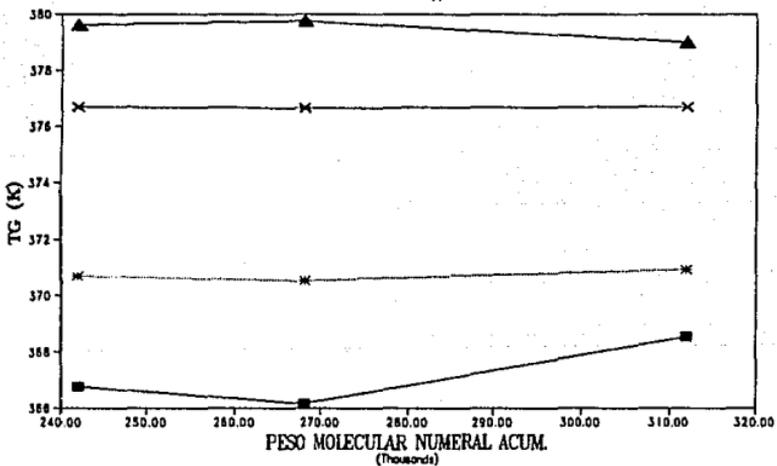


■ TG SUZUKI1 * TG SUZUKI2 ▲ TG COUCHMAN1 × TG COUCHMAN2

GRAFICA # 15



GRAFICA # 15



—■— TG FOX —×— TG BARTON —▲— TG JOHNSTON

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 15, se puede establecer que:

La relación entre el peso molecular acumulado e instantáneo con relación al iniciador, presenta un aumento en el peso instantáneo, al aumentar la concentración del iniciador, manteniendo concentraciones y temperatura de reacción constantes. Este aumento en el peso molecular va disminuyendo en proporción directa con el aumento del iniciador.

Una disminución simultánea del peso molecular acumulado, con el aumento en la concentración del iniciador, bajo las mismas circunstancias.

No importa la variación que experimente, el PM instantáneo o acumulado, el valor de la Tg en términos generales se mantendrá constante.

Al aumentar la concentración del iniciador en la polimerización aumenta por igual la velocidad de polimerización, debido a su relación de proporcionalidad, esto produce que la reacción llegue a las condiciones buscadas en un tiempo menor, comparandolo con respecto a concentraciones menores de iniciador.

Al final esto se traduce en un tiempo de interacción menor entre unidades monoméricas, lo cual se refleja en longitudes de secuencias menores, mismo que ocasiona un valor menor del peso molecular acumulado al final de la polimerización.

Sin embargo el PM instantáneo tiende a aumentar en diferentes proporciones, lo cual se puede explicar de la siguiente manera, el PM instantáneo guarda una relación directa con la concentración de los monómeros y en especial con la reactividad de los mismos, es decir un incremento en el iniciador sólo se reflejará en la proporción de crecimiento del PM instantáneo, por la siguiente razón:

A concentraciones bajas del iniciador, el tiempo de reacción se incrementa, la velocidad de polimerización baja y la longitud de secuencias aumenta ; en este momento la etapa de adición se incrementa y el PM instantáneo para este lapso encuentra valores mayores.

El peso molecular instantáneo del sistema , mismo que se define como aquel que presenta el sistema en un momento determinado crece para cada etapa considerablemente, dando como resultado al final de la reacción un peso molecular acumulado mayor,entendiéndose éste como el valor del peso del sistema al final de todo el proceso polimérico.

Sin embargo al incrementar la concentración del iniciador, el tiempo de reacción e interacción disminuye, trayendo como consecuencia una disminución en la duración de las etapas de formación de secuencias. La adición disminuye en cada paso, el incremento en el peso molecular instantáneo se hace mínimo, provocando al final , un peso molecular acumulado inferior al manifestado en concentraciones bajas de iniciador.

En cuanto a la invariabilidad de la Tg, con respecto al peso molecular instantáneo y acumulado, sobre todo a concentraciones elevadas de MMA, se reafirma la condición ya establecido anteriormente.

A concentraciones elevadas del MMA, su secuencia de formación de diadas y el porcentaje en la composición del sistema adquiere valores por arriba de lo presentado por el 2HEMA, sin embargo por ser el monómero menos reactivo y el que menos influencia tiene sobre la Tg, sus altos valores a nivel de microestructura no representa ninguna influencia considerable sobre el valor de la propiedad térmica.

TABLA # 16

Variables fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros.

(MMA) = 0.95
(HEMA) = 0.05
T = 70 °C

CONC. INIC. % Peso	PMINS (g / gmol)	PMACUM.	TG FOX °K	TG BARTON °K	TG JOHNST. °K
5 E-04	103.40	417.3E03	373.87	376.56	374.32
1 E-03	103.38	350.9E03	373.91	376.57	374.36
1.5 E-03	103.44	317.2E03	373.80	376.56	374.27
2 E-03	103.44	295.2E03	373.83	376.56	374.29
2.5 E-03	103.42	279.1E03	373.91	376.57	374.36
3 E-03	103.45	266.7E03	373.95	376.57	374.40

CONC. INIC. % Peso	PMINS (g / gmol)	PMACUM.	TG SUZUKI1 °K	TG SUZUKI2 °K
5 E-04	103.40	417.3E03	376.60	376.66
1 E-03	103.38	350.9E03	374.93	376.67
1.5 E-03	103.44	317.2E03	376.58	376.66
2 E-03	103.44	295.2E03	376.59	376.66
2.5 E-03	103.42	279.1E03	376.62	376.67
3 E-03	103.45	266.7E03	376.63	376.68

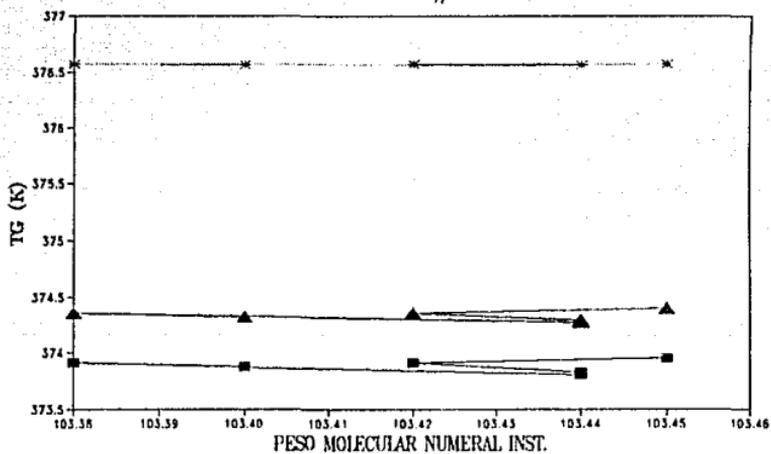
CONC. INIC. % Peso	PMINS (g / gmol)	PMACUM.	TG COUCHMAN1 °K	TG COUCHMAN2. °K
5 E-04	103.40	417.3E03	378.13	377.69
1 E-03	103.38	350.9E03	378.13	377.69
1.5 E-03	103.44	317.2E03	378.13	377.69
2 E-03	103.44	295.2E03	378.13	377.69
2.5 E-03	103.42	279.1E03	378.13	377.69
3 E-03	103.45	266.7E03	378.13	377.69

ECUACIONES TABLA #16

Variación de la temperatura de transición vítrea con respecto al peso molecular numeral instantáneo.

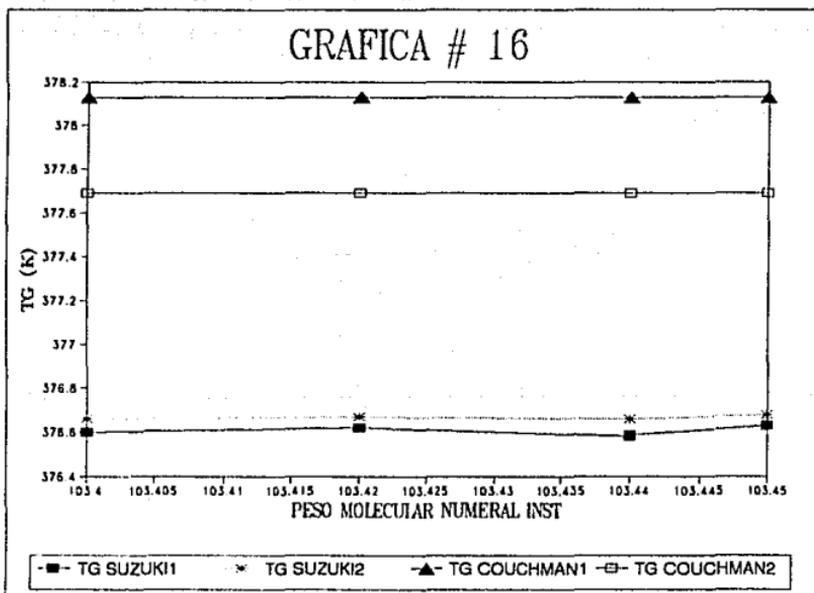
Tg Fox	= 103.48 PMNI ^{0.27726}
Tg Barton	= 375.56
Tg Johnston	= 374.86 - 3E-05 * PMNI
Tg Suzuki1	= 376.84
Tg Suzuki2	= 376.715
Tg Couchman1	= 378.11
Tg Couchman2	= 377.705

GRAFICA # 16

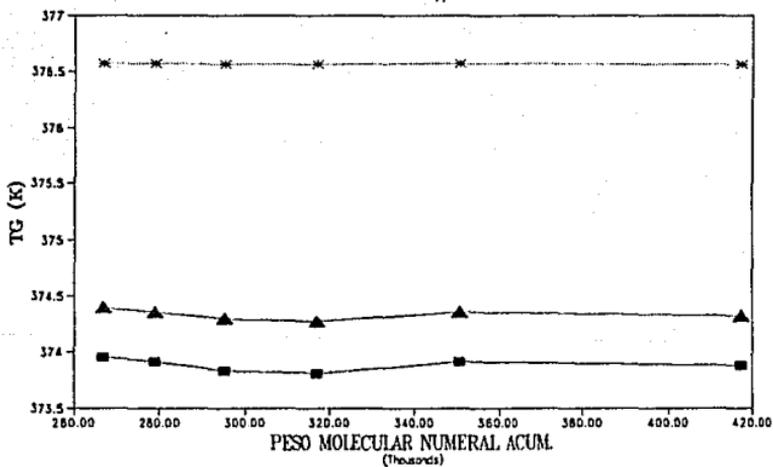


TG FOX
 TG BARTON
 TG JOHNSTON

GRAFICA # 16

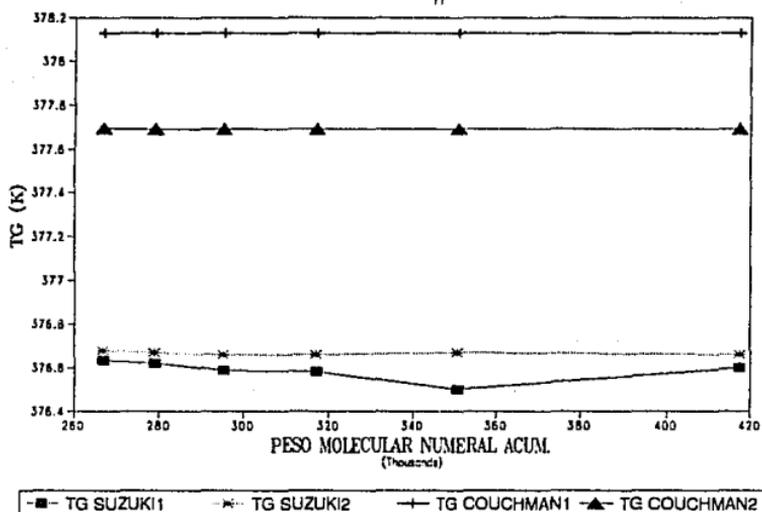


GRAFICA # 16



■ TG FOX * TG BARTON ▲ TG JOHNSTON

GRAFICA # 16



Estos nuevos resultados se analizaron con la única diferencia de cambio en la composición inicial de los monómeros, estableciéndose que:

A mayor porcentaje del monómero MMA en la composición inicial, el PM Instantáneo promedio del sistema en cada fase adquiere valores muy próximos al PM promedio del monómero MMA.

A un mismo valor de concentración del iniciador, pero variando la composición en la alimentación del monómero, se obtiene un copolímero de mayor peso molecular acumulado, cuando el porcentaje del MMA se incrementa.

A mayor porcentaje de MMA en el copolímero, los longitudes promedios en la secuencia de diadas del monómero aumenta, y el PM promedio de la estructura es muy semejante al PM del monómero que aparece en una proporción mayor en el sistema.

Por otro lado se confirma que a una variación de concentración del iniciador, a composición inicial constante, el PM instantáneo es inversamente proporcional al PM acumulado, debido a que el PM instantáneo es directamente proporcional a la concentración de los monómeros y a sus reactividades, y que el PM acumulado es directamente proporcional al tiempo de la reacción

VIII.7. VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE DIADAS (HEMA - HEMA).

TABLA # 17.

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.80
 (HEMA) = 0.20
 (I) = 2 E-03

TIEMPO. (seg)	CONC. DIADAS. (mol / lt)	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
8 E03	1.0837 E-02	363.52	371.29
9 E03	1.4866 E-02	362.91	371.12
1 E04	2.0490 E-02	362.00	370.88
1.1 E04	2.9213 E-02	360.47	370.50
1.2 E04	4.7397 E-02	356.80	369.69

CONC. DIADAS. (mol/lt)	TG JOHNSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
1.0837 E-02	364.87	371.50	371.72
1.4866 E-02	364.30	371.12	371.56
2.0490 E-02	363.45	370.54	371.34
2.9213 E-02	361.99	369.50	370.98
4.7397 E-02	358.48	366.77	370.21

TABLA # 17 (Cont).

CONC. DIADAS. (mol/lit)	TG COUCHMAN1. °K	TG COUCHMAN2. °K
1.0837 E-02	378.62	376.79
1.4866 E-02	378.65	376.76
2.0490 E-02	378.71	376.73
2.9213 E-02	378.82	376.68
4.7397 E-02	379.14	376.59

ECUACIONES TABLA #17

Variación de la temperatura de transición vítrea con respecto a la concentración de diadas 2HEMA-2HEMA.

a) MMA = 0.8, 2HEMA = 0.2

$$Tg_{\text{Fox}} = 365.67 - 184.72 \text{ CD(B-B)}$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 371.77 - 43.81 \text{ CD(B-B)}$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 366.93 - 175.78 \text{ CD(B-B)}$$

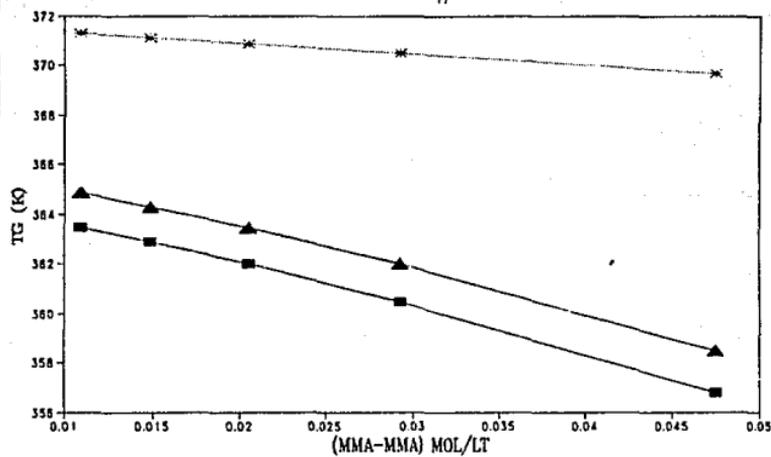
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 377.08 - 130.31 \text{ CD(B-B)}$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 372.17 - 41.36 \text{ CD(B-B)}$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 377.47 + 56.523 * \text{CD(B-B)}$$

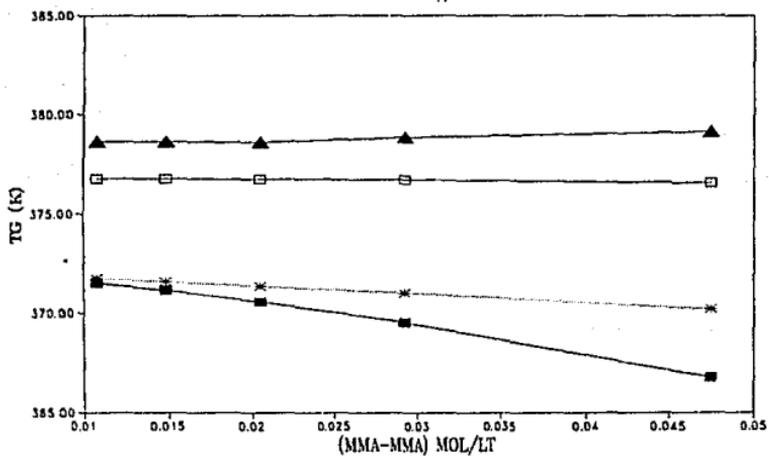
$$Tg_{\text{Couchman2}} = 376.84 - 5.39 \text{ CD(B-B)}$$

GRAFICA # 17



■ TG FOX × TG BARTON ▲ TG JOHNSTON

GRAFICA # 17



■ TG SUZUKI1 -x- TG SUZUKI2 ▲ TG COUCHMAN1 □ TG COUCHMAN2

TABLA # 18.

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.95
 (HEMA) = 0.05
 (I) = 2 E-03

TIEMPO. (seg)	CONC. DIADAS. (mol/lt)	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
1 E04	1.1323 E-03	374.38	376.60
1.1 E04	1.4731 E-03	374.32	376.59
1.2 E04	1.9596 E-03	374.19	376.57
1.3 E04	3.0033 E-03	373.56	376.52
1.4 E04	3.7604 E-03	371.51	376.45

CONC. DIADAS. (mol/lt)	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
1.1323 E-03	374.79	376.81	376.70
1.4731 E-03	374.73	376.78	376.69
1.9596 E-03	374.62	376.74	376.68
3.0033 E-03	373.56	376.50	376.62
3.7604 E-03	372.20	375.66	376.56

CONC. DIADAS. (mol/lt)	TG COUCHMAN1. °K	TG COUCHMAN2. °K
1.1323 E-03	378.12	377.70
1.4731 E-03	378.12	377.70
1.9596 E-03	378.12	377.70
3.0033 E-03	378.14	377.68
3.7604 E-03	378.22	377.67

ECUACIONES TABLA # 18

a) MMA = 0.95, 2HEMA = 0.05

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Fox} \end{array} = 375.85 - 1000.84 \text{ CD(B-B)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Barton} \end{array} = 376.67 - 55.61 \text{ CD(B-B)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Johnston} \end{array} = 376.12 - 902.32 \text{ CD(B-B)}$$

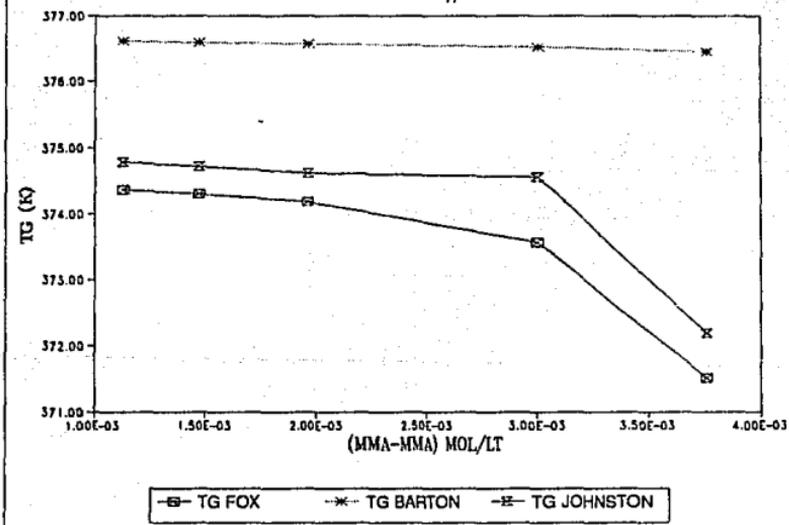
$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Suzuki1} \end{array} = 377.39 - 347.57 \text{ CD(B-B)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Suzuki2} \end{array} = 376.77 - 53.12 \text{ CD(B-B)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Couchman1} \end{array} = 377.0668 + 34.321 \text{ CD(B-B)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Couchman2} \end{array} = 377.69$$

GRAFICA # 18



GRAFICA # 18

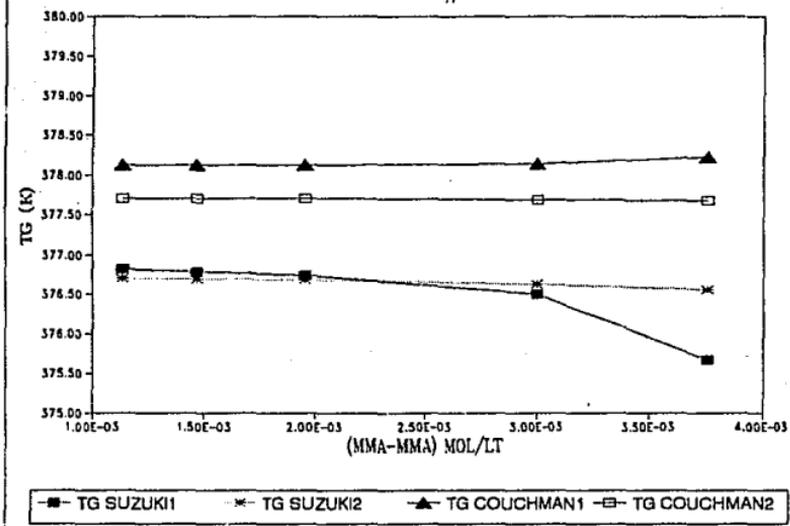


TABLA # 19

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.99
 (HEMA) = 0.01
 (I) = 2 E-03

TIEMPO. (seg)	CONC. DIADAS. (mol/lit)	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
6 E03	2.1829 E-05	377.39	377.75
7 E03	2.9917 E-05	377.44	377.76
8 E03	3.9934 E-05	377.52	377.78
9 E03	5.0517 E-05	377.83	377.82
1 E04	5.0984 E-05	377.96	377.84

CONC. DIADAS. (mol/lit)	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
2.1829 E-05	377.46	377.82	377.77
2.9917 E-05	377.50	377.83	377.78
3.9434 E-05	377.58	377.86	377.79
5.0517 E-05	377.85	377.95	377.84
5.0984 E-05	377.96	377.99	377.85

CONC. DIADAS. (mol/lit)	TG COUCHMAN1. °K	TG COUCHMAN2. °K
2.1829 E-05	378.02	377.95
2.9917 E-05	378.02	377.95
3.9434 E-05	378.01	377.95
5.0517 E-05	378.01	377.96
5.0984 E-05	378.00	377.96

ECUACIONES TABLA #19

c) MMA= 0.99, 2HEMA = 0.01

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Fox} \end{array} = 377.03 + 15735.21 \text{ CD(B-B)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Barton} \end{array} = 377.69 + 2413.14 \text{ CD(B-B)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Johnston} \end{array} = 377.15 + 13814.03 \text{ CD(B-B)}$$

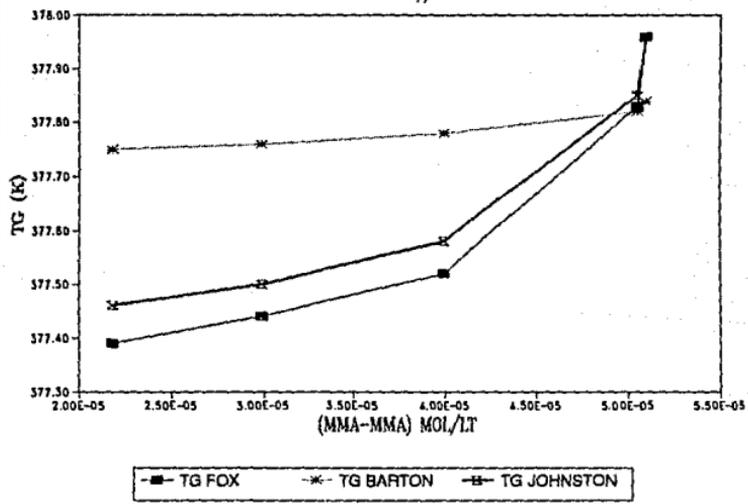
$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Suzuki1} \end{array} = 377.71 + 4667.87 \text{ CD(B-B)}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Suzuki2} \end{array} = 377.72 + 2222.69 \text{ CD(B-B)}$$

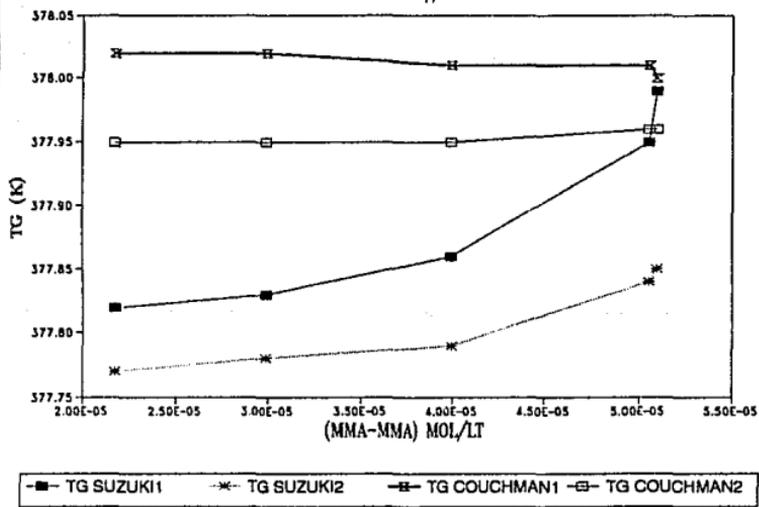
$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Couchman1} \end{array} = 378.0133$$

$$\begin{array}{l} \text{Tg} \\ \text{Couchman2} \end{array} = 377.954$$

GRAFICA # 19



GRAFICA # 19



Observando los resultados presentados por las tablas 17,18 y 19 se advierte que se presenta:

Un incremento en la concentración de diadas 2HEMA-2HEMA, a través del tiempo de polimerización.

Hay una tendencia marcada en la disminución de la Tg con respecto al tiempo de polimerización, mostrada por la mayoría de los modelos propuestos, exceptuando Couchman1, en donde aparece una ligera tendencia ascendente, y Couchman2, cuya valores de la Tg aparecen como una constante.

Así como un aumento en el valor de la Tg inicial del sistema, al irse incrementando la concentración inicial del MMA, presentándose un valor constante de la Tg, a través de la polimerización, cuando se alcanza valores de composición por arriba del 0.99 MMA.

VIII.8. VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CON RESPECTO A LA FRACCION DE ENLACES (HEMA - HEMA).

TABLA # 20.

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.51
(HEMA) = 0.49
(I) = 1 E-03

TIEMPO. (seg)	FRACC. ENLACES.	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
6 E03	0.30343	347.48	358.18
7 E03	0.31755	346.21	357.54
8 E03	0.34233	344.00	356.44
9 E03	0.43305	336.37	352.57
9.1 E03	0.52714	330.93	348.76

FRACC. ENLACES	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
0.30343	349.22	357.98	359.04
0.31755	347.92	356.54	358.41
0.34233	345.61	353.86	357.32
0.43305	337.34	342.67	353.48
0.52714	331.10	332.12	349.66

FRACC. ENLACES.	TG. COUCHMAN1. °K	TG COUCHMAN2. °K
0.30343	380.60	375.84
0.31755	380.93	375.87
0.34233	381.69	375.96
0.43305	389.42	376.74

ECUACIONES TABLA #20

Variación de la temperatura de transición vítrea con respecto a la fracción de enlaces 2HEMA-2HEMA.

a) MMA = 0.51, 2HEMA = 0.49

$$Tg_{\text{Fox}} = 369.81 - 74.93 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 370.89 - 42.10 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 373.79 - 82.03 E(B-B)$$

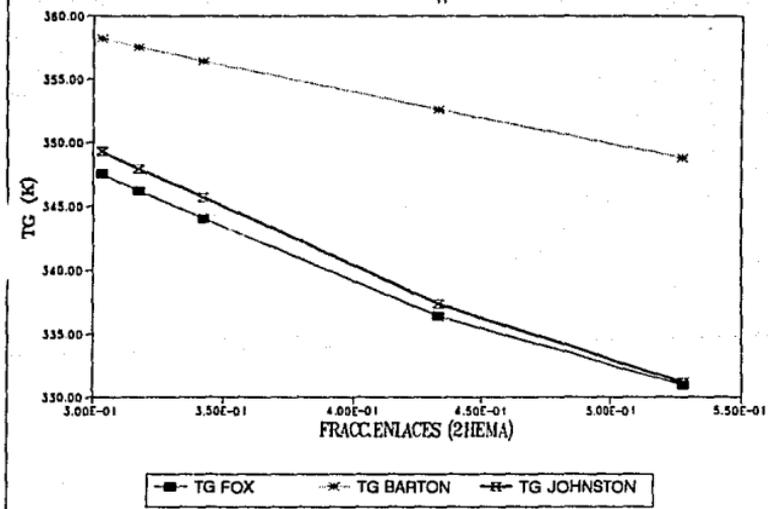
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 393.58 - 116.85 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 371.70 - 41.92 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 358.3624 + 71.0349 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 372.16 + 11.44 E(B-B)$$

GRAFICA # 20



GRAFICA # 20

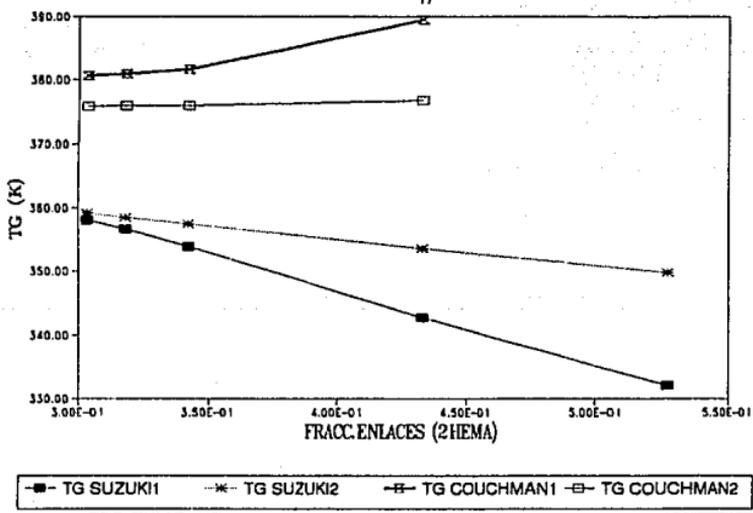


TABLA # 21.

VARIABLES FIJAS: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.6
 (HEMA) = 0.4
 (I) = 1 E-03

TIEMPO. (seg)	FRACC. ENLACES	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
7 E03	0.21026	351.95	362.61
8 E03	0.21886	350.96	362.19
9 E03	0.23201	349.45	361.55
1 E04	0.25634	346.65	360.41
1.1 E04	0.38750	333.27	354.72

FRACC. ENLACES	TG JOHNSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
0.21026	353.73	362.56	363.39
0.21886	352.74	361.61	362.98
0.23201	351.22	360.09	362.36
0.25634	348.37	357.04	361.25
0.38750	333.82	336.99	355.66

FRACC. ENLACES	TG COUCHMAN1. °K	TG COUCHMAN2. °K
0.21026	379.73	375.90
0.21886	379.89	375.88
0.23201	380.16	375.87
0.25634	380.81	375.87
0.38750	410.26	376.59

ECUACIONES TABLA #21

b) MMA= 0.6, 2HEMA = 0.4

$$Tg_{\text{Fox}} = 373.97 - 105.30 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 371.91 - 44.47 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 377.29 - 112.30 E(B-B)$$

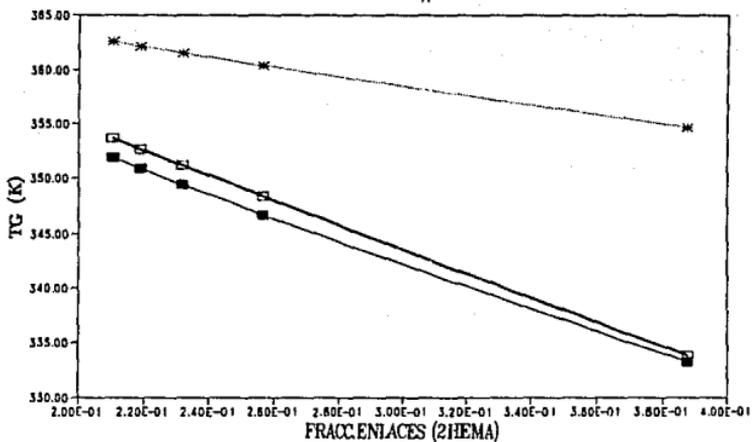
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 393.27 - 144.53 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 372.51 - 43.57 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 341.4355 + 173.5171 E(B-B)$$

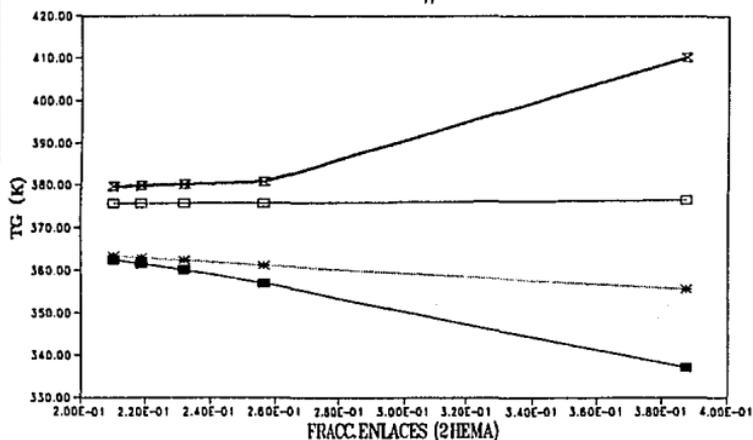
$$Tg_{\text{Couchman2}} = 375.011 e^{0.01 E(B-B)}$$

GRAFICA # 21



■ TG FOX * TG BARTON □ TG JOHNSTON

GRAFICA # 21



TG SUZUKI1
 TG SUZUKI2
 TG COUCHMAN1
 TG COUCHMAN2

TABLA # 22.

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.8
 (HEMA) = 0.2
 (I) = 1 E-03

TIEMPO. (seg)	FRACC. ENLACES	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
1.0 E04	5.8654 E-02	363.30	371.22
1.1 E04	6.0910 E-02	362.72	371.07
1.2 E04	6.4066 E-02	361.90	370.86
1.3 E04	6.8913 E-02	360.60	370.54
1.4 E04	7.8102 E-02	358.07	369.96

FRACC. ENLACES	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
5.8654 E-02	364.66	371.36	371.66
6.0910 E-02	364.12	371.00	371.51
6.4066 E-02	363.35	370.47	371.31
6.8913 E-02	362.13	369.60	371.01
7.8102 E-02	359.71	367.76	370.47

FRACC. ENLACES	TG COUCHMAN1. °K	TG COUCHMAN2. °K
5.8654 E-02	378.63	376.78
6.0910 E-02	378.67	376.76
6.4066 E-02	378.72	376.73
6.8913 E-02	378.81	376.69
7.8102 E-02	379.02	376.62

ECUACIONES TABLA #22

c) MMA = 0.8, 2HEMA = 0.2

$$Tg_{\text{Fox}} = 378.91 - 266.27 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 375.077 - 65.58 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 379.80 e^{(-0.69 E(B-B))}$$

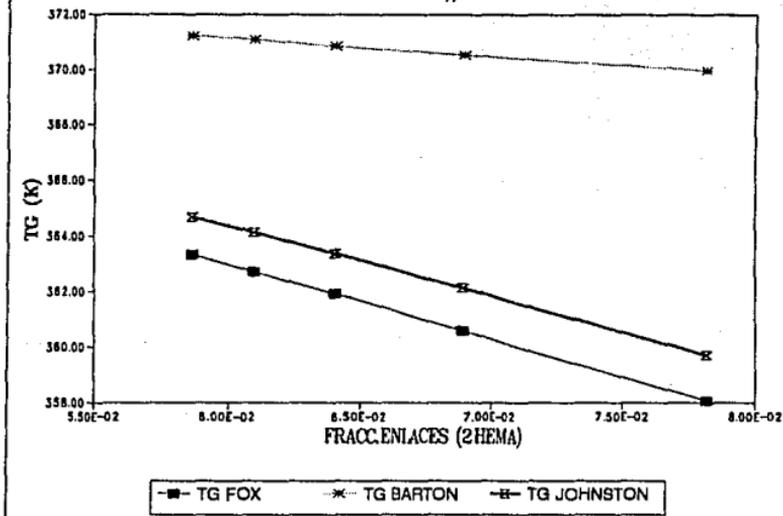
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 381.93 - 180.24 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 375.28 - 61.90 E(B-B)$$

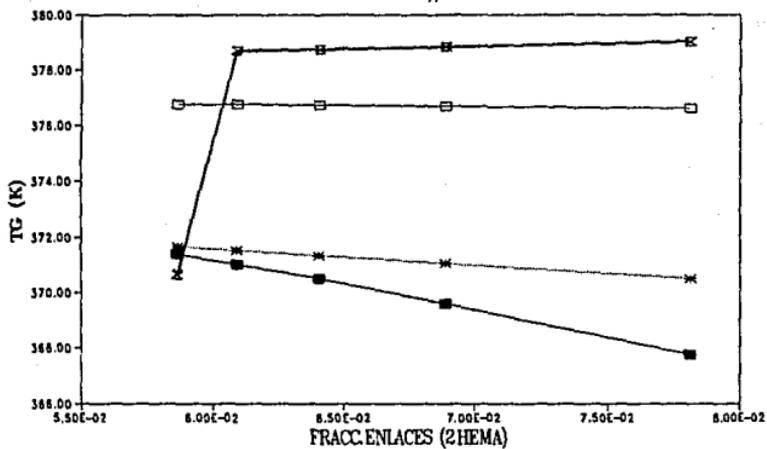
$$Tg_{\text{Couchman1}} = 376.4201 + 35.7704 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.2592 + 8.2136 E(B-B)$$

GRAFICA # 22



GRAFICA # 22



TG SUZUKI1
 TG SUZUKI2
 TG COUCHMAN1
 TG COUCHMAN2

TABLA # 23.

VARIABLES FIJAS: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.95
 (HEMA) = 0.05
 (I) = 1 E-03

TIEMPO. (seg)	FRACC. ENLACES	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
9.0 E03	3.5216 E-03	374.46	376.61
1.0 E04	3.5383 E-03	374.44	376.61
1.1 E04	3.5598 E-03	374.41	376.61
1.2 E04	3.5882 E-03	374.38	376.60
1.3 E04	3.6283 E-03	374.32	376.59
1.4 E04	3.6912 E-03	374.23	376.58
1.5 E04	3.8224 E-03	374.00	376.55
1.6 E04	4.3992 E-03	371.59	376.45

FRACC. ENLACES	TG JOHNSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
3.5216 E-03	374.85	376.84	376.71
3.5383 E-03	374.84	376.83	376.71
3.5598 E-03	374.81	376.82	376.70
3.5882 E-03	374.78	376.81	376.70
3.6283 E-03	374.73	376.79	376.69
3.6912 E-03	374.65	376.75	376.68
3.8224 E-03	374.44	376.67	376.66
4.3992 E-03	372.28	375.70	376.56

FRACC. ENLACES	TG COUCHMAN1. °K	TG COUCHMAN2. °K
3.5216 E-03	378.11	377.70
3.5383 E-03	378.11	377.70
3.5598 E-03	378.11	377.70
3.5882 E-03	378.12	377.70
3.6283 E-03	378.12	377.70
3.6912 E-03	378.12	377.70
3.8224 E-03	378.13	377.69
4.3992 E-03	378.22	377.67

ECUACIONES TABLA #23

d) MMA = 0.95, 2HEMA= 0.05

$$Tg_{\text{Fox}} = 385.91 - 3217.4 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 376.575$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 385.14 - 2888.19 E(B-B)$$

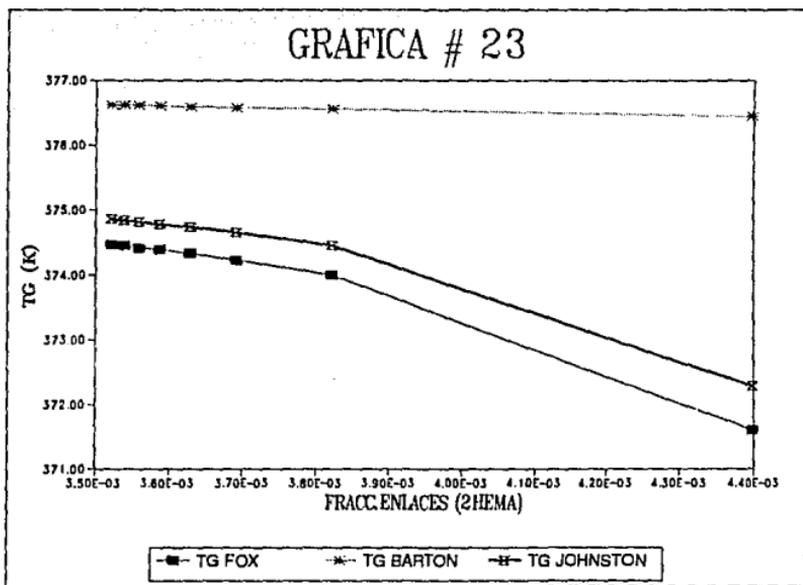
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 381.37 - 1273.35 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 377.3106 - 170.5992 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 377.13$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.695$$

GRAFICA # 23



GRAFICA # 23

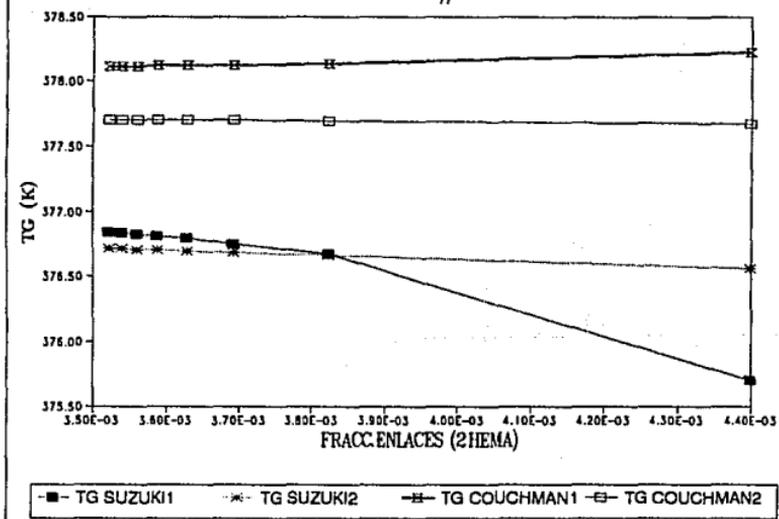


TABLA # 24.

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.99
 (HEMA) = 0.01
 (I) = 1 E-03

TIEMPO. (seg)	FRACC. ENLACES	TG FOX. °K	TG BARTON. °K
6.0 E03	1.2362 E-04	377.39	377.75
7.0 E03	1.1511 E-04	377.44	377.76
8.0 E03	1.0232 E-04	377.52	377.78
9.0 E03	7.0526 E-05	377.83	377.82
1.0 E04	6.1266 E-05	377.96	377.84

FRACC. ENLACES	TG JOHSTON. °K	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K
1.2362 E-04	377.46	377.82	377.77
1.1511 E-04	377.50	377.83	377.78
1.0232 E-04	377.58	377.86	377.79
7.0526 E-05	377.85	377.95	377.84
6.1266 E-05	377.96	377.99	377.85

FRACC. ENLACES	TG COUCHMAN1. °K	TG COUCHMAN2. °K
1.2362 E-04	378.02	377.95
1.1511 E-04	378.02	377.95
1.0232 E-04	378.01	377.95
7.0526 E-05	378.01	377.96
6.1266 E-05	378.00	377.96

ECUACIONES TABLA #24

e) MMA = 0.99, 2HEMA = 0.01

$$Tg_{\text{Fox}} = 378.46 - 8820.11 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 377.79$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 378.40 - 7741.12 E(B-B)$$

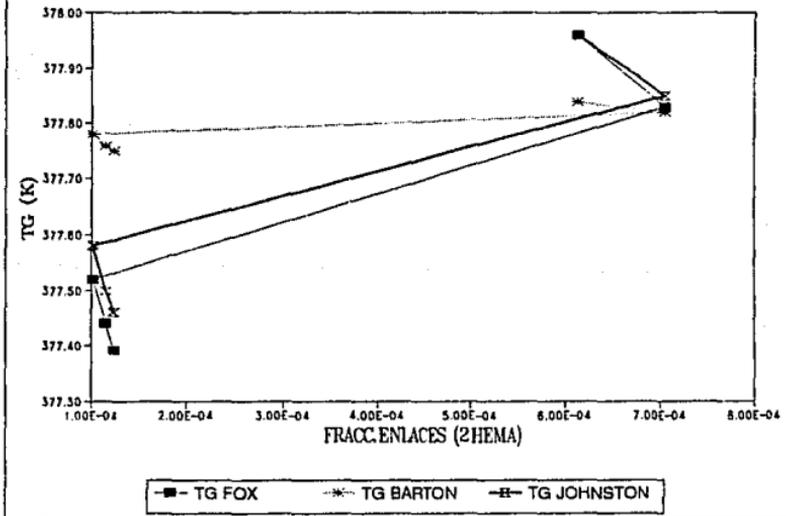
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 378.14 - 2624.77 E(B-B)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 377.806$$

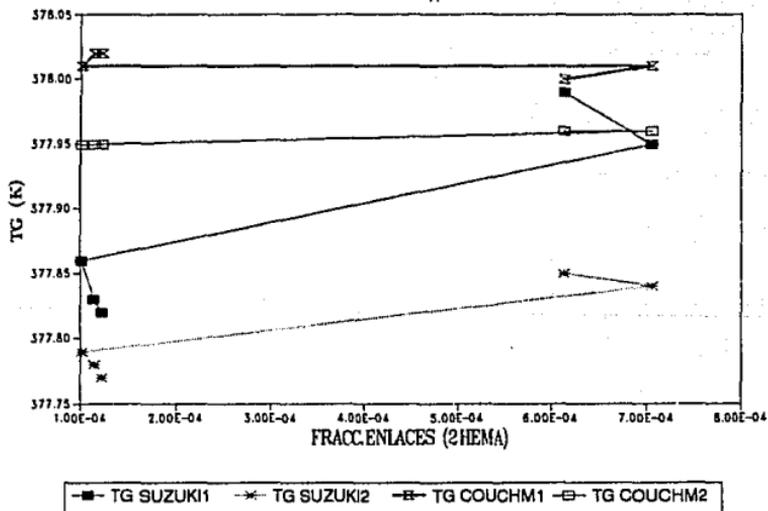
$$Tg_{\text{Couchman1}} = 378.012$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.954$$

GRAFICA # 24



GRAFICA # 24



Con respecto a la variación de la Tg y fracción de enlaces (2HEMA-2HEMA), se obtuvieron los siguientes resultados.

Un incremento de la concentración de diadas del 2HEMA-2HEMA, a través del tiempo.

Una disminución de la Tg del sistema polimérico en la mayoría de los modelos propuestos, exceptuando el modelo termodinámico de Couchman.

El decremento de la Tg, va haciendo menos perceptible hasta alcanzar niveles de constante, conforme se va incrementando el valor inicial de la concentración del MMA.

Un incremento de la Tg inicial del sistema, a una concentración mayor de MMA.

Proporcionalmente hay un mayor crecimiento en las diadas del 2HEMA-2HEMA y de las diadas alternas, que las formadas por el monómero MMA-MMA.

La disminución de la Tg, se debe a la aparición de unidades de microestructura, en donde interviene el 2HEMA.

A mayor tiempo de polimerización, mayor concentración de diadas 2HEMA-2HEMA (monómero más reactivo).

En un sistema polimérico, cuya relación es muy próxima a la equimolar, siempre se tendrá una mayor cantidad del monómero más reactivo en el producto final.

A mayor margen en el crecimiento de las diadas 2HEMA-2HEMA, mayor es el decremento sufrido por la Tg.

El crecimiento en la concentración de diadas se encontrará regulado por la concentración inicial del MMA, y el tiempo de reacción, encontrándose por lo tanto que el aspecto cinético juega un papel trascendental en la microestructura del copolímero.

VIII.9. VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CON RESPECTO AL TIEMPO DE REACCION.

TABLA # 25.

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentración de los monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.8
 (HEMA) = 0.2
 (I) = 2 E-03

TIEMPO. (seg)	TG FOX. °K	TG BARTON. °K	TG JOHSTON. °K
1000	364.96	371.71	366.21
3000	364.82	371.66	366.00
5000	364.52	371.57	365.80
7000	363.95	371.41	365.27
9000	362.91	371.12	364.30
11000	360.47	370.50	361.99
12576	339.35	366.57	340.63

TIEMPO. (seg)	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K	TG COUCHMAN1. °K
1000	372.36	372.12	378.53
3000	372.28	372.08	378.54
5000	372.10	371.99	378.56
7000	371.76	371.83	378.59
9000	371.12	371.56	378.65
11000	369.50	370.98	378.82
12576	347.45	367.27	384.62

TABLE # 25 (CONT.)

TIEMPO. (seg)	TG COUCHMAN2. %K
1000	376.85
3000	376.84
5000	376.83
7000	376.80
9000	376.76
11000	376.68
12576	376.46

ECUACIONES TABLA # 25

Variación de la temperatura de transición vítrea con respecto al tiempo.

a) MMA = 0.8, 2HEMA = 0.2

$$Tg_{\text{Fox}} = 370.86 - 1E-03 (t)$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 372.89 - 3.2 E-04 (t)$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 372.067 - 1.53 E -03 (t)$$

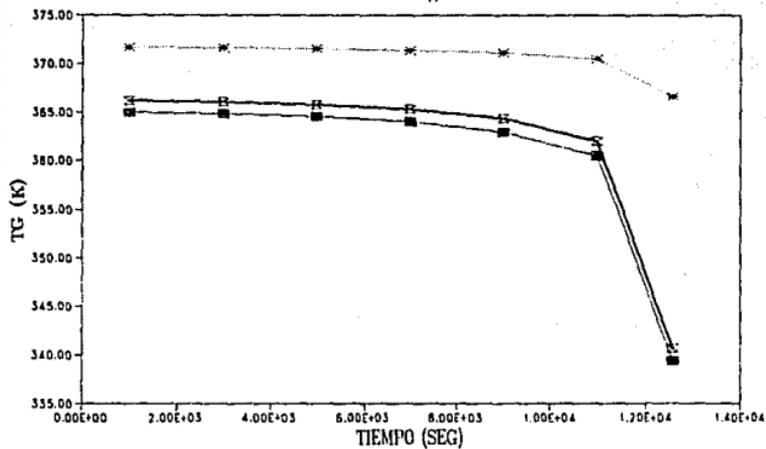
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 378.05 - 1.44 E-03 (t)$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 373.24 - 3.1 E-04 (t)$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 377.15 + 3.4 E-04 (t)$$

$$Tg_{\text{Couchman2}} = 376.94 - 3 E-05 (t)$$

GRAFICA # 25



■ - TG FOX x - TG BARTON ■ - TG JOHNSTON

GRAFICA # 25

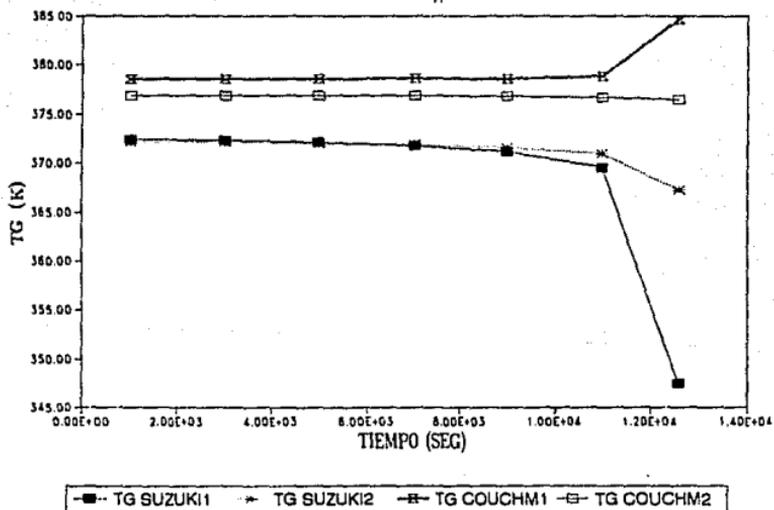


TABLA # 26.

Variables Fijas: Temperatura del medio, concentración de monómeros, concentración del iniciador.

(MMA) = 0.95
 (HEMA) = 0.05
 (I) = 2 E-03

TIEMPO. (seg)	TG FOX. °K	TG BARTON. °K	TG JOHSTON. °K
8.00 E03	374.45	376.61	374.84
9.00 E03	374.42	376.61	374.82
1.00 E04	374.38	376.60	374.79
1.10 E04	374.32	376.59	374.73
1.20 E04	374.19	376.57	374.62
1.30 E04	373.56	376.52	374.05
1.31 E04	371.51	376.45	372.20

TIEMPO. (seg)	TG SUZUKI1. °K	TG SUZUKI2. °K	TG COUCHMAN1. °K
8.00 E03	376.83	376.71	378.11
9.00 E03	376.82	376.71	378.11
1.00 E04	376.81	376.70	378.12
1.10 E04	376.78	376.69	378.12
1.20 E04	376.74	376.78	378.12
1.30 E04	376.50	376.62	378.14
1.31 E04	375.66	376.56	378.22

TABLA # 26 (CONT.)

TIEMPO. (seg)	TG COUCHMAN2. gK
8.00 E03	377.70
9.00 E03	377.70
1.00 E04	377.70
1.10 E04	377.70
1.20 E04	377.70
1.30 E04	377.68
1.31 E04	377.67

ECUACIONES TABLA #26

b) MMA = 0.95, 2HEMA = 0.05

$$Tg_{\text{Fox}} = 377.86 - 4.0 \text{ E-04 (t)}$$

$$Tg_{\text{Barton}} = 376.83 - 2.52 \text{ E-05 (t)}$$

$$Tg_{\text{Johnston}} = 377.908 - 3.0 \text{ E-04 (t)}$$

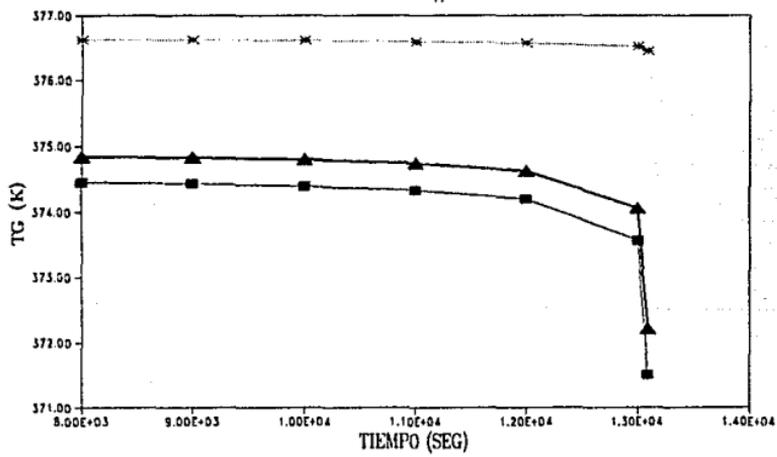
$$Tg_{\text{Suzuki1}} = 378.169 - 1.0 \text{ E-04 (t)}$$

$$Tg_{\text{Suzuki2}} = 376.925 - 2.37 \text{ E-05 (t)}$$

$$Tg_{\text{Couchman1}} = 377.9883 + 1.3431 \text{ E-05(t)}$$

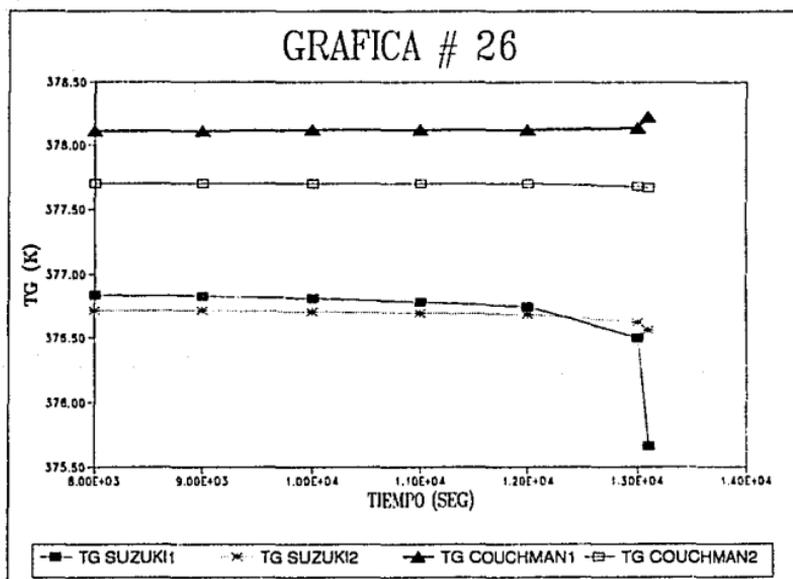
$$Tg_{\text{Couchman2}} = 377.6929$$

GRAFICA # 26



■ TG FOX x TG BARTON ▲ TG JONHSTON

GRAFICA # 26



En la variación de la Tg con respecto al tiempo, se observó lo siguiente:

A mayor tiempo de reacción, se produce una disminución de la Tg del sistema.

La tendencia de la Tg, es independiente de la concentración del iniciador y de la composición en la alimentación.

Al aumentar la concentración del iniciador, manteniendo las demás variables constantes, se observa a un mismo tiempo de reacción, que la proporción de descenso que se observa en la Tg, es proporcional a al aumento en la concentración del iniciador.

El modelo termodinámico de Couchman -1-, es el que presenta mayor discrepancia con respecto a los resultados esperados.

A mayor incremento inicial del MMA, se incrementa la Tg inicial del sistema.

A mayor concentración de iniciador, mayor velocidad de polimerización, manifestado en un aumento de la velocidad de propagación y transferencia entre unidades monoméricas, lo que implica un tiempo de reacción menor, que al final provoca una adición menor de unidades monoméricas en las secuencias de la microestructura, produciendo una disminución poco apreciable en el valor de la Tg a concentraciones mayores de iniciador.

La tendencia hacia la disminución de la Tg, es causada por la aparición en la microestructura del monómero 2HEMA.

La Tg inicial del sistema, tiende a un valor límite comparable con la del homopolímero formado del monómero que se presenta en mayor cantidad.

El nivel de disminución de la Tg, a mayor tiempo de reacción, va en relación directa con la formación de secuencias de diadas del 2HEMA en el copolímero.

CAPITULO IX.

CONCLUSIONES GENERALES.

- 1.- En nuestro sistema metacrílico (MMA-2HEMA), el valor de la Temperatura de Transición vítrea (Tg), va en relación directa con la microestructura manifestada por el copolímero en cada etapa.
- 2.- El valor presentado por el copolímero de temperatura de transición, guarda una relación directa con la concentración en la microestructura que tiene el monómero más reactivo, que en nuestro caso es el 2HEMA, es decir mientras más proporción exista de éste monómero en el sistema, mayor es la tendencia hacia la disminución por parte de la Tg, hasta alcanzar un valor cercano al del homopolímero (330 °K).
- 3.- La concentración manifestada por el otro monómero (MMA), solo tiene una injerencia importante en el valor inicial de la temperatura de transición vítrea del sistema.
- 4.- Por las características de reactividad de ambos monómeros, podemos decir que la cinética mostrada por la reacción tiende a la formación de secuencias alternas (Heteropolimerización), y secuencias puras del monómero más reactivo.
- 5.- El Peso molecular, en general no manifiesta gran influencia sobre el valor de la Tg.
- 6.- Las variables que muestran una gran influencia sobre la Tg del copolímero para nuestra reacción en especial es la concentración del iniciador, las concentraciones iniciales de los monómeros y el tiempo de reacción, dejando en segundo término la Temperatura del medio.

- 7.- Una microestructura constituida fundamentalmente por el monómero menos reactivo, no tiene ninguna influencia sobre la Tg, misma que se mantiene en un nivel constante.
- 8.- Por sus reactividades, el 2HEMA, tiende hacia la homopolimerización, y el MMA a la heteropolimerización.
- 9.- El rango de valor de la Tg de nuestro copolímero, se ubica entre las 2 temperaturas de transición vitreas de los homopolímeros respectivos.
- 10.- Con los datos experimentales de nuestro sistema (2HEMA-CO-MMA), reportados hasta el momento es muy difícil predecir un modelo único que se aproxime en toda la polimerización a un valor real en la Tg.
- 11.- Dependiendo del tiempo de polimerización, y de la concentración del iniciador así como de los monómeros serán los modelos termodinámicos o cinéticos los que realicen la mejor predicción de esta propiedad.
- 12.- En un mismo proceso polimérico se puede presentar zonas en donde los aspectos cinéticos tengan mayor importancia para la predicción de la Tg, y otras en donde las propiedades termodinámicas desempeñen el papel más trascendente.
- 13.- A concentraciones bajas e intermedias de iniciador, manteniendo una concentración no próxima a la del homopolímero, los modelos cinéticos dan la mejor predicción, en especial Fox y Johnston.
- 14.- A concentraciones altas de iniciador, los aspectos termodinámicos sobresalen sobre los cinéticos y hallamos una mejor concordancia en los modelos de Couchman.

- 15.- A concentraciones bajas de monómero, manteniendo temperatura e iniciador como constantes, los modelos cinéticos son los de mejor aproximación.
- 16.- A concentraciones altas del monómero MMA (>96%), en la composición del polímero, ningún modelo cinético o termodinámico es confiable en la predicción de la Tg, esto se manifiesta en el hecho de que a este nivel de concentración todos los modelos presentan el mismo valor de desviación con respecto a lo reportado experimentalmente.
- 17.- A concentraciones superiores del 96% de MMA, nuestro sistema se comporta de una manera idéntica al homopolímero del monómero, debido a la formación de un número apreciable de microestructuras únicas constituidas por MMA, el cuál expresa un comportamiento contrario de la heteropolimerización, mismo que lo caracteriza. Por esta razón bajo este nivel de composición es muy difícil identificar el aspecto que rige el valor de la Tg.
- 18.- Es imposible clasificar al fenómeno de transición vítrea como un fenómeno puramente cinético o termodinámico debido a que estos dos aspectos se hallan conjugados para la predicción correcta de la Tg.
- 19.- Los modelos cinéticos de Suzuki1 y Suzuki2 no manifiestan diferencias significativas en la predicción de la temperatura de transición vítrea.
- 20.- El modelo de Couchman2 resultó ser el de mejor aproximación con respecto al modelo de Couchman1 bajo las condiciones de polimerización manejadas.
- 21.- No hay una influencia significativa por parte de la temperatura del medio de reacción en el valor de la temperatura de transición vítrea.

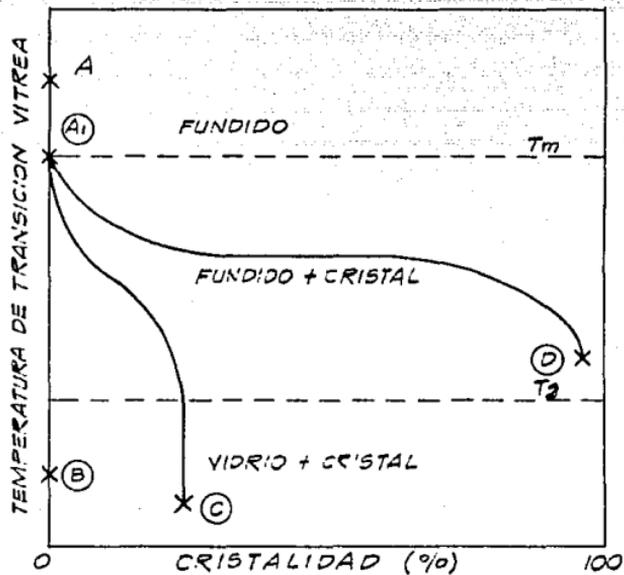
22.- Resumiendo las conclusiones obtenidas en relación al modelo que mejor predice el valor de la Tg del sistema 2Hidroxietil metacrilato -CO- Metil metacrilato se puede enunciar lo siguiente:

CONCENTRACION MMA	MODELO DE MEJOR PREDICCIÓN	ASPECTOS REGULADORES DE LA Tg.
< 85%	Modelo de Fox. Modelo de Johnston.	Cinéticos.
85% - 95%	Modelo de Couchman1 Modelo de Couchman2	Termodinámicos.
95%<	Ningún modelo es confiable	Difícil predecir que aspecto regula la Tg.

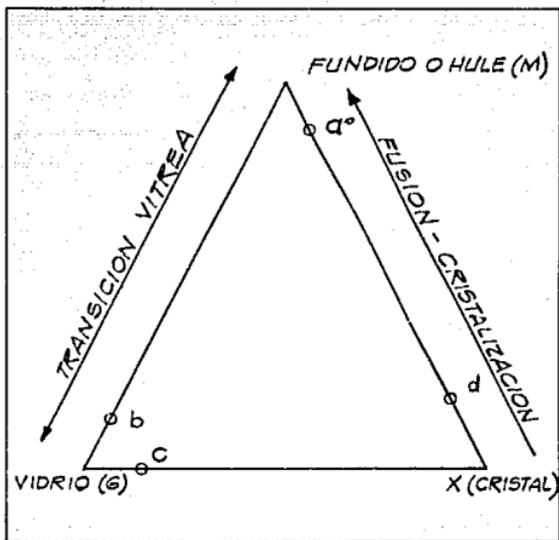
Con respecto a la concentración del iniciador, se obtuvieron las siguientes conclusiones.

CONCENTRACION INICIADOR	MODELO PROPUESTO
5 E-04 M.	Fox. Johnston.
1 E-03 - 2.5 E-03 M.	Fox. Johnston.
3E-03 M.<	Couchman1 Couchman2

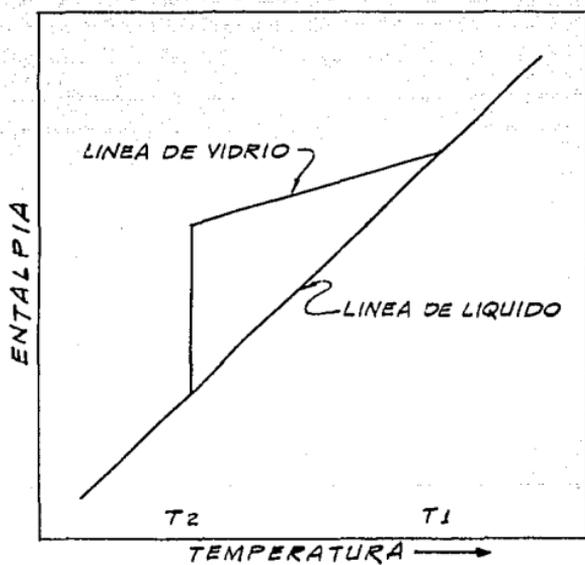
- 23.- La Concentración de iniciador óptima para trabajar con todos los modelos a un valor menor de desviación con respecto a los datos experimentales es de 2×10^{-3} M.
- 24.- Se sugiere incrementar los datos experimentales para este sistema, con el fin de poder determinar con mayor exactitud el modelo cinético o termodinámico que más se ajuste al valor real de la T_g .



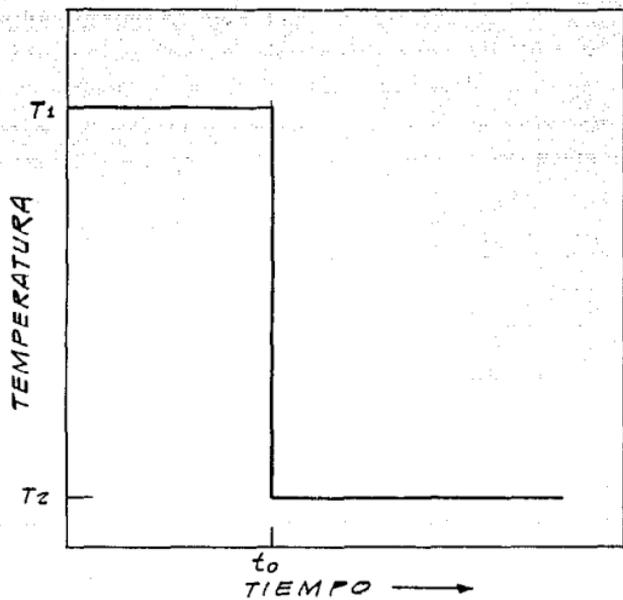
ESQUEMA 1



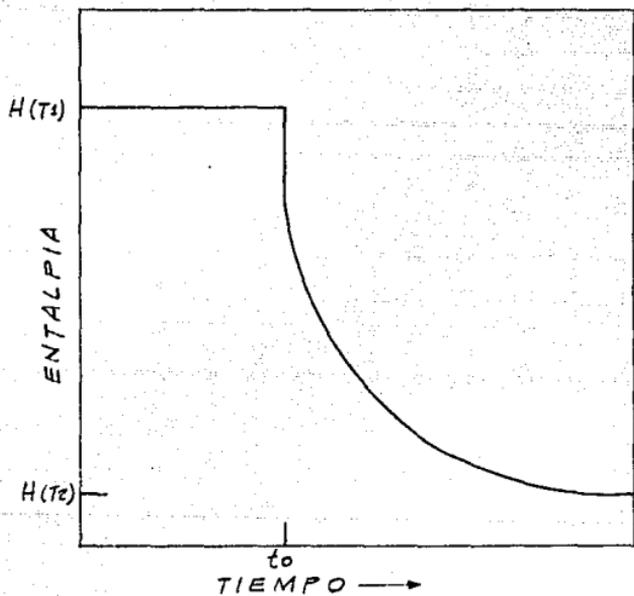
ESQUEMA 2



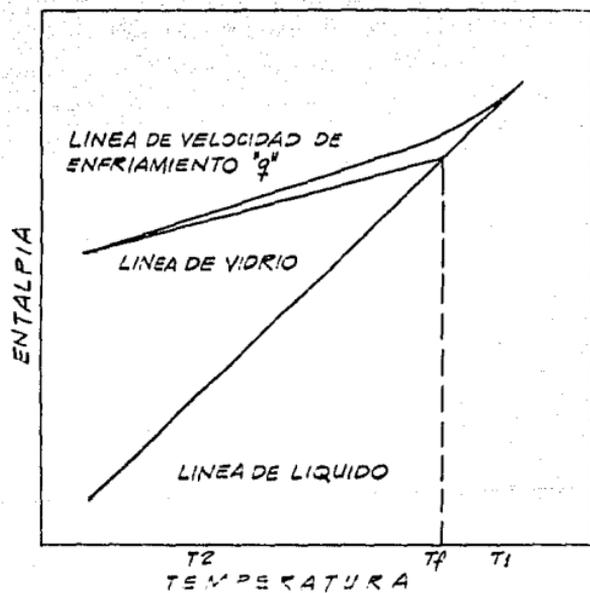
ESQUEMA 3



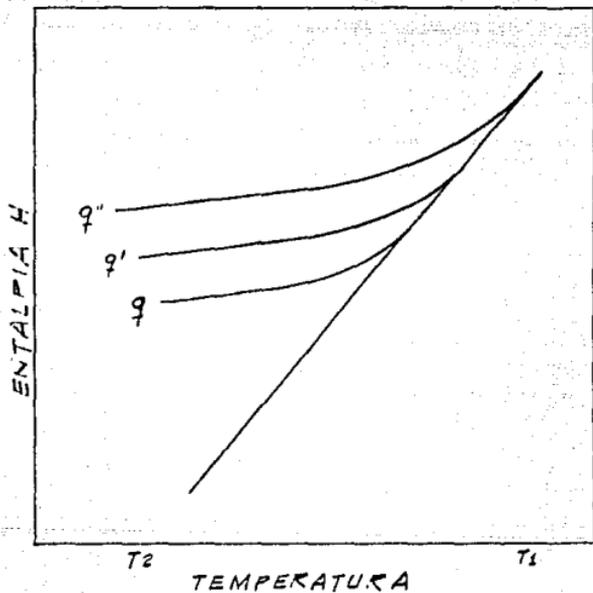
ESQUEMA 4



ESQUEMA 5

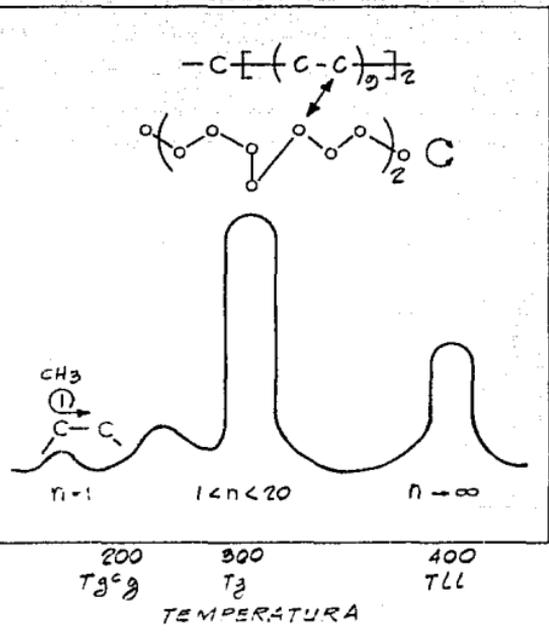


ESQUEMA N.º 6



ESQUEMA 7

PERDIDA DE LA ENERGIA MECANICA



ESQUEMA B

U L S A
ESCUELA DE QUIMICA
INGENIERIA QUIMICA

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

FECHA: 09/NOV/90
LUGAR: UNIVERSIDAD LA SALLE
REALIZADO POR: J. CARLOS FLORES SALAMANCA

```

1 CLS:PRINT "FECHA:(DIA/MES/AÑO) " :INPUT FS
2 P=1: M15="METIL METACRILATO" :A15="HMA"
3 M25="2-HIDROXETIL METACRILATO" :A25="ZHEMA"
4 FOR I=1 TO 19:PRINT:NEXT I
5 PRINT TAB(35) "U L S A" :PRINT
6 PRINT TAB(30) "ESCUELA DE QUIMICA":PRINT
7 PRINT TAB(30) "INGENIERIA QUIMICA"
8 FOR I=1 TO 9:PRINT:NEXT I
9 PRINT TAB(8) "PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA"
10 FOR I= 1 TO 11 :PRINT:NEXT I
11 PRINT TAB(20) "FECHA: " ;FS :PRINT
12 PRINT TAB(20) "LUGAR: UNIVERSIDAD LA SALLE":PRINT
13 PRINT TAB(20) "REALIZADO POR: CARLOS FLORES SALAMANCA";FOR I=1 TO 30:PRINT:
NEXT I
14 CLS:PRINT TAB(25) "DAME EL NOMBRE DE TUS MONOMEROS":PRINT:PRINT
15 PRINT:FOR I=1 TO 2
16 PRINT TAB(34) "MONOMERO ";I:INPUT M5(I):PRINT
17 NEXT I:PRINT
18 IF M5(1)= M15 THEN 26
19 IF M5(2)= M25 THEN 26
20 PRINT TAB(29) "DAME TUS ABREVIATURAS":PRINT
21 FOR I=1 TO 2
22 PRINT TAB(22) "ABREVIATURA DEL ";M5(I): INPUT A5(I)
23 NEXT I
24 M15 = M5(1):A15 = A5(1)
25 M25 = M5(2):A25 = A5(2)
26 COSUB 5000
27 PRINT:PRINT TAB(15) "DESEAS CAMBIAR ALGUNA CONCENTRACION INICIAL SI/NO":INPUT
SS:PRINT
28 IF SS = "NO" THEN GOTO 36
29 PRINT TAB(19) "CONCENTRACION INICIAL DEL ";M15: INPUT A0
30 PRINT TAB(19) "CONCENTRACION INICIAL DEL ";M25:INPUT B0:PRINT
31 PRINT TAB(36) "DEL INICIADOR=" :INPUT C10
34 PRINT TAB(25) "DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA" :INPUT AGO
35 PRINT TAB(34) "DEL SOLVENTE=" :INPUT S0:PRINT
36 PRINT:PRINT TAB(14) "DESEAS CAMBIAR LA EFICIENCIA DEL INICIADOR SI/NO":INPUT
SS:PRINT
37 IF SS = "NO" THEN GOTO 41
38 PRINT TAB(30) "EFICIENCIA DEL INICIADOR=" :INPUT FI
41 PRINT:PRINT TAB(12) "DESEAS CAMBIAR LOS PESOS MOLECULARES DE LOS MONOMEROS SI
/NO":INPUT SS:PRINT
42 IF SS = "NO" THEN GOTO 45
43 PRINT TAB(22) "PESO MOLECULAR DEL ";M15: INPUT M01
44 PRINT TAB(22) "PESO MOLECULAR DEL ";M25:INPUT M02:PRINT
45 PRINT:PRINT TAB(21) "DESEAS CAMBIAR SUS REACTIVIDADES SI/NO":INPUT SS:PRINT
46 IF SS = "NO" THEN GOTO 49
47 PRINT TAB(29) "DEL ";M15; "=" :INPUT RA
48 PRINT TAB(29) "DEL ";M25; "=" :INPUT RB
49 PRINT
50 PRINT TAB(11) "DESEAS CAMBIAR LAS ENTALPIAS O TEMPERATURA DE REACCION, SI/NO"
:INPUT SS:PRINT
51 IF SS = "NO" THEN GOTO 55
52 PRINT TAB(19) "ENTALPIA DE REACCION DEL ";M15; "=" :INPUT HR1
53 PRINT TAB(19) "ENTALPIA DE REACCION DEL ";M25; "=" :INPUT HR2:PRINT
54 PRINT TAB(28) "TEMPERATURA DE REACCION=" :INPUT T0:PRINT
55 PRINT:PRINT:PRINT TAB(20) "A QUE CONVERSION DEL MONOMERO UNO DESEAS LLEGAR":I
NPUT CONF1:PRINT
56 CLS
95 FOR I=1 TO 27 :PRINT:NEXT I
110 PRINT TAB(30) "UNIVERSIDAD LA SALLE":PRINT
120 PRINT "ESC. DE QUIMICA": TAB(66) "ING. QUIMICA"
125 PRINT:PRINT TAB(16) "CALCULO DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA"
130 PRINT "....."
*****
140 PRINT FS, TAB(20) M15"--M25: TAB(73) "PAG. 1"
180 FOR I= 1 TO 15: PRINT
190 NEXT I
200 REM PROGRAMA PRINCIPAL
210 DIM Y(4), DERY(4), D(2,2), T(2,2,2), G(5), PHI(4), SAVEY(4), P(2,2), L(2,2,2)
}
220 FOR I=1 TO 4
230 DERY(I)=.5
240 NEXT I
250 Y(1)=A0
270 Y(2)= B0
280 Y(3)=T0
290 Y(4)=TCD
300 X=.001
310 CAF= A0*(1 - CONFH1)

```

```

320 FOR I= 1 TO 4: PHI(I)=0
321 SAVEY(I)=0:NEXT I
322 PRINT TAB(16) "DATOS INICIALES:";IFOR I=1 TO 4 :PRINT:NEXT I
325 PRINT TAB(19) "CONCENTRACIONES(MOL/LT)"
326 PRINT TAB(35) A1$; "-" ;TAB(48) USING "#.####";AD
327 PRINT TAB(35) A2$; "-" ;TAB(48) USING "#.####";BD
330 IF =-1:PRINT:PRINT
340 PRINT TAB(25) "TEMPERATURAS(K):"
342 PRINT TAB(32) "REACCION=" " USING "###.####";TO
346 PRINT TAB(20) "AGUA DE ENFRIAMIENTO=" " USING "###.####";TCO:PRINT:PRINT
348 PRINT:PRINT TAB(13) "CONCENTRACION FINAL(MOL/LT);"
349 PRINT TAB(37) A3$; "-" ;TAB(48) USING "#.####";CAF
350 B=0:A=0:DB=0:DF=0:SE=0
351 DC=0:DE=0:DF=0:DO=0:E=0
352 FOR I=1 TO 20:PRINT:NEXT I
360 FOR I=1 TO 2
370 FOR J=1 TO 2
380 D(I,J)=0
420 NEXT J
430 NEXT I
440 FOR I = 1 TO 5
450 G(I)=0
460 NEXT I
480 ACPHNI=0
490 TEMPO=0
500 CPTG1=4.015+ .8813*TG(1)-.000033*(TG(1))^2-1.369E-09*(TG(1))^3
510 CPTG2=-9.03+ .1323*TG(2)-.0000466*(TG(2))^2-2.3664E-08*(TG(2))^3
530 S=SO
540 AG = AGO
550 GOSUB 4000
555 FOR I=1 TO 18:PRINT:NEXT I
560 PRINT "*****"
565 FOR I=1 TO 5 :PRINT: NEXT I
570 PRINT TAB(22) "PESO MOLECULAR NUMERAL INSTANTANEO"
575 PRINT TAB(33) USING "##.####"----";PMNI
576 PRINT:PRINT:PRINT
580 PRINT TAB(22) "PESO MOLECULAR NUMERAL ACUMULADO"
590 PRINT TAB(33) USING "##.####"----";ACPMNI
592 FOR I = 1 TO 5:PRINT:NEXT I
595 PRINT"*****"
597 FOR I=1 TO 27:PRINT:NEXT I
600 CLS:PRINT "DESEAS CAMBIAR DE MONOMEROS SI/NO":INPUT S$
610 IF S$="SI" THEN GOTO 640
620 PRINT:PRINT "DESEAS CAMBIAR DE CONCENTRACIONES INICIALES SI/NO":INPUT S$
625 IF S$="SI" THEN GOTO 650
630 GOTO 660
640 FOR I= 1 TO 32 :PRINT:NEXT I: GOTO 14
650 FOR I= 1 TO 30 :PRINT:NEXT I: GOTO 27
660 END
800 REM SUBROUTINA DE DERIVADAS
810 T=Y(3): TC=Y(4)
820 F1 = Y(1)/(Y(1)+Y(2))
830 F2 = Y(2)/(Y(1)+Y(2))
840 CX = (AO +BD-Y(1)-Y(2))/(AO+BO)
850 F11 = (RA*F1^2+F1*F2)/(RA*F1^2+2*F1*F2+RB*F2^2)
860 F22 = 1 - F11:IF T=0 THEN T=.5: IF TC=0 THEN TC=.5
870 CKTC11 = 3.588E-08 * EXP(-881.3/T):CKTC22 = 73500001
880 CKTD11 = 1.079E+09*EXP(-1259/T):CKTD22 = 75000001
890 CKTC = F11*CKTC11+F22*CKTC22
900 CKTD = (F11*CKTD11+F22*CKTD22)/2
910 CKT = CKTC + CKTD
920 CKDI = 1248401*EXP(-154001/T);IF CKDI=0 THEN CKDI=.00001
930 CIN = CIO * EXP(-CKDI*(CKDI)*(-X));IF CIN=0 THEN CIN=CIO
1010 RIN = 2*FI*CKDI*CIN
1020 CK11 = 644.7*EXP(-2.518/T):CKTR11=.000017*CK11:CKTR12=3.575E-05*CK11
1030 CK22 = 126:CKR21=.000017*CK22:CKR22=3.575E-05*CK22
1040 DA = RA*Y(1)^2+2*Y(1)*Y(2)+RB*Y(2)^2
1050 DB = RA*Y(1)/CK11
1060 DC = RB*Y(2)/CK22
1070 RP=(RIN/DA) * S*(DA/DB) * (DA/(DA+DB))
1080 DERY(1)=( RP/DA) * (RA*Y(1)^2+Y(1)*Y(2)+CKR11*Y(1)/DB+CKR21*Y(1)/DC+RIN*DA/
RP)*(-X)
1090 DERY(2)= (RP/DA) * (RB*Y(2)^2+Y(1)*Y(2)+CKR21*Y(2)/DB+CKR22*Y(2)/DC+RIN*DA/
RP)*(-X)
1100 CP1 = 4.015 + .0813 * (T) - .000033 * (T)^2 -1.369E-09 * (T)^3
1110 CP2 = 1.03 + .1323 * (T) - 4.665E-05 * (T)^2 -2.3664E-08*(T)^3
1115 DIF(1) = CP1 - CPTG1: DIF(2)= CP2 - CPTG2
1116 DF(1,2) = ((CP1+CP2)/2)-((CPTG1+CPTG2)/2)

```

```

1120 CP = F11*CP1+F22*CP2
1130 Q = 1960*(TC-7)
1140 DERY(3) = (Q-V*(HR1*RA+HR2*RB))/(MT*CP-X*3600)
1150 CPC = 7.701 + .0004595 * (TC) + 2.521E-06 * (TC)2
1160 DERY(4) = Q/(WC * CPC *3600)
1170 IF ABS(T-Y(3)+DERY(3))<=.5 THEN RETURN
1180 T = Y(3)+DERY(3)
1190 TC = Y(4)+DERY(4)
1200 GOTO B50
1210 RETURN
2000 REM "SUBROUTINA DE MICROESTRUCTURA"
2010 CONV = (AO+BO-Y(1)-Y(2))/(AO+BO)
2020 CKTR1 = 0*CK11+CKTR12-0*CK22
2030 CKTRS1 = .00005*CK11;CKTRS2 = .0000081*CK22
2040 CKTRAG1 = 9.9999992-03*CK11;CKTRAG2 = .038*CK22
2050 RTRMON = (RP/DA) * (DS*(CKTR11*Y(1)+CKTR12*Y(2)))+DC*(CKR21*Y(1)+CKR22*Y(2))
2060 RTRI = (RP/DA) * CN*(DB*CKTR11+DC*CKTR12)
2070 CM1R = RP*DB/DA;CM2R = RP*DC/DA
2080 DTEMPO = X-TEMPO
2090 DS = S * DTEMPO * (CKTRS1*CM1R+CKTRS2*CM2R)
2100 S = S - DS
2110 IF S < 0 THEN S = 0
2120 DAG = AG * DTEMPO * (CKTRAG1 * CM1R + CKTRAG2 * CM2R)
2130 AG = AG - DAG
2140 IF AG < 0 THEN AG = 0
2150 TEMPO = X
2160 RTRS = (RP/DA) * S * (CKTRS1 * DB + CKTRS2 * DC)
2170 RTRAG = (RP/DA) * AG * (CKTRAG1 * DB + CKTRAG2 * DC)
2180 RT = CKT * (CM1R + CM2R)2
2190 RTOT = RT + RTRMON + RTRI + RTRS + RTRAG
2200 IF RTOT <= 0 THEN GOTO 2230
2210 C = RP/RTOT
2220 DP = (1+C)/(1-C);DP1=ABS(DP)
2230 MO = F11 * MO1 + F22 * MO2
2240 PMNI = MO * DP1
2250 ACPMNI = ACPMNI + PMNI * CONV
2260 IF CONV < .0000001 THEN RETURN
2270 G(1) = CONV IF G(1) = 0 THEN G(1) = .00001
2290 P(1,1) = RA * Y(1)/(RA*Y(1)+Y(2))
2300 P(1,2) = Y(2)/(RA*Y(1)+Y(2))
2310 P(2,1) = Y(1)/(Y(1)+RB*Y(2))
2320 P(2,2) = RB * Y(2)/(Y(1)+RB*Y(2))
2330 A = P(2,1)/(P(1,2)+P(2,1))
2340 B = P(1,2)/(P(1,2)+P(2,1)); G(3) = G(1) - G(2)
2350 D(1,1) = A * P(1,1) * G(3) + D(1,1)
2360 D(1,2) = A * P(1,2) * G(3) + D(1,2)
2370 D(2,2) = B * P(2,2) * G(3) + D(2,2)
2380 D(2,1) = D(1,2)
2390 F = D(1,1) + 2*D(1,2) + D(2,2)
2395 IF F = 0 THEN F = .000001
2400 FD(1,1) = D(1,1)/F
2410 FD(1,2) = D(1,2)/F
2420 FD(2,1) = FD(1,2)
2430 FD(2,2) = D(2,2)/F
2440 G(4) = G(4) + (G(3)*A/D(1,2))
2450 G(5) = G(5) + (G(3)*B/D(2,1))
2460 G(2) = 0(4)
2470 WAA=D(1,1)
2480 WAB=D(1,2)*2
2490 WBB=D(2,2)
2500 WLA=G(4)
2510 WLB=G(5)
2515 IF PASS=1000 THEN GOSUB 7000
2520 IF Y(1)<=CAF THEN GOSUB 7000
2530 IF PASS<1000 THEN RETURN
3000 REM SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE LA TG
3010 REM COUCHMAN 1
3020 FOR I = 1 TO 2
3030 D = D + Y(I)*DIF(I)*LOG(TG(I))
3040 E = E + Y(I)*DIF(I)
3050 NEXT I:IF D=0 THEN TGCL = 0 ; IF D=0 THEN GOTO 3070
3060 TGCL = EXP(D/E);D=D/E=0
3070 REM COUCHMAN 2
3080 G = FD(1,1)*DIF(1)*LOG(TG(1))+FD(1,2)*DF(1,2)*LOG(TGAB)+FD(2,2)*DIF(2)*LOG(TG(2))
3090 J = FD(1,1)*DIF(1)+FD(1,2)*DF(1,2)+FD(2,2)*DIF(2)
3095 IF K=0 THEN KW=.001
3100 TGCL2 = EXP(G/K)
3110 REM JOHNSTON
3120 FPI = (MO1*F1)/(MO1*F1+MO2*F2)

```

```

1130 FP2 = (M02*F2)/(M01*F1+M02*F2)
1140 TGPJ = FP1*P(1,1)/TG(1)+{(FP1*P(1,2)+FP2*P(2,1))/((TG(1)+TG(2))/2)}+FP2*P(2,2)/TG(2):IF TGPJ=0 THEN TGPJ=1000001
1150 TGJ = 1/TGPJ
1160 REM SUZUKI 1
1170 NR = 400*F1*F2/((1+4*F1*F2*(ABS(.86*1.06-1))2-.5))
1180 TGT1 = F1*TG(1)+TG(2)*F2+(NR/100)*(TGAB-(TG(1)+TG(2))/2)
1190 REM SUZUKI 2
1200 TGT2 = FD(1,1)*TG(1)+FD(2,2)*TG(2)+2*FD(1,2)*TGAB
1210 REM BARTON
1220 A(2,1) = A(1,2)
1230 FOR I = 1 TO 2
1240 FOR J = 1 TO 2
1250 SE = SE + FD(I,J)*A(I,J)
1260 NEXT J
1270 NEXT I
1280 FOR I = 1 TO 2
1290 FOR J = 1 TO 2
1295 IF SE=0 THEN E(I,J)=0:IF SE=0 THEN GOTO 3310
1300 E(I,J)= FD(I,J)*A(I,J)/SE
1310 NEXT J
1320 NEXT I
1340 TGB = E(1,1)*TG(1)+E(2,2)*TG(2)+(E(1,2)+E(2,1))*TGAB
1350 SE = 0
1360 REM FOX
1370 TGPF = FP1/TG(1) + FP2/TG(2)
1380 TGP = 1/TGPF
1390 RETURN
4000 REM SUBROUTINA RUNGE KUTTA
4010 REM "PASO 1"
4015 PASS=PASS+1 :IF PASS=1001 THEN PASS=0
4030 GOSUB 800
4050 REM "PASO 2"
4060 FOR J=1 TO 4
4070 SAVEY(J)=Y(J)
4080 PHI(J)=DERY(J)
4090 Y(J) = SAVEY(J)+.5* H *DERY(J)
4100 NEXT J
4110 X=X+.5*H
4130 GOSUB 800
4140 REM "PASO 3"
4150 FOR J = 1 TO 4
4160 PHI(J)=PHI(J)+2*DERY(J)
4170 Y(J) = SAVEY(J)+.5*H*DERY(J)
4180 NEXT J
4200 GOSUB 800
4210 REM "PASO 4"
4220 FOR J = 1 TO 4
4230 PHI(J)=PHI(J)+2*DERY(J)
4240 Y(J)=SAVEY(J)+H*DERY(J)
4250 NEXT J
4260 X=X+.5*H
4280 GOSUB 800
4290 REM "PASO 5"
4310 FOR J = 1 TO 4
4320 Y(J)=SAVEY(J)+(PHI(J)+DERY(J))*(H/6)
4330 NEXT J
4350 IF Y(1)<=CAF THEN GOTO 4360
4360 GOSUB 2000
4365 GOSUB 3000
4370 GOTO 4010
4380 GOSUB 2000
4385 GOSUB 3000
4390 RETURN
5000 REM SUBROUTINA DE DATOS
5010 READ A0, B0, C10, A00, S0, A(1,1), A(1,2), A(2,2)
5020 DATA 0.925, 0.075, 3E-03, 0, 0, 13, 14, 15
5030 READ FI, CONFMI, M01, M02
5040 DATA 0.7, 0.015, 100.12, 130.14
5050 READ RA, RB, V, MT, TG(1), TG(2), TGAB
5060 DATA 0.86, 1.06, 2, 205.25, 378, 130, 367.59
5070 READ HRL, HR2, WC, TO, TCO
5080 DATA -1.3979 E04, -1.206 E04, 153, 343.15, 298.15
5090 RETURN
7000 REM SUBROUTINA DE IMPRESION
7010 P=P+1
7020 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT TAB(30) "UNIVERSIDAD LA SALLE":PRINT
7030 PRINT TAB(2) "ESC. DE QUIMICA"; TAB(66) "ING. QUIMICA"
7040 PRINT:PRINT TAB(16) "CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA"
7050 PRINT "*****"

```

```

*****
7060 PRINT:PRINT FS, TAB(18) M1$ - "M2$; TAB(73) "PAG." USING "###";P
7070 FOR I = 1 TO 4:PRINT:NEXT I
7080 PRINT:PRINT TAB(14) "TIEMPO DE REACCION(SEG)=",TAB(46) USING "##.####";
(-X)
7090 PRINT
7100 PRINT TAB(14) "TEMPERATURA DE REACCION(K)=",TAB(46) USING "##.####";Y(3)
)
7110 PRINT: PRINT TAB(14) "% DE CONVERSION GLOBAL=",TAB(46) USING "##.####";
CONV
7120 PRINT:PRINT:PRINT TAB(14) "CONCENTRACIONES(MOL/LT):"
7130 PRINT TAB(35) A1$; "=",TAB(46) USING "##.####";Y(1)
7140 PRINT TAB(35) A2$; "=",TAB(46) USING "##.####";Y(2)
7150 PRINT TAB(26) "DEL INICIADOR=", TAB(46) USING "##.####";CIN
7160 PRINT:PRINT:PRINT TAB(4) "CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):"
7170 PRINT TAB(29) A1$; "-";A1$; "=",TAB(46) USING "##.####";WAA
7180 PRINT TAB(29) A1$; "-";A2$; "=",TAB(46) USING "##.####";WAB
7190 PRINT TAB(29) A2$; "-";A2$; "=",TAB(46) USING "##.####";WBB:PRINT
7200 PRINT:PRINT:PRINT TAB(4) "LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:"
7210 PRINT TAB(35) A1$; "=",TAB(46) USING "##.####";WLA
7220 PRINT TAB(35) A2$; "=",TAB(46) USING "##.####";WLB
7230 PRINT:PRINT:PRINT TAB(4) "FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:"
7240 PRINT TAB(29) A1$; "-";A1$; "=",TAB(46) USING "##.####";E(1,1)
7250 PRINT TAB(29) A1$; "-";A2$; "=",TAB(46) USING "##.####";E(1,2)
7260 PRINT TAB(29) A2$; "-";A2$; "=",TAB(46) USING "##.####";E(2,2)
7270 PRINT:PRINT:PRINT TAB(4) "TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(K):"
7280 PRINT TAB(27) "FOX =", TAB(46) USING "##.####";TGF
7290 PRINT TAB(27) "DARTON =", TAB(46) USING "##.####";TGB
7300 PRINT TAB(27) "JOHNSTON =", TAB(46) USING "##.####";TGJ
7310 PRINT TAB(27) "SUZUKI1 =", TAB(46) USING "##.####";TGZ1
7320 PRINT TAB(27) "SUZUKI2 =", TAB(46) USING "##.####";TGZ2
7330 PRINT TAB(27) "COUCHMAN1 =", TAB(46) USING "##.####";TGC1
7340 PRINT TAB(27) "COUCHMAN2 =", TAB(46) USING "##.####";TGC2
7350 FOR I = 1 TO 10:PRINT:NEXT I
7360 RETURN
OKY

```

U. L. S. A.
ESCUELA DE QUÍMICA
INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA

FECHA: 30 ENERO 1992
LUGAR: UNIVERSIDAD LA SALLE
REALIZADO POR: CARLOS FLORES SALAMANCA

CALCULO DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1992

METILMETACRILATO-2 HIDROXIETILMETACRILATO

Pag. 1

DATOS INICIALES:

CONCENTRACIONES (MOL/LT)

MMA=	0.9250
HEMA=	0.0750

TEMPERATURAS (C):

REACCION=	343.1500
AGUA DE ENFRIAMIENTO=	298.1500

CONCENTRACION FINAL (MOL/LT):

MMA=	0.0453
------	--------

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1992 METILMETACRILATO - 2 HIDROXIMETILMETACRILATO

Pag. 3

TIEMPO DE REACCION (SEG) = 1.0010E+00
 TEMPERATURA DE REACCION (K) = 3.4318E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL = 1.5721E+02

CONCENTRACIONES (MOL/LT):

MMA = 9.1507E-01
 2HEMA = 7.4204E-01
 DEL INICIADOR = 3.0000E-02

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):

MMA-MMA = 1.1463E-02
 MMA-2HEMA = 5.1652E-03
 2HEMA-2HEMA = 9.3231E-05

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA = 1.4284E+02
 2HEMA = 1.7637E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA = 9.2459E-01
 MMA-2HEMA = 8.3360E-02
 2HEMA-2HEMA = 1.7782E-02

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (K):

POX = 1.7201E+02
 LAPTON = 1.7523E+02
 GURAFOL = 1.7533E+02
 SUZULIN = 1.7635E+02
 LUSTAL = 1.7747E+02
 COUCHMAN = 1.7859E+02
 COUCHMAN2 = 1.7971E+02

CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1972 METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 4

TIEMPO DE REACCION(SEG)=	3.0020E+02
TEMPERATURA DE REACCION(°C)=	3.4318E+02
NO. DE CONVERSION GLOBAL=	7.1104E+02
CONCENTRACIONES (MOL/LIT):	
MMA=	8.9570E-01
HEMA=	7.3196E-02
DEL INICIADOR=	3.0000E-03
CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LIT):	
MMA-MMA=	2.5975E-02
MMA-HEMA=	4.9159E-02
HEMA-HEMA=	2.1212E-01
LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:	
MMA=	1.5333E+02
HEMA=	1.4754E+01
FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:	
MMA-MMA=	8.2421E-01
MMA-HEMA=	8.4010E-02
HEMA-HEMA=	7.7662E-02

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(°C):	
FOY =	3.7277E+02
BARTON =	3.7529E+02
SCHNITZ =	3.7377E+02
SUZUKI =	3.7620E+02
SUZUKI =	3.7603E+02
COUCHMAN =	3.7317E+02
COUCHMAN =	3.7256E+02

UNIVERSIDAD DE SABLE

ESC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1992

METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 5

TIEMPO DE REACCION (SEG) 3.176E+03

TEMPERATURA DE REACCION (C) 5.0518E+01

% DE CONVERSION GLOBLAL 5.0054E+02

CONCENTRACIONES (MOL/LT):

MMA=	8.7278E+01
HEMA=	7.1757E+02
DEL INICIADOR=	3.0000E+01

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):

MMA-MMA=	4.5e+17E+05
MMA-HEMA=	8.8584E+02
HEMA-HEMA=	3.8339E+04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA=	1.6067E+02
HEMA=	1.094E+01

FRACCION DE ENLACE EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA=	8.2273E+01
MMA-HEMA=	8.4270E+02
HEMA-HEMA=	7.8136E+05

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (C):

FOX =	3.0276E+02
BARTON =	3.2587E+02
JOHNSTON =	3.7333E+02
SUZUKI =	3.7618E+02
SUZUKI =	3.7602E+02
COUCHMAN =	3.7817E+02
COUCHMAN =	3.7756E+02

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30 JUNIO 1992 METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 6

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 5.0040E+00

TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.4318E+02

% DE CONVERSION GLOBAL= 3.6586E-02

CONCENTRACIONES(MOL/LT):

MMA=	5.4156E-01
HEMA=	6.9854E-02
DEL INICIADOR=	2.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA=	7.3882E-02
MMA-HEMA=	1.4092E-02
HEMA-HEMA=	6.1257E-04

COMPOSITO PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA=	1.6539E+02
HEMA=	1.5498E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA=	8.2307E-01
MMA-HEMA=	8.4530E-02
HEMA-HEMA=	1.3246E-02

COMPOSITO DE TRANSICION VITREA:

FOX =	3.9272E+02
GARTON =	3.7566E+02
CHRISTON =	3.7336E+02
COYNE II =	3.7617E+02
SUZUKI =	3.7601E+02
COUCHMAN =	3.7817E+02
COUCHMAN =	3.7826E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1992 METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 7

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 6.0050E+02
 TEMPERATURA DE REACCION(°C)= 3.4215E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL= 1.2995E+01

CONCENTRACIONES (MOL/LIT):

MMA= 8.0261E-01
 ZHEMA= 4.7440E-02
 DEL INICIADOR= 3.2995E-02

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LIT):

MMA-MMA= 1.0623E+01
 MMA-ZHEMA= 2.0771E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 9.0014E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 1.6771E+02
 ZHEMA= 1.5921E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA= 8.2219E-01
 MMA-ZHEMA= 8.4925E-02
 ZHEMA-ZHEMA= 3.8875E-02

TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA(°C):

FOX = 3.7211E+02
 BARTON = 3.7435E+02
 JOHNSON = 3.7429E+02
 SUZUKI 1 = 3.7618E+02
 SUZUKI 2 = 3.7600E+02
 COUCHMAN1 = 3.7611E+02
 COUCHMAN2 = 3.7552E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

FAC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30/09/2012

MEYILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 8

TIEMPO DE REACCION (SEG)= 7.0000E+03

TEMPERATURA DE REACCION (K)= 7.4310E+01

% DE CONVERSION GLOBAL= 1.8710E+01

CONCENTRACIONES (MOL/LIT):

MMA= 7.5442E+01

HEMA= 6.4412E+02

DEL INICIADOR= 3.6000E+03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LIT):

MMA-MMA= 1.5072E+01

MMA-HEMA= 2.7127E+02

HEMA-HEMA= 1.2836E+03

MOLITROS FORMADOS DE DIADAS:

MMA= 1.7355E+02

HEMA= 1.5207E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA= 8.3103E-01

MMA-HEMA= 6.1192E-02

HEMA-HEMA= 9.0630E-03

TEMERATURAS DE TRANSICION VITREA (K):

EARTON = 3.7259E+02

JORGESON = 3.7082E+02

JORGESON = 3.7117E+02

SUZUKI = 3.7511E+02

SUZUKI = 3.7599E+02

COUCHMAN = 3.7810E+02

COUCHMAN = 3.7758E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

INS. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

20 ENERO 1992

METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 9

TIEMPO DE REACCION(SEG) = 6.0976E+03

TEMPERATURA DE REACCION(°C) = 3.4318E+02

% DE CONVERSION GLOBAL = 2.4790E-01

CONCENTRACIONES(MOL/LT):

MMA=	6.9535E-01
HEMA=	6.0743E-00
DEL INICIADOR=	7.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA=	2.0259E-01
MMA-HEMA=	3.9551E-02
HEMA-HEMA=	1.7605E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA=	1.7570E+02
HEMA=	1.6323E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA=	8.1946E-01
MMA-HEMA=	8.6146E-02
HEMA-HEMA=	8.2169E-03

TIEMPOS DE TRANSICION VITREA(°C):

FOX =	3.7248E+02
BAFLOH =	3.7581E+02
JOHNSTON =	3.7508E+02
SUZUKI =	3.7607E+02
SUZUKI =	3.7597E+02
COUCHMAN =	7.7918E+02
COUCHMAN =	1.7755E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

FAC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1992

METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 10

TIEMPO DE REACCION(SEG) = 9.0490E+03
 TEMPERATURA DE REACCION(K) = 3.4318E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL = 3.0117E-01

CONCENTRACIONES(MOL/LT):
 MMA = 6.2271E-01
 CHEMA = 5.6153E-02
 DEL INICIADOR = 3.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):
 MMA-MMA = 2.6610E-01
 MMA-CHEMA = 5.2655E-02
 CHEMA-CHEMA = 2.3768E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA = 1.7946E+02
 CHEMA = 1.6936E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA = 8.1739E-01
 MMA-CHEMA = 9.7091E-02
 CHEMA-CHEMA = 8.4237E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(T):
 FOX = 3.7232E+02
 BARTON = 3.7878E+02
 JOHNSON = 3.7293E+02
 SUZUKII = 3.7600E+02
 SUZUKI2 = 3.7594E+02
 COUCHMAN1 = 3.7819E+02
 COUCHMAN2 = 3.7594E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1992

METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 11

TIEMPO DE REACCION (SEG) = 1.0009E+04
 TEMPERATURA DE REACCION (K) = 3.4318E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL = 4.1812E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LIT):
 MMA = 5.3157E-01
 ZHEMA = 5.0310E-02
 DEL INICIADOR = 5.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LIT):
 MMA-MMA = 3.4526E-01
 MMA-ZHEMA = 6.9648E-02
 ZHEMA-ZHEMA = 3.2032E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA = 1.9285E+02
 ZHEMA = 1.7247E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA = 8.1470E-01
 MMA-ZHEMA = 8.6458E-02
 ZHEMA-ZHEMA = 8.7310E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA (K):
 FOX = 3.7207E+02
 BARTON = 3.7574E+02
 JOHNSTON = 3.7271E+02
 SUZUKI = 3.7590E+02
 SUZUKI = 3.7590E+02
 COUCHMAN = 3.7800E+02
 COUCHMAN = 3.7753E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

09 ENERO 1992

METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 12

TIEMPO DE REACCION(SEG) =	1.1010E+04
TEMPERATURA DE REACCION(K) =	3.4318E+02
% DE CONVERSION GLOBAL =	5.4659E-01
CONCENTRACIONES(MOL/LT):	
MMA =	4.1103E-01
2HEMA =	4.2377E-02
DEL INICIADOR =	3.0000E-03
CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):	
MMA-MMA =	4.4877E-01
MMA-2HEMA =	9.7371E-02
2HEMA-2HEMA =	4.4481E-03
LONGITUD PROMERIO DE SECUENCIAS:	
MMA =	1.8570E+02
2HEMA =	1.7566E+01
FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:	
MMA-MMA =	8.0939E-01
MMA-2HEMA =	9.0475E-02
2HEMA-2HEMA =	9.0561E-03

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(T):	
FOX =	3.7161E+02
BARTON =	3.7567E+02
JONESON =	3.7330E+02
SUZUKI1 =	3.7571E+02
SUZUKI2 =	3.7583E+02
COUCHMAN1 =	3.7822E+02
COUCHMAN2 =	3.7752E+02

UNIVERSIDAD LA GALLE

ESC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1992

METILMETACRILATO - 2 HIDROXIETILMETACRILATO

PAG. 10

TIEMPO DE REACCION(SEG)=	1.2011E+04
TEMPERATURA DE REACCION(°)=	3.4718E+02
% DE CONVERSION GLOBL=	7.4735E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):

MMA=	1.2157E-01
HEMA=	1.9085E-02
DEL INICIADOR=	1.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):

MMA-MMA=	6.0683E-01
MMA-HEMA=	1.3550E-01
HEMA-HEMA=	7.0191E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA=	1.8889E+02
HEMA=	1.7964E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:

MMA-MMA=	7.9757E-01
MMA-HEMA=	9.5883E-02
HEMA-HEMA=	1.0642E-02

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA(°):

FOX =	3.7016E+02
BARTON =	3.7549E+02
JOHNSON =	3.7092E+02
SUZUKI1 =	3.7506E+02
SUZUKI2 =	3.7567E+02
COUCHMAN1 =	3.7828E+02
COUCHMAN2 =	3.7749E+02

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

ING. QUIMICA

CALCULO DE LA TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA

30 ENERO 1992 METILMETACRILATO - 2 HIDROXIEILMETACRILATO

PAG. 14

TIEMPO DE REACCION (SEG) = 1.2404E+04
 TEMPERATURA DE REACCION (K) = 3.4318E+02
 % DE CONVERSION GLOBAL = 9.4040E-01

CONCENTRACIONES (MOL/LT):
 MMA = 4.5702E-02
 2HEMA = 1.3901E-02
 DEL INICIADOR = 3.0000E-03

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):
 MMA-MMA = 7.3829E-01
 MMA-HEMA = 1.8970E-01
 HEMA-HEMA = 1.2403E-02

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:
 MMA = 1.9089E+02
 HEMA = 1.8385E+01

FRACCION DE ENLACES EN LA SECUENCIA DE DIADAS:
 MMA-MMA = 7.7192E-01
 MMA-HEMA = 1.0661E-01
 HEMA-HEMA = 1.4874E-02

TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA (K):
 FOX = 3.4321E+02
 PARTON = 3.7507E+02
 JOHNSTON = 3.6450E+02
 SUZUKI = 3.7131E+02
 SUZUKI 2 = 3.7527E+02
 COUCHMAN 1 = 3.7863E+02
 COUCHMAN 2 = 3.7742E+02

PESO MOLECULAR NUMERICAL INSTANTANEO
1.0752E+02

PESO MOLECULAR NUMERICAL ACUMULADO
2.8023E+05

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Alexanien Moorad , Haywood Timothy W, Physica A. (1989), 157(2), 797-825.
- (2) Alfrey, J. Technol. (1985), 23(3), 116-117.
- (3) Aliguliev R.M., Khiteeva D.M, Azerb Khim Zn, (1986), 6, 84-9.
- (4) Astarita Gianni, Paulaitis M.E. y Wissinger R.F, J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys. (1989), 27(10), 2105-16.
- (5) Barrales Rienda J. M y Mazon Arechederra J.M, Rev. Plast. Mod. (1987), 53 (372), 781-8.
- (6) Barton John, Polymer (1969), 10 (2), 151-4.
- (7) Baumgaerther A. J. Chem. Phys. (1980). 73(5), 2489-94.
- (8) Bauwens J. C., Polymer (1984), 25(10), 1523-6.
- (9) Bengtzelius U. y Sjoegren L. J. Chem. Phys. (1986), 84(3), 1744-51.
- (10) Brekner M.J, Schneider H. A y Cantow H.J. Polymer, (1988), 29(1), 78-85.
- (11) Bittrich M. J, Hoffman R. y Schad H. J. Acta Polym. (1983), 34(31), 153-6.
- (12) Biros Jan y Larina T, Colloid Polym. Sci. (1982), 260 (1), 27-30.
- (13) Bouda V, Morphol. Polym: Proc. Edrophys. Conf. Macromol Phys (1985), 17, 765-76.
- (14) Boutevin B, Pietrasanta Y. y Sarraf L, Eur. Polym. J. (1988), 24(6), 539-45.
- (15) Boyer R. F y Simha R., J. Polym Sci: Polym. Letter. Ed. (1973), 11(1), 33-44.
- (16) Boyer R. F. y Simha R., J. Polym Sci: Polym. Letter. Ed. (1973), 11(1), 33-44.
- (17) Boyer R. F. Macromolecules. (1974), 7(1), 142-3.
- (18) Chand Navin, J. Technol. (1985), 23(3), 116-117.
- (19) Chee. K.K., Eur. Polym. J. (1985), 21(1), 29-31.
- (20) Chen F.C, Choi C. L y Wong. S.P., Polymer (1980), 21(10). 1139-47.
- (21) Cho Bangkeo, Polym Eng. Sci. (1985), 25(18), 1135-8.
- (22) Chow T. S., Polym. Commun. (1983). 24(3), 77-9.
- (23) Chow T. S., Macromolecules, (1989), 22(2), 698-701.
- (24) Clarke R. L y Barden M, Biomaterial, (1989), 10(5), 349-52.
- (25) Colmenero R, Alegría A. y Albert J. Ml, Phys. Rev. KB: Condens. Matter. (1987), 35(8, pt. 1), 3995-4000.
- (26) Couchman P.R. Y Karasz F., Macromolecules (1978), 11(1), 114-7.
- (27) Couchman P.R., Tech.Pep. Reg. Tech. Conf. Soc. Plast Eng. (1980) 255-6
- (28) Couchman P.R., Polym. Eng. Sci. (1981), 21(7), 377-80.
- (29) Couchman P.R., Macromolecules, (1982), 15(3), 770-3.
- (30) Couchman P.R., Macromolecules (1983), 16(12), 1924-5

- (31) Couchman P.R., Polymer Eng. Sci., (1984), 24(2), 135-43.
- (32) Couchman P.R., Polym. Eng. Sci., (1987), 27(9), 618-21.
- (33) Das Shankar P, Mazenko Gene I y Ramasawamy Srinam, Phys. Rev. Lett. (1985), 54(2), 118-21.
- (34) Das Shankar P, Phys. Rev. A: Gen Phys. (1987), 36(1), 211-21.
- (35) DiBenedetto A. J., J. Polym Sci: Part B: Polym Phys. (1985), 25(9), 1949-69.
- (36) DiBenedetto A. J. y Dilandro L., J. Polym Sci: Part B: Polym Phys. (1989), 27(7), 1405-17.
- (37) Donth E. y Conrad R., Acta Polym. (1980), 31(1), 47-51.d
- (38) Fedor R. F., Polymer (1979), 20(10), 1255-8.
- (39) Ferrari L. y Russo G., Philos Mag. B. (1987), 56(2), 129-37.
- (40) Fredrickson Gleen H. y Brawter Ster., J. Chem. Phys. (1989), 84 (6), 3351-66.
- (41) Fox Jeffrey R y Andersen Hans R, ANN. N. Y. Acad. Sci. (1981), 371, 123-35.
- (42) Gerhard Kanig., J. Polym Sci. Part B. (1967), 16, 1957-67.
- (43) Gibbs-DiMarzio, J. Polym Sci: Polym. Lett., Ed. (1973), 11(1), 33-44
- (44) Gordon Manfred, Kapadia P. y Malakis A., J. Phys A: Math-Gen. (1976), 9(5), 751-69.
- (45) Gordon J. M., Rouse G. B y Gibbs J. H., J. Chem. Phys. (1977), 66(11), 4971-6.
- (46) Gourar A, Bendaoud Mohame J. y Lacabanne Cocotte., J. Polym Sci: Polym. Phys. Ed. (1985), 23(5), 889-916.
- (47) Hamed Gary, Elastomerics, (1988), 120(1), 14-17.
- (48) Ham George E., J. Macromol. Sci: Chem. (1975), A9(3), 461-7.
- (49) Havlicek J, Biros Jan y Podesva Jir., Polym Bull (Berlin), (1981), A(1-2), 9-16.
- (50) Hiler mats, Ly Minm y Blanchard L. P., J. Macromol. Sci: Chem. (1985), A19(4), 579-600.
- (51) Holzmuehler W., Colloid Polym Sci. (1982), 260(1), 66-72.
- (52) Hopefinger A. J., Koehler M. G y Pearlstein R. A., J. Polym Sci: Part B: Polym Phys. (1988), 120(1), 14-17.
- (53) Johnston Norman Wilson, Polym. Prep. Amer. Chem. Soc: Div. Polym. Chem., (1969), 10(2), 608-14.
- (54) Jonaka Novayuk, Polymer (1980), 21(6), 645-7
- (55) Kaestner Siegfried, Acta Polym. (1979), 30 (1). 15-20.
- (56) Kaplan Donalds., J. Appl. Polym. Sci., (1976), 20(10), 2615-29.
- (57) Kirkpatrick J. R y Thirumala, D. Phys. Rev. Lett. (1987), 58(20), 2091-4.
- (58) Kusy R. P, Simmons W. F. y Greenberg. A. R., Polymers. (1981), 22(2), 268-70.
- (59) Lee. Michael C. H. y Williams Michael C. J., Macromol Sci: Phys. (1987), B26(2), 145-83.
- (60) Lee. W. A. y Sewell J. H., J. Appl. Polym. Sic. (1968), 12(6), 1397-409.

- (61) Lee William Alexander., J. Polym Sci: Part A-2, (1970), 8, 555-70.
- (62) Leisz Denise M. y Kleiner Lothar W, Thermochim. Acta, (1980), 35(1), 51-8.
- (63) Leutheusser E, Phys. Rev. A. (1984), 29(3), 2765-73.
- (64) Lipatov Yo S. y Privalko V. P., J. Macromol Sci: Phys. (1973), 7(3), 431-44.
- (65) Marcincin K. y Romanov A., Polymer (1975), 16(3), 173-6.
- (66) Mitlin V. S, Manevich L. E, Vysokomol Soedin. Ser. A. (1989), 31(5), 1020-9
- (67) Moynihan Cronelius T y Macedo Pedro B., J. Phys. Chem. (1971), 75(21), 3379-81.
- (68) Nakano A. Qi. D. W. y Wang S. J., Chem. Phys. (1989), 90(3), 1871-6.
- (69) Peiffer Dennis G., Polymer (1980), 21(10), 1135-8
- (70) Petrovic Zoran, Polymer (1982), 3(1), 32.
- (71) Peyser Paul, J. Macromol Sci: Phys. (1983), B22(2), 185-96.
- (72) Privalko v. P. y Lipatov Y. S., J. Macromol Sci: Phys. (1974), 9(3), 551-64.
- (73) Reimschoedel H. E., J. Polym Sci: Polym. Chem. Ed. (1979), 17(8), 2447-57.
- (74) Rigby David y Roe Ryon Joan, J. Chem. Phys. (1988), 89(8), 5280-90
- (75) Sanditov D. S, Bartenev. G. M. Vysokomol Soedin: Ser B, (1988), 30(10), 790-4.
- (76) Secorulli G, Vysokomol Soedin: Ser. B. (1988), 30(10), 790-4.
- (77) Scandola N, Ceccorulli G y Pizzoli M, Polymer (1987), 28(12), 2081-4.
- (78) Scheider H. A., Thermochim. Acta. (1984), 72(1-2), 17-29.
- (79) Sharma S. R. y Mandelkern L., J. Polym. Sci: Part B (1972), 10(5), 345-56.
- (80) Sierra Gutierrez Jorge O, Estudio Cinético de la reacción de obtención del copolímero (MMA-2HEMA), 1990.
- (81) Strurck L. C., Polymer (1987), 28(1), 57-68.
- (82) Suzuki Hidematsuy Mathot V. B. F., Macromolecules (1989), 22(5), 1380-4.
- (83) Tonelli, Rev. Plast Mod. (1987), 53(372), 781-8.
- (84) Tribone John J, O'Reilly I. M y Greener, J. Macromolecules (1986), 19(6), 1732-9
- (85) Ueberreiter K. Colloid Polym. Sci., (1983), 26(7), 586-70.
- (86) Vrentas J. S y Duda J. L., J. Appl Polym Sci. (1975), 22(8), 2325-39.
- (87) Weyland H. G. y Hoftiyzer P. J., Polymer (1970), 11(2), 79-87.

- (88) Yamada Akira y Yanagita Masaya, J. Polym. Sci. Part B, (1972), 10(2), 107-11.
- (89) Yonezawa Fumiko y Kimura Masashi, J. Non-Cryst. Solids, (1984), 61-62(2), 761-72.
- (90) Yoshida Hirohisa , Kobayashi Yasuj: Polym. J. (Tokyo) (1982), 14(11),925-6.