

01149
23



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO
EN INGENIERIA

"MODELADO DE COPOLIMERIZACION CON
ENTRECruzAMIENTO POR RADICALES LIBRES DE
MONOMEROS VINILICOS/DIVINILICOS EN DIOXIDO DE
CARBONO A CONDICIONES SUPERCRITICAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERIA

P R E S E N T A :

I.Q. IRAIS AMARANTA QUINTERO ORTEGA

ASESOR: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA



MÉXICO, D. F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACIÓN DISCONTINUA

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que la alumna **QUINTERO ORTEGA IRAÍS AMARANTA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería, Campo de Conocimiento Ingeniería Química Área Materiales Campo Disciplinario Polímeros (Clave 4039), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Rafael Herrera Najera (FQ)
Vocal:	Dr. Eduardo Bárzana García (FQ)
Secretario:	Dr. Antonio Flores Tlacuahuac (U Iberoamericana)
Primer Suplente:	Dr. Gabriel Luna Bárcenas (CINVESTAV QRO)
Segundo Suplente:	Dr. Javier Revilla Vázquez (CID GIRSA)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 27 de marzo de 2002.

El Coordinador



DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

Dedico esta tesis a toda mi familia por todo lo que significan para mi, así como a una personita que espero conocer pronto por que como dice John Lennon: *"Life is what happens to you when you're busy making others plans"*

Agradecimientos

A dios por permitirme llegar a donde estoy.

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

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

A mi hermana por ser una magnifica persona que siempre tiene una cara amable que mostrarle a la vida.

A mis hermanos por quererme como lo hacen.

A mis tres maravillosos sobrinos (Quique, Marquito y el Duris) ya que gracias a ustedes he visto la inocencia de nuevo.

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

A mis cuñadas por soportar a mis hermanos.

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

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

A Adriana por animarme todas las mañanas.

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

A los integrantes del jurado: Dr. Rafael Herrera, Dr. Eduardo Bárzana, Dr. Antonio Flores, Dr. Gabriel Luna y al Dr. Javier Revilla por sus observaciones y comentarios a este trabajo.

Al CONACYT por el financiamiento del proyecto de investigación: (31170-U) así como por la beca de maestría que recibí.

A la DGAPA-UNAM por el financiamiento del proyecto PAPIIT IN100702 y la beca que se me otorgó.



INDICE

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 PREÁMBULO	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO	4

CAPITULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y MODELADO

<u>2.1 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA.</u>	6
2.1.1 Polimerizaciones por Radicales Libres	6
2.1.1.1 <i>Polimerización en Dispersión y Emulsión</i>	8
2.1.1.2 <i>Polimerización por Transferencia de Átomo</i>	10
2.1.1.3 <i>Polimerizaciones en Precipitación</i>	11
2.1.2 Polimerizaciones por Transferencia	12
<u>2.2 POLIMERIZACIONES POR CRECIMIENTO EN ETAPAS.</u>	12
2.2.1 Polimerizaciones en estado sólido	12
<u>2.3 ARTICULOS DE REVISIÓN</u>	12
<u>2.4 APLICACIONES</u>	14
<u>2.5 CONSTANTES CINÉTICAS</u>	15
<u>2.6 MODELADO CLASICO DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.</u>	16
2.6.1 <i>Homopolimerización clásica por radicales libres.</i>	16
2.6.1.1 <i>Cinética de polimerización lineal.</i>	17
<u>2.6.2 HOMOPOLIMERIZACIÓN EN DISPERSIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS</u>	24
2.6.2.1 <i>Mecanismos de Reacciones y Balances Molares de las Especies</i>	25

2.6.2.2 <i>Distribución de Monómero</i>	29
<u>2.6.3 COPOLIMERIZACIÓN</u>	30
2.6.3.1 <i>Tipos de Copolímeros</i>	30
2.6.3.2 <i>Composición del Copolímero</i>	31
2.6.3.3 <i>Entrecruzamiento</i>	35
CAPITULO 3 MODELO MATEMÁTICO	
<u>3.1 MODELO CINÉTICO</u>	38
<u>3.2 PSEUDO-CONSTANTES CINÉTICAS</u>	41
<u>3.3 ECUACIONES ETAPA PRE-GEL</u>	43
<u>3.4 ECUACIONES PARA EL PERIODO POST-GEL</u>	50
<u>3.5 DISTRIBUCIÓN DE COMPONENTES</u>	53
CAPITULO 4 ANALISIS RESULTADOS	
<u>4.1 SOLUCION DEL PROBLEMA</u>	56
<u>4.2 ANALISIS DE SENSIBILIDAD PARA PARÁMETROS CINÉTICOS</u>	58
4.2.1 <i>Efecto de la Constante de Propagación.</i>	59
4.2.2 <i>Efecto de la Constante de Terminación</i>	64
4.2.3 <i>Efecto de la Constante de Propagación a través de Dobles Enlaces Colgantes</i>	69
4.2.4 <i>Efecto de la Constante de Ciclamiento Primario</i>	73
4.2.5 <i>Efecto del Parámetro de Volumen Libre A_2</i>	77
4.2.6 <i>Efecto de x_s</i>	81
<u>4.3 ANALISIS DE SENSIBILIDAD PARA PARÁMETROS FÍSICOS</u>	85
4.3.1 <i>Efecto de la Concentración Inicial de Iniciador</i>	85
4.3.2 <i>Efecto de la Concentración Inicial de Monómero</i>	89

<i>4.3.3 Efecto de la Fracción Mol Inicial de Monómero Divinílico</i>	93
<u>4.4 COMPARACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES.</u>	97
<u>4.5 EFECTO DE LA PRESIÓN</u>	100
<u>4.6 EFECTO DE LA TEMPERATURA</u>	105
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	
CONCLUSIONES	109
REFERENCIAS.	112
NOMENCLATURA	116
ANEXO I. CONSTANTES PSEUDO-CINÉTICAS.	119

1.1 PREAMBULO

En la industria de manufactura de plásticos, más de 7 billones de toneladas métricas de solventes orgánicos y halogenados son utilizados en el mundo cada año como auxiliares de procesos, agentes de limpieza y dispersantes. Por esto, la industria de solventes está considerando alternativas que puedan reducir o eliminar el impacto negativo que la emisión de solventes pueda tener sobre el ambiente. Para reducir la contaminación por solventes se tienen que encontrar nuevas maneras de producir plásticos que sean "amigables" con el ambiente desde el inicio.

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

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

Los fluidos supercríticos tienen lo mejor de dos mundos: pueden tener difusividades como gases y densidades como líquidos. Exhiben cambios sustanciales en la densidad del solvente con pequeñas variaciones en la temperatura o presión, sin alterar la composición del solvente. Las bajas difusividades tienen implicaciones importantes en la cinética de polimerización y en el procesamiento de polímeros, como por ejemplo, la disminución del efecto de "jaula" en la cinética de descomposición de iniciadores¹. Otras ventajas específicas del CO₂ supercrítico como solvente en particular incluyen su abundancia en la naturaleza, su nula toxicidad, su nula inflamabilidad, y su bajo precio. Tiene un punto crítico fácilmente alcanzable, con una temperatura crítica de 31.1 °C y una presión crítica de 73.8 bar. Ya que es un gas ambiental puede

ser reciclado después de ser utilizado para evitar cualquier contribución al efecto invernadero.

Existen muchas consecuencias importantes sobre el secado, la solubilidad y el plastificado de polímeros cuando se utiliza CO_2 supercrítico como el solvente para la polimerización. Los polímeros pueden ser aislados del medio de reacción por una simple despresurización, resultando en un producto seco. Esta técnica elimina los procedimientos de secado requeridos en la manufactura de polímeros para remover solventes, y/o representa una potencial disminución de costos y ahorro importante de energía.

La solubilidad juega un papel muy importante en la síntesis de polímeros. Mientras que el CO_2 supercrítico es buen solvente para la mayoría de los compuestos no polares y algunos compuestos polares de bajo peso molecular¹, es un solvente pobre para la mayoría de los polímeros de alto peso molecular, a condiciones moderadas ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$, $< 350\text{ bar}$). Los únicos polímeros que tienen buena solubilidad en CO_2 supercrítico son los fluoropolímeros amorfos y los silicones¹. Los requerimientos de solubilidad dictan los tipos de técnicas de polimerización empleadas.

Las propiedades de los fluidos supercríticos, y las ventajas ambientales que ofrecen cuando son utilizados como solventes, han incrementado la atención de la comunidad de ingeniería y ciencia de los polímeros en este tema¹. La literatura sobre el tema es extensa, y continúa creciendo, como se puede apreciar en el artículo de revisión de Kendall y colaboradores¹. Sin embargo, hasta la fecha no se le ha dado mucha atención al modelado del proceso de polimerización a condiciones supercríticas. Las referencias detectadas sobre este tema son del grupo de Kiparissides² y Morbidelli³.

Muchas reacciones de polimerización en dióxido de carbono a condiciones supercríticas son llevadas a cabo en procesos heterogéneos, como las polimerizaciones en precipitación, dispersión, o emulsión, debido a la insolubilidad de la mayoría de los polímeros en CO_2 ¹. El tipo de proceso específico depende de las solubilidades del monómero e iniciador en el dióxido de carbono.

Aunque se han realizado reacciones de polimerización a condiciones supercríticas, se encontró que para la copolimerización con entrecruzamiento por radicales libres de divinilbenceno comercial (etil vinil benceno/divinilbenceno)³ solo se han reportado la distribución final de tamaño de partícula, y las conversiones finales.

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

Debido a lo anterior se tiene especial interés en estudiar la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en dióxido de carbono a condiciones supercríticas poniendo especial atención al caso de estireno/divinilbenceno, con el propósito de obtener un modelo matemático que prediga tanto la conversión como los promedios de peso molecular.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo e implementación de un modelo matemático que prediga la cinética y desarrollo del peso molecular para la copolimerización de estireno/divinilbenceno en CO₂ a condiciones supercríticas. Para alcanzar el objetivo global, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar y entender un modelo de copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento para monómeros vinílicos/divinílicos que ha demostrado tener poder predictivo en copolimerizaciones con entrecruzamiento convencional.
2. Modificar el modelo de copolimerización con entrecruzamiento para el caso de la copolimerización de estireno/divinilbenceno en dióxido de carbono condiciones supercríticas.
3. Realizar estudios de sensibilidad de parámetros de las constantes cinéticas sobre conversión, composición, punto de gelación, fracción de gel y pesos moleculares.
4. Estudiar el efecto de la presión y formulación (relación CO_2 /monómero) sobre la cinética de reacción y propiedades del copolímero.

1.3 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

Las actividades realizadas para la creación de este trabajo comenzaron con una búsqueda bibliográfica para poder conocer los adelantos en el área de polimerización en fluidos supercríticos y la búsqueda de datos experimentales, así como de otros parámetros físicos y cinéticos. Esta búsqueda fue continua durante la realización del trabajo, y se detalla en el capítulo 2.

Se escogió como punto de partida un modelo para la copolimerización con entrecruzamiento desarrollado por Vivaldo-Lima y colaboradores³. Una vez comprendido este modelo y todas las variables que utiliza, se procedió a realizar las modificaciones necesarias para poder ser utilizado a condiciones supercríticas, lo cual implica extender un modelo de copolimerización en masa/solución a un modelo de copolimerización en dispersión. Las ecuaciones resultantes se describen en el capítulo 3.

Ya que se contaba con un programa de simulación funcionando para condiciones supercríticas, se realizó la última parte del trabajo que consiste en un análisis de sensibilidad de parámetros, tanto cinéticos como físicos, así como un

análisis por temperatura y presión. Los resultados obtenidos se encuentran en el capítulo 4.

Dado que los pocos estudios experimentales que se reportan en la literatura sobre este sistema de copolimerización en particular se enfocan a medir la distribución de tamaños de partícula, no se pudo realizar una validación experimental del modelo para el caso de la copolimerización. En el capítulo 4 se propone y describe una estrategia experimental para estudiar la cinética de la copolimerización de comonomeros vinílicos/divinílicos en CO₂ supercrítico. Dicha propuesta, de alcance doctoral, podría ser llevada a cabo por la suscrita o por algún otro estudiante de doctorado interesado en el tema.

CAPITULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

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

2.1 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA.

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

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

2.1.1 Polimerización por Radicales Libres¹

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

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

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

Una polimerización en dispersión comienza como una mezcla homogénea debido a la solubilidad del monómero e iniciador en la fase continua. Una vez que los radicales oligoméricos en crecimiento alcanzan un peso molecular crítico, las cadenas ya no son solubles en el medio de reacción y ocurre una separación de fases. En este respecto, una polimerización en dispersión es frecuentemente considerada una "polimerización con precipitación modificada". La polimerización persiste en la fase continua y en las partículas de polímero en crecimiento. Debido a la buena solubilidad de muchas moléculas pequeñas en CO_2 , la polimerización en dispersión constituye el mejor método heterogéneo que se ha desarrollado para producir polímeros de alto peso molecular, importantes industrialmente.

En contraste a la polimerización en dispersión, la mezcla de reacción en una polimerización en emulsión es inicialmente heterogénea debido a la baja solubilidad del monómero en la fase continua. Como resultado de la cinética de la polimerización en emulsión, puede producirse polímero de alto peso molecular a altas velocidades. Debido a la alta solubilidad de la mayoría de los monómeros vinílicos en CO_2 , la polimerización en emulsión en CO_2 no será un proceso útil para la mayoría de los monómeros comerciales, aunque hay excepciones.

2.1.1.1 Polimerización en Dispersión y Emulsión.

Cooper⁵ reporta la síntesis en dispersión de polímeros altamente entrecruzados en dióxido de carbono a condiciones supercríticas con y sin la adición de estabilizador. Se estudiaron los efectos de la cantidad de agente de entrecruzamiento, concentración del monómero, estructura del agente de entrecruzamiento y agitación mecánica.

Gils⁶ estudió la polimerización por radicales libres de MMA utilizando nuevos estabilizadores injertados. Estos estabilizadores fueron efectivos a bajas concentraciones, teniéndose altos rendimientos con pesos moleculares considerables. El incremento de la longitud injertada por solo dos carbonos tiene un efecto sustancial, haciéndolo más eficiente como estabilizador, trabajando a menores concentraciones y produciendo partículas más pequeñas. Fehrenbacher⁷ presenta un estudio de polimerización de MMA a 330 bar, en el que se monitoreó la formación de partículas por turbidimetría.

Christian y Howdle⁸ estudiaron la polimerización en dispersión de metacrilato de metilo en CO₂ supercrítico con un estabilizador comercial monofuncional (Krytox 157FSL) para establecer las interacciones del polímero y el grupo terminal del estabilizador a través del uso de espectroscopia infrarroja. Shiho y DeSimone⁹ reportaron la polimerización exitosa de acrilonitrilo en CO₂ a condiciones supercríticas utilizando un copolímero en bloque como estabilizador, obteniendo partículas de poliacrilonitrilo de tamaño submicronico; se estudiaron los efectos de la concentración inicial de acrilonitrilo, estabilizador y la presión de la reacción. Se observó un aumento en el diámetro de la partícula final conforme se aumenta la concentración inicial de monómero y se disminuye la concentración de estabilizador añadido. Se encontró que anteriormente, los mismos autores reportaron la síntesis de poliestireno¹⁰ en CO₂ utilizando polifluorooctil acrilato (PFOA) como estabilizador. Obtuvieron altos rendimientos (>85%) de partículas de poliestireno, esféricas y uniformes, después de 40 horas a 370 bar. Así mismo, se encontró que el diámetro de la partícula es dependiente de la cantidad de estabilizador añadida.

Carson y colaboradores¹¹ estudiaron la polimerización de 1-vinil-2-pirrolidona (VP) utilizando PFOA de bajo peso molecular como estabilizador. También se observó el efecto de la concentración de estabilizador, concentración de monómero y presión del CO₂ sobre el producto obtenido. Observando que el tamaño de partícula disminuye conforme se aumenta la concentración de estabilizador.

Shiho y DeSimone¹² reportaron la síntesis exitosa de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) en dióxido de carbono como fase continua y un copolímero en bloque como estabilizador. La mezcla fue bien emulsificada con el surfactante y la polimerización se mantuvo estable durante todo el tiempo de reacción. También estudiaron la polimerización en dispersión de estireno en dióxido de carbono a condiciones supercríticas¹³ utilizando copolímeros al azar como estabilizadores. Se obtuvo un alto rendimiento de partículas de poliestireno de tamaño micrónico. Se encontró que el diámetro de la partícula depende de la composición del estabilizador, así como del porcentaje en peso del estabilizador añadido. También estudiaron¹⁴ una serie de homopolimerizaciones y copolimerizaciones radicáticas en dióxido de carbono supercrítico. La homopolimerización obtuvo un buen rendimiento, el producto fue prácticamente insoluble en CO₂ puro. Se estudiaron las copolimerizaciones de SiMA con metacrilato de metilo, metacrilato de 1,1-dihidroperfluorooctilo, y estireno con varias relaciones de alimentación de monómero, tanto en masa como en CO₂. Encontraron¹⁵ que un monómero acrílico y uno de silicón pueden copolimerizar en CO₂ de manera homogénea con un alto grado de PDMS incorporado al copolímero. Se describen las copolimerizaciones de metacrilato de 1,1-dihidro perfluorooctilo (FOMA) y metacriloxipropilo-terminado polidimetil siloxano (M-PDMS) y la homopolimerización de M-PDMS

Baradie y Shoichel¹⁶ copolimerizaron tetrafluoroetileno (TFE) y clorotrifluoroetileno (CTFE) con acetato de vinilo (Vac) en CO₂ supercrítico sin el uso de surfactantes, obteniéndose alto rendimiento de los copolímeros.

Wang y colaboradores¹⁷ realizaron la polimerización en dispersión de metacrilato de diglicilo (GMA), utilizando PDMA como estabilizador, obteniéndose

un polvo fino de partículas de micropolímero entrecruzado. Se obtuvo alto rendimiento en cortos tiempos de reacción (< 4 h).

Se llevó a cabo la copolimerización de ácido acrílico y acrilato de perfluoroundecilo en CO₂ a condiciones supercríticas¹⁸; el producto se obtuvo en forma de polvo blanco y seco.

La síntesis de polímeros porosos es de gran interés para una gran variedad de aplicaciones. Usualmente un molde es llenado con una mezcla de reacción que contiene un monómero capaz de entrecruzarse, comonómeros funcionales, iniciador y un diluyente. La mezcla es entonces polimerizada para formar un polímero macroporoso con la forma del molde. Una desventaja es que en el método de producción se requieren grandes cantidades de solventes orgánicos, y éstos son difíciles de eliminar del polímero final, además de que la estructura del polímero es muy sensible a ligeros cambios en la composición del solvente. Recientemente se han desarrollado métodos para la síntesis que involucran dióxido de carbono supercrítico. Cooper y colaboradores¹⁹ sintetizaron polímeros macroporosos utilizando CO₂ supercrítico pudiendo obtener un gran control sobre el tamaño de los poros así como de su distribución, variando la densidad del solvente.

2.1.1.2 Polimerización por Transferencia de Átomo.

DeSimone y colaboradores²⁰ llevaron a cabo la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) de metacrilatos fluorados en dióxido de carbono a condiciones supercríticas, además de la polimerización en dispersión de metacrilato de metilo en presencia de un surfactante polimérico fluorado como estabilizador, obteniendo partículas de látex con un peso molecular controlado.

Ziegler y Matyjaszewski²¹ prepararon copolímeros de metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo utilizando ATRP en CO₂ supercrítico con tres sistemas catalíticos a base de Cu(I). La copolimerización fue simulada utilizando el simulador comercial Predici, versión 5.3.2. Los valores obtenidos están en concordancia con los de la literatura.

Se sintetizó y caracterizó poli(óxido de etileno) por ATRP en dióxido de carbono a condiciones supercríticas²² utilizando macroiniciadores bifuncionales, confirmandose la estructura del polímero resultante.

Lim y colaboradores²³ sintetizaron copolímeros en bloque de poli(óxido de etileno) y poli(metacrilato de fluorooctilo) por ATRP en dióxido de carbono supercrítico de metacrilatos semifluorados usando macroiniciadores PEO.

2.1.1.3 Polimerización en Precipitación.

Debido al reciente interés industrial por utilizar CO₂ supercrítico, se han encontrado serias desventajas de los sistemas por lotes, como son: 1) rectores grandes y costosos, 2) dificultad para separar el polímero del solvente, 3) dificultad para reciclar el monómero sin reaccionar y el CO₂. Para evitar estas posibles desventajas, Charpentier y colaboradores²⁴ han desarrollado un proceso continuo para la polimerización con precipitación de fluoruro de divinilo (VF2) y ácido acrílico (AA), obteniéndose mejores resultados que con los procesos por lotes. Se realizó una curva de calibración para el peso molecular para poliacrilonitrilo (PAN), utilizando un copolímero estándar. El PAN utilizado para verificar la curva de calibración se obtuvo a través de la polimerización por precipitación de acrilonitrilo en CO₂ supercrítico²⁵. También se estudió la regularidad estérica del PAN²⁶, encontrándose que es totalmente al azar y obedece a una distribución tipo Bernoulli.

Saraf y colaboradores²⁷, estudiaron la polimerización continua de fluoruro de vinilideno en un reactor de tanque agitado utilizando un iniciador químico. Se investigó el efecto de la concentración de alimentación de monómero, temperatura, tiempo de residencia, y agitación sobre la rapidez de polimerización.

2.1.2 Polimerización por transferencia

Forster y colaboradores²⁸ estudiaron el mecanismo de la polimerización catalítica con transferencia de cadena para metacrilato de metilo en diferentes medios de reacción (sin solvente, tolueno y CO₂ a condiciones supercríticas), encontrándose que el paso determinante de la reacción es el controlado por la difusión. Esta técnica representa un método eficiente para la síntesis de oligómeros utilizando la polimerización por radicales libres.

2.2 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO EN ETAPAS.

2.2.1 Polimerización en Estado Sólido.

Gross y colaboradores²⁹ sintetizaron poli(carbonato de A-bisfenol) por medio de polimerización en estado sólido, utilizando CO₂ supercrítico como solvente, y lograron inducir cristalinidad en las perlas de policarbonato de bajo peso molecular. Se estudió el efecto del tiempo, temperatura, peso molecular y presión en la cristalinidad.

La polimerización en estado sólido de poli(bisfenol carbonato) en CO₂ supercrítico fue investigada por Shi y colaboradores.³⁰ La constante de propagación fue determinada entre 90 y 135 grados centígrados y 138, 207 y 245 bar.

2.3 Artículos de Revisión (Reviews).

Cooper³¹ enfoca su trabajo en los avances recientes en la síntesis de polímeros y su procesamiento utilizando CO₂ supercrítico. Las técnicas que se

incluyen son la polimerización homogénea, en solución, en precipitación, en dispersión, en emulsión y policondensación en masa. Se estudiaron las mezclas de polímeros y se mencionan las ventajas de utilizar CO₂ en cada caso. Se revisó su uso como solvente para procesamiento de polímeros. El objetivo principal es resaltar la amplia variedad de oportunidades disponibles a los químicos en materiales al utilizar CO₂. También realizó otro review en 2001,³² reportando los descubrimientos más recientes involucrando CO₂ supercrítico en el área de materiales orgánicos porosos, recubrimientos y litografías, síntesis de nanopartículas metálicas y procesamiento de biomateriales.

Beuermann y Buback³³ hicieron un review que considera la literatura hasta diciembre del 2000, el cual se basa principalmente en el material que utiliza la técnica PLP-SEC para obtener el coeficiente de rapidez, K_p, para una amplia variedad de homopolimerizaciones y copolimerizaciones en masa o solución. También abarca el uso del método de un solo pulso (SP)-PLP, con espectroscopía infrarroja, para estimar el coeficiente de terminación, K_t.

En el 2001 DeSimone y Behles³⁴ realizaron un review sobre los descubrimientos de moléculas pequeñas, así como surfactantes poliméricos, que permiten las polimerizaciones en emulsión y dispersión, así como otros procesos.

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

El uso de dióxido de carbono supercrítico como medio para liberar sistemas de recubrimiento ha atraído mucho interés debido a los efectos ambientales de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) en los recubrimientos convencionales. Se puede lograr una gran disminución de estas emisiones si se reemplaza un poco o todo el solvente orgánico por CO₂. También se obtienen grandes beneficios técnicos y comerciales, incluyendo una mejora en la eficiencia del recubrimiento, así como una disminución de los gastos de operación. Por esta

razón Hay y Khan³⁶ realizaron un review sobre recubrimientos basados en CO₂, en el cual se mencionan tanto las aplicaciones potenciales como las existentes.

2.4 Aplicaciones

En el 2000 DeSimone y colaboradores³⁷ construyeron un reómetro para medir la viscosidad de mezclas de polímeros plastificadas con CO₂ líquido y supercrítico. Se realizaron mediciones experimentales de la viscosidad en función de la rapidez de corte, presión, temperatura y concentración de CO₂ para tres mezclas comerciales de poliestireno. El CO₂ mostró ser un plastificante efectivo para el poliestireno, disminuyendo la viscosidad de la mezcla hasta en un 80%, dependiendo de las condiciones del proceso y la concentración de CO₂. Se desarrolló un modelo de volumen libre para predecir los efectos de la concentración de CO₂ y la presión sobre la reología de la mezcla. En el 2001³⁸ estudiaron el comportamiento reológico de mezclas de polímeros que contenían dióxido de carbono disuelto (hasta 6% en peso). En particular se estudió la viscosidad a corte fijo de poli(metacrilato de metilo), polipropileno, polietileno de baja densidad, y poli(fluoruro de divinilo). La viscosidad de todas las muestras mostró una reducción en la presencia de CO₂ dependiendo de la concentración, presión y polímero utilizado. Se desarrollaron dos modelos viscoelásticos para predecir los efectos de la concentración del CO₂ y la presión en la viscosidad de las mezclas de polímeros. Posteriormente diseñaron un reómetro³⁹ para medir la viscosidad de fluidos expuestos a CO₂ a alta presión. Las propiedades reológicas de los materiales pudieron ser medidas con precisión sobre un amplio intervalo de viscosidades.

Se llevó a cabo un proceso de extrusión reactiva para la funcionalización de polipropileno con anhídrido maleico en la presencia de CO₂ supercrítico⁴⁰. Se utilizó el dióxido de carbono para reducir la viscosidad de la mezcla y de esta manera tener un mejor mezclado de los reactivos. Hank y colaboradores⁴¹ realizaron una producción continua de espumas de poliestireno utilizando CO₂ supercrítico en un extrusor.

Areerat y colaboradores⁴² midieron la viscosidad de una mezcla de polietileno de baja densidad y CO₂ supercrítico utilizando un reómetro capilar. Gracias a sus propiedades se ha utilizado el CO₂ supercrítico como solvente para fluoropolímeros utilizados como protecciones para edificios, puentes, monumentos, etc., tanto por los beneficios ambientales, como por los económicos⁴³.

Se ha utilizado CO₂ supercrítico como medio de proceso para facilitar la impregnación y subsiguiente polimerización de metacrilato de metilo en polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE),⁴⁴ teniendo una nueva ruta para preparar nanomateriales.

Resinas superabsorbentes preparadas por técnicas de polimerización iniciada por radiación ultravioleta fueron tratadas con dióxido de carbono supercrítico,⁴⁵ obteniéndose una gran mejora en las propiedades de absorción de agua. Se estudiaron los efectos del tiempo de tratamiento así como la rapidez de despresurización del CO₂.

Uno de los incentivos ambientales más importantes para la industria de los polímeros es la reducción del monómero residual de los productos. Aunque se tienen varios métodos, éstos resultan largos y costosos. Se ha desarrollado un proceso de polimerización en post emulsión utilizando CO₂ supercrítico,⁴⁶ el cual disminuye la cantidad de monómero residual.

2.5 Constantes cinéticas

Buback y colaboradores⁴⁷ realizaron la polimerización homogénea de estireno en CO₂ en un intervalo de temperatura de 40 a 80° C y presión de 300 y 1500 bar para determinar la constante de rapidez de propagación (kp).

CAPITULO 2

MODELADO CLÁSICO DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES⁴⁸.

Polimerización por radicales libres⁴⁸.

Generalmente, la polimerización por radicales libres consta de cuatro reacciones elementales:

1) Reacciones de iniciación, las cuales generan radicales continuamente durante la polimerización.



El coeficiente estequiométrico, n, es dos para la descomposición térmica del iniciador. El radical libre, R_m^{\bullet} , derivado del iniciador es llamado radical primario.

2) Reacciones de propagación, las cuales son responsables del crecimiento de las cadenas de polímero por adición de monómero a alguna de las moléculas activas (aquellas con radicales libres en el extremo o en algún punto de la cadena)



3) Reacciones de terminación bimolecular entre dos especies activas (radicales libres), lo cual ocasiona un consumo neto de radicales. La ecuación (2.7) corresponde a la desproporción y la (2.8) a la combinación.



En las reacciones anteriores, P_r es una molécula de polímero de longitud r que no contiene radicales libres, mientras que el radical polimérico (o macrorradical) de longitud de cadena r tiene el símbolo R_r^{\bullet}

4) Transferencia de cadena a moléculas pequeñas, lo cual causa la interrupción del crecimiento de los radicales poliméricos, generando simultáneamente radicales de transferencia pequeños. Las reacciones de transferencia de cadena a moléculas pequeñas limitan el tamaño que los radicales poliméricos pueden alcanzar (se reduce el tamaño promedio de cadena) y por esto se incrementa la rapidez de terminación bimolecular, cuando esta reacción es controlada por difusión (la rapidez de terminación bimolecular puede depender de la longitud de la cadena bajo estas condiciones).



X en las ecuaciones (2.9) y (2.10) puede ser monómero, una molécula de solvente, o un agente de transferencia de cadena. Cuando X es una molécula de polímero, se obtienen moléculas de polímero con ramificaciones largas.

Debido a que se producen moléculas de polímero con alto peso molecular desde el inicio de la polimerización, la solución reaccionante puede ser bastante viscosa en la mayor parte del intervalo de conversión de monómero. La alta viscosidad no solo origina problemas de mezclado y remoción de calor; también puede afectar la rapidez de reacción (entre moléculas grandes como la terminación bimolecular entre radicales poliméricos).

La polimerización por radicales libres es el método más comúnmente usado para la síntesis de polímeros a partir de monómeros vinílicos y divinílicos. Algunos monómeros que polimerizan rápido por radicales libres son etileno, estireno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilamida, etc.

CINETICA DE LA POLIMERIZACION LINEAL⁴⁸.

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

- 1) Todas las constantes de rapidez son independientes de la longitud de cadena.

2) Las cadenas son lo suficientemente largas para poder asegurar que la rapidez total de consumo de monómero está determinada por las reacciones de propagación exclusivamente (esto es llamado frecuentemente como aproximación de cadena larga (LCA))

3) Los radicales generados en las reacciones de transferencia de cadena se propagan rápidamente y de este modo no afectan la rapidez de polimerización.

4) La hipótesis del estado estacionario (SSH) es válida para las reacciones entre radicales. Se puede suponer que los valores de rapidez de generación y consumo de radicales son mucho mayores que la rapidez con la que cambia la concentración de radicales con respecto al tiempo.

Se puede derivar una expresión para la rapidez de polimerización, R_p , aplicando las consideraciones anteriores. La ecuación de balance para radicales poliméricos con longitud de cadena r está dado, por

$$\frac{1}{V} \frac{d[R_r^*]}{dt} = R_i + K_{tm}[M] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r^*] + K_p^* [T^*][M] - K_t [R_r^*]^2 - K_{tr} [R_r^*][M] - (K_{tc} + K_{td}) [R_r^*][R^*] \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d[R_r^*]}{dt} = K_p^* [R_{r-1}^*][M] - K_t [R_r^*]^2 - K_{tr} [R_r^*][M] - K_{tr} [R_r^*][T] - (K_{tc} + K_{td}) [R_r^*][R^*] \quad r \geq 2 \quad (2.10)$$

R_i en la ecuación (2.15) es la rapidez de iniciación ($R_i = 2fk_d I$) y $[R^*] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*]$, y representa la concentración total de radicales poliméricos. La concentración de radicales de transferencia, $[T]$, está dada, por:

$$\frac{1}{V} \frac{d[T^*]}{dt} = K_{tr} [R^*][T] - K_p [T^*][M] \quad (2.11)$$

Aplicando la hipótesis de estado estacionario obtenemos:

$$K_p[R^*][T] = K_t[R^*][M] \quad (2.12)$$

Sumando las ecuaciones (2.15) y (2.16) sobre todas las longitudes de cadena (1 a "infinito") y sustituyendo la ecuación (2.18) en la suma obtenemos:

$$\frac{d([R^*])}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{d([R^*]_i)}{dt} = R_i + K_t[R^*][M] - K_d[R^*][T] - (K_a + K_m)[R^*] = R_i - (K_a + K_m)[R^*] \quad (2.13)$$

Aplicando la hipótesis de estado estacionario para la concentración total de radicales poliméricos $[R^*]$, se obtiene:

$$R_i = K_t[R^*]^2 \quad (2.14)$$

donde $k_t = k_{tc} + k_{tm}$

De la ecuación (2.20), la concentración total de radicales poliméricos está dado, por:

$$[R^*] = (R_i / K_t)^{0.5} \quad (2.15)$$

Basándose en la aproximación de cadena larga, la rapidez de polimerización, R_p , está dada por:

$$R_p = - \frac{d([M])}{dt} = K_p[R^*][M] = \left(\frac{K_p}{K_t^{0.5}} \right) R_i^{0.5} [M] \quad (2.16)$$

Dado que $R_i = 2K_d f [I]$, entonces

$$R_p = \left(\frac{K_p}{K_t^{0.5}} \right) (2K_d f [I])^{0.5} [M] \quad (2.17)$$

La ecuación (2.23) predice una dependencia de R_p de primer orden respecto a la concentración de monómero y de raíz cuadrada respecto a la concentración de iniciador. Esto último es consecuencia directa de la naturaleza bimolecular de la reacción de terminación.

Ahora, consideramos la distribución en peso de tamaños de cadena, $W(r)$. Aplicando la hipótesis de estado estacionario para radicales poliméricos con longitud de cadena 1 y r ($r \geq 2$), ecuación (2.15) y (2.16) se obtiene:

$$[R_1^*] = \frac{R_i + K_{tr}[M][R^*] + K_{tr}[T][R^*]}{K_p[M] + K_{tm}[M] + K_{tr}[T] + (K_a + K_{ul})[R^*]} \quad (2.18)$$

$$[R_r^*] = \frac{K_p[M][R_{r-1}^*]}{K_p[M] + K_{tm}[M] + K_{tr}[T] + (K_a + K_{ul})[R^*]} \quad (2.19)$$

Rapidez de propagación

$$R_p = K_p[R^*]M$$

Rapidez de terminación por desproporción

$$R_{ul} = K_{ul}[R^*]^2$$

Rapidez de terminación por combinación

$$R_a = K_a[R^*]^2$$

Rapidez de transferencia de cadena

$$R_t = K_{tm}[R^*][M] + K_{tr}[R^*][T]$$

Introduzcamos los siguientes grupos adimensionales

$$\tau = \frac{R_{ul} + R_t}{R_p} = \frac{K_{ul}[R^*] + K_{tm}[M] + K_{tr}[T]}{K_p[M]} \quad (2.20)$$

$$\beta = \frac{R_p}{R_i} = \frac{K_t [R^*]}{K_p [M]} \quad (2.21)$$

Las ecuaciones (2.24) y (2.25) pueden ser simplificadas como se muestra a continuación:

$$[R^*]_1 = \frac{\tau + \beta}{1 + \tau + \beta} [R^*] \quad (2.22)$$

$$[R^*]_r = \frac{1}{1 + \tau + \beta} [R^*]_{r-1} \quad (2.23)$$

En consecuencia,

$$[R^*]_r = [R^*] (\tau + \beta) \phi^r \quad (2.24)$$

Donde $\phi = 1 / (1 + \tau + \beta)$

Ahora, consideramos la rapidez de producción de moléculas de polímero con longitud de cadena r , $R_{FP}(r)$, la cual está dada por:

$$R_{FP}(r) = \frac{1}{V} \frac{d([P]_r)}{dt} = (K_{fm}[M] + K_{ut}[T^*] + K_{ut}[R^*])[R^*]_r + \frac{1}{2} K_{tc} \sum_{i=1}^{r-1} [R^*]_i [R^*]_{r-i} \quad (2.25)$$

Sustituyendo por $[R^*]_r$ y utilizando la ecuación (2.30) obtenemos:

$$R_{FP}(r) = K_p [R^*] M (\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r-1) \right\} \phi^r \quad (2.26)$$

Por definición la distribución instantánea en peso de longitud de cadena, $W(r)$, está dada por

$$W(r) = \frac{r R_{FP}(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} r R_{FP}(r)} \quad (2.27)$$

$$= \frac{(\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r-1) \right\} r \phi^r}{1 + \tau + \beta}$$

$$= (\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r - 1) \right\} r \phi^{r-1}$$

De acuerdo con las definiciones de β y τ , se tiene que si β es mucho menor que τ , la mayoría de las cadenas son formadas por transferencia de cadena y/o terminación por desproporción, entonces la ecuación (2.33) se reduce entonces a:

$$W_{r,r} = \tau^2 r \phi^{r-1} = r \left(\frac{1}{1+\tau} \right)^{r-1} \left(\frac{\tau}{1+\tau} \right) \quad (2.28)$$

Aquí, $1/(1+\tau)$ es la probabilidad de crecimiento para un radical de polímero dado, y $\tau/(1+\tau)$ es la probabilidad de que un radical de polímero deje de crecer. De aquí que la ecuación (2.34) exprese, esencialmente, la distribución que se obtiene para la polimerización lineal por crecimiento en etapas utilizando argumentos estadísticos.

Algunas veces es más conveniente describir la distribución de longitud de cadena como una función continua más que como una función discreta; esto puede hacerse en aquellos casos donde r es usualmente muy grande, mediante la siguiente aproximación puede ser útil:

$$W_{r,r} \approx (\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r - 1) \right\} r \exp\{- (\tau + \beta)r\} \quad (2.29)$$

Nótese que $(\tau + \beta)$ tiene un valor de 10^{-6} a 10^{-2} para polimerizaciones usuales de radicales libres, por lo que $(\tau + \beta)$ es mucho menor que 1.

La longitud de cadena promedio en peso, P_w , para el polímero producido instantáneamente está dada por:

$$\begin{aligned} P_w &= \sum_{r=1}^{\infty} r W_{r,r} = \frac{\tau(2 + \tau + \beta) + \beta(3 + \tau + \beta)}{(\tau + \beta)^2} \\ &= \frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2} \end{aligned} \quad (2.30)$$

La longitud de cadena promedio en número instantánea, P_N , está dada por

$$P_N = \frac{1}{\sum_{r=1}^{\infty} W_{(r)}/r} = \frac{(1 + \tau + \beta)}{(\tau + \beta/2)} = \frac{1}{(\tau + \beta/2)} \quad (2.31)$$

El índice de polidispersidad, PDI, para polímero producido instantáneamente está dado por:

$$PDI = \frac{P_w}{P_N} = \frac{(2\tau + 3\beta)(\tau + \beta/2)}{(\tau + \beta)^2} \quad (2.32)$$

Si $\beta=0$, la terminación por combinación no ocurre, y el índice de polidispersidad toma su valor máximo, $PDI=2$. Por otro lado, si $\tau=0$, la terminación de cadena es solamente de tipo bimolecular, a través de combinación, y PDI tomará su valor mínimo.

Los valores para $W_{(r)}$, P_w , P_N y PDI derivados aquí dan las propiedades instantáneas. En la polimerización lineal por radicales libres las moléculas de polímero, una vez formadas, son inertes y no reaccionan posteriormente. En general, debido a que las concentraciones de monómero, iniciador y agente de transferencia de cadena cambian con el tiempo, la distribución de longitudes de cadena del polímero acumulado es siempre más ancha que la distribución instantánea. Particularmente, cuando la terminación bimolecular es fuertemente controlada por difusión y la mayoría de las cadenas de polímero son producidas por terminación bimolecular, la distribución acumulada se ensancha significativamente con el incremento de la conversión. El índice de polidispersidad para polímeros comerciales es usualmente mayor que 2 y éste es el resultado de un cambio en los promedios de masa molecular de las distribuciones instantáneas. La distribución acumulada y sus promedios pueden ser calculados como sigue.

$$W_{(r)} = \frac{1}{X} \int_0^X W_{(r)} dx$$

$$(2.33)$$

$$P_n = \int_0^1 P_n dx \quad (2.34)$$

$$P_n = \int_0^x P_n dx \quad (2.35)$$

$$PDI = \frac{P_n}{P_n} \quad (2.36)$$

Las barras superiores denotan propiedades acumuladas.

DESCRIPCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DE LA HOMOPOLIMERIZACIÓN EN DISPERSIÓN EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS².

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

Etapas 1: Durante la primera etapa, se forman radicales primarios, por la fragmentación térmica del iniciador, los cuales reaccionan rápidamente con moléculas de monómero para producir cadenas de polímero que son insolubles en la fase del monómero. La agregación de cadenas de polímero, cercanas unas de otras resulta en la formación de microdominios de polímero inestable. La mezcla de reacción consiste principalmente de monómero puro, debido a que la

concentración de polímero es menor que su límite de solubilidad, por lo cual, la polimerización durante esta etapa puede ser descrita como una polimerización en solución.

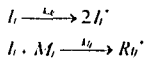
Etapa 2: Debido a la muy limitada estabilidad de los microdominios, éstos se agregan rápidamente para formar las partículas de polímero primario, también llamadas dominios. A partir de este punto, la polimerización ocurre en dos fases, llamadas la fase rica en polímero y la fase continua, rica en monómero.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

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

Mecanismos de Reacción y Balances Molares de las Especies².

El mecanismo de la polimerización en dispersión por radicales libres en CO_2 supercrítico puede ser descrito en términos de las siguientes reacciones elementales:

Iniciación



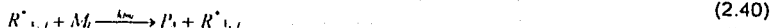
(2.37)

(2.38)

Propagación



Transferencia de cadena al monómero



Terminación por desproporción



Terminación por combinación



En el esquema cinético anterior, los símbolos I y M denotan las moléculas de iniciador y monómero, respectivamente. Los radicales primarios, formados por la descomposición del iniciador, son denotados por el símbolo I*. Los símbolos R_x* y P_x son utilizados para identificar a los macroradicales y a las cadenas de polímero inactivo con x unidades de monómero, respectivamente. Se puede notar que las reacciones elementales pueden tomar lugar en la fase de monómero (j=1) y/o en la fase de polímero (j=2).

Basado en el esquema de reacción anterior, se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales para describir la variación con el tiempo del monómero, iniciador, cadenas de polímero vivo y muerto, en cada fase:

$$I_j \frac{d([M]_j)}{dt} = K_p \frac{[M]_j}{[M]_j} * \lambda_{0,j} + K_p' \frac{[M]_j}{[M]_j} * [T^*]_j * \lambda_{0,j} \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{V_j} \frac{d([I], V_j)}{dt} = -K_{td}[I]_j \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_j} \frac{d([R^{* \dots i}], V_j)}{dt} &= 2fk_{td}[I]_j + K_{tm}[M]_j \\ &+ \sum_{i=1}^{\infty} [R^{* \dots i}]_j \delta(x-1) + K_{td}[M]_j [R^{* \dots i}]_j \varphi_j \\ &\left\{ [1 - \delta(x-1)] (K_{pi} + K_{mi}) [M]_j + \right. \\ &\left. (K_{oi} + K_{di}) \sum_{i=1}^{\infty} [R^{* \dots i}]_j \right\} [R^{* \dots i}]_j \varphi_j - K_{tu} * [T]_j * [R^{* \dots i}]_j \varphi_j \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_j} \frac{d([P^*], V_j)}{dt} &= \sum_{i=1}^{\infty} (K_{tm}[M]_j \\ &+ k_{td} \sum_{i=1}^{\infty} [R^{* \dots i}]_j) \varphi_j [R^{* \dots i}]_j \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} K_{oi} \sum_{i=1}^{\infty} [R^{* \dots i}]_j [R^{* \dots i}]_j \varphi_j + K_{tu} * [T]_j * [R^{* \dots i}]_j \end{aligned} \quad (2.46)$$

Donde $\delta(x)$ es la función delta de Kronecker, definida en la ecuación (2.47)

$$\begin{aligned} \delta(x) &= 1 \quad \text{si } x=0 \\ \delta(x) &= 0 \quad \text{si } x \neq 0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

φ_j es la fracción en volumen de la fase j (V_j/V). Las ecuaciones (2.45) y (2.46) representan la rapidez neta de producción de cadenas de polímero activo de longitud x en la fase j , y la velocidad neta de producción de cadenas de polímero inactivo de longitud x , respectivamente. Estas expresiones de rapidez pueden ser obtenidas por la combinación de las expresiones de rapidez de reacción de las reacciones elementales que describen la generación y consumo de cadenas de polímero "vivo" o "muerto" de longitud x .

Para reducir el sistema "infinito" de ecuaciones de balance, para cadenas de polímero "vivo" o "muerto", se utiliza el método de momentos. En consecuencia, los promedios de peso molecular (M_n , M_w) son expresados en términos de los momentos de la distribución de pesos moleculares del polímero "muerto". Siguiendo el desarrollo de Kiparissides y colaboradores², los momentos de la distribución total de longitudes de cadena en número (NCLD) de macrorradicales y cadenas de polímero "muerto" son definidos como:

$$\lambda_{ij} = \sum_{l=1}^{\infty} x^l R_{i,j}^l, \quad \mu_i = \sum_{l=1}^{\infty} x^l P_i^l \quad (2.48)$$

Donde λ_{ij} es el momento i de la NCLD para polímero "vivo" en la fase j y μ_i el momento i de la NCLD para polímero "muerto". Las ecuaciones de momentos necesarias se obtienen al multiplicar cada término de las ecuaciones (2.45) y (2.48) por x^i y sumando las expresiones resultantes sobre el rango total de variación de x . Siguiendo ese procedimiento se obtienen las siguientes expresiones:

Ecuaciones de momentos para polímero "vivo":

$$r_{i,j} = 2fk_{d,i,j}[I]_j \varphi_j + K_{tmj}[M]_j \lambda_{0,j} \varphi_j + K_{pi}[M]_j \sum_{l=0}^i \binom{i}{l} \lambda_{l,j} \varphi_j \\ - \{(K_{pi} + K_{tm})[M]_j + K_{ti} \lambda_{0,j}\} \lambda_{i,j} \varphi_j \quad (2.49)$$

Ecuaciones de momentos para polímero "muerto":

$$r_{i,j} = \sum (K_{pi}[M]_j + K_{td} \lambda_{0,j}) \lambda_{i,j} \varphi_j + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^2 K_{tj} \sum_{k=0}^i \binom{i}{k} \lambda_{k,j} \lambda_{i-k,j} \varphi_j \quad (2.50)$$

Los pesos moleculares promedio en número y en peso pueden ser expresados en términos de los momentos de NCLDS de cadenas de polímero vivo y muerto como sigue:

$$M_n = MW_m \frac{\mu_1 + \lambda_{1,1} + \lambda_{1,2}}{\mu_0 + \lambda_{0,1} + \lambda_{0,2}} \approx MW_m \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (2.51)$$

$$M_w = MW_m \frac{\mu_2 + \lambda_{2,1} + \lambda_{2,2}}{\mu_1 + \lambda_{1,1} + \lambda_{1,2}} \approx MW_m \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (2.52)$$

3.3 DISTRIBUCIÓN DE MONÓMERO².

Uno de los aspectos más importantes en el desarrollo de un modelo matemático para la polimerización en dispersión de monómeros vinílicos en CO₂ supercrítico, es la predicción adecuada de la presión en el reactor con respecto al tiempo. Esto requiere considerar en forma adecuada la distribución del monómero y solvente en las distintas fases, la fase rica en monómero y la fase rica en polímero.

Para esta aplicación la fase dispersa rica en monómero existirá hasta un valor crítico de conversión de monómero, X_c, en la cual la concentración de monómero en la fase continua desaparece.

La desaparición de monómero en la fase continua es seguida por una caída de presión en el reactor. En la etapa 2, la fase rica en polímero es saturada con monómero y solvente y de este modo la relación monómero a polímero permanece constante, reflejando la solubilidad de equilibrio del monómero en la fase de polímero. A continuación se presentan las ecuaciones de balance de masa más detalladas para el cálculo de la distribución de monómero vinílico en las dos fases. El cálculo de dicha distribución se realiza mediante una aproximación semiempírica, ya que la forma correcta de conocer la distribución es con la solución de un problema de fases, lo cual se puede hacer mediante una ecuación de estado como la de Sanchez-Lacombe. Como se mencionó anteriormente, la polimerización de monómeros vinílicos en CO₂ supercrítico se considera que toma lugar en tres etapas.

Etapa 1: 0 < x < x_c. En la primera etapa, la distribución de masa de monómero en la fase rica en monómero, M₁, y en la fase rica en polímero, M₂, será dada por las siguientes ecuaciones:

$$M_1 = M_0(1-x); \quad M_2 = 0 \quad (2.53)$$

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

$$M_1 = M_0 \{ (1-x) - x [x_c(1+K)] + x / (1+K) \} \quad (2.54)$$

$$M_2 = M_0 x (1/x_c - 1) / (1+K) \quad (2.55)$$

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

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

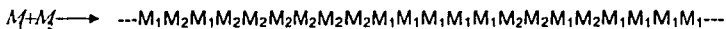
$$V_{2,s} \rho_s / (V_{2,m} \rho_m) = K \quad (2.56)$$

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

$$M_1 = 0; \quad M_2 = M_0(1-x) \quad (2.57)$$

COPOLIMERIZACIÓN⁴⁹

Cuando se usan dos monómeros en forma simultánea en un proceso y el polímero obtenido tiene dos tipos de estructura diferentes en la cadena, a este proceso reactivo se le llama copolimerización y al producto copolímero. Se debe recalcar que el copolímero no es una mezcla física de dos homopolímeros, sino que contiene unidades de ambos monómeros incorporadas en cada molécula de polímero. El proceso se puede describir como:



Tipos de Copolímeros

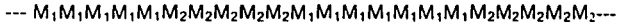
El copolímero descrito anteriormente es llamado copolímero aleatorio, ya que la distribución de los dos monómeros a lo largo de la cadena sigue alguna distribución definida. Hay otras tres clases de estructuras de copolímeros:

- Alternados
- En bloque
- Injertados

El copolímero **alternado** contiene unidades de monómero en cantidades equimolares en una distribución alternada regular.



Los copolímeros en bloque e injertados difieren de otro tipo de copolímeros en que tienen largas secuencias de cada monómero en la cadena del copolímero. Un copolímero **en bloque** es un polímero lineal.



Un copolímero **injetado** es un polímero ramificado.



Composición del Copolímero

La composición final de un copolímero usualmente es diferente de la composición alimentada de monómeros. Se ha observado que las diferentes tendencias en la copolimerización usualmente tienen una ligera semejanza con las rapidezces de homopolimerización, relativas a cada monómero.

La composición no puede ser determinada solamente por el conocimiento de la rapidez de homopolimerización para cada monómero. En varios trabajos se ha considerado que la reactividad química de la cadena propagante es dependiente solo de la identidad de la unidad de monómero al final de la cadena

en crecimiento y es independiente de la composición de la cadena precedente a la última unidad de monómero. Esto es llamado Modelo de Copolimerización de Primer Orden, de Markov, ó Modelo Terminal. La copolimerización binaria lleva a dos tipos de especies de propagación, una con M_1 al final y otra con M_2 , referidas por M_1^* y M_2^* . Si se hace la consideración anterior, referida a la unidad final o última unidad, son posibles cuatro reacciones de propagación.



La rapidez de desaparición para cada monómero, que es sinónimo de su rapidez de incorporación al copolímero, está dada por las ecuaciones (2.62) y (2.63).

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.62)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2.63)$$

Dividiendo la ecuación (2.62) entre la ecuación (2.63) se obtiene la relación de expresiones de rapidez, la cual determina la composición del copolímero.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (2.64)$$

Para poder eliminar los términos de concentración, M_1^* y M_2^* , se supone una concentración de estado estacionario para cada una de estas especies. Para que las concentraciones, M_1^* y M_2^* permanezcan constantes los términos de rapidez de interconversión para cada monómero deben de ser iguales, por lo tanto:

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2.65)$$

Rearreglando la ecuación (2.65) y combinándola con la (2.64), se obtiene.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1]^2 + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1]} \quad (2.66)$$

dividiendo la ecuación (2.66) por $k_{11}[M_1^*][M_1]$ y combinándola con las definiciones de r_1 y r_2 , dado por la ecuación (2.67),

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \qquad (2.67)$$

Se obtiene:

$$\begin{aligned} d[M_1] &= [M_1](r_1[M_1] + [M_2]) \\ d[M_2] &= [M_2](r_2[M_1] + [M_2]) \end{aligned} \qquad (2.68)$$

La ecuación (2.74) se conoce como la "Ecuación de la Copolimerización" o la "Ecuación de Composición del Copolímero". La composición del copolímero es la fracción molar de las dos unidades de monómero en el copolímero. Los parámetros r_1 y r_2 son conocidos como coeficientes de reactividad del monómero. La ecuación de copolimerización también puede ser expresada en términos de fracciones mol, en lugar de concentraciones. Si f_1 y f_2 son las fracciones mol en la alimentación y F_1 y F_2 son las fracciones en el copolímero en cualquier tiempo, entonces:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \qquad (2.69)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \qquad (2.70)$$

Combinando las ecuaciones (2.69) y (2.70) se obtiene:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Esta última ecuación representa la composición del copolímero en términos de la fracción mol del monómero, M_1 .

Tipos de Comportamiento en la copolimerización.

Se observan diferentes tipos de comportamiento dependiendo de los valores de los cocientes de reactividad. Estos comportamientos se pueden clasificar en tres tipos.

1) Copolimerización Ideal.

Una copolimerización ideal ocurre cuando los dos tipos de especies que se

Propagan, M_1^{\cdot} y M_2^{\cdot} , muestran las mismas preferencias para añadirse a cualquiera de los dos monómeros.

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \quad \text{ó} \quad r_2 = \frac{1}{r_1} \quad (2.71)$$

Las expresiones de rapidez relativa de incorporación hacia el copolímero para los dos monómeros son independientes de la identidad de la última unidad de la cadena.

Combinando la ecuación (2.71) con la (2.70) se obtiene

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (2.72)$$

La composición final del copolímero es la misma que la del comonomero alimentado, y el polímero tiene una distribución al azar de los dos monómeros a lo largo de su cadena.

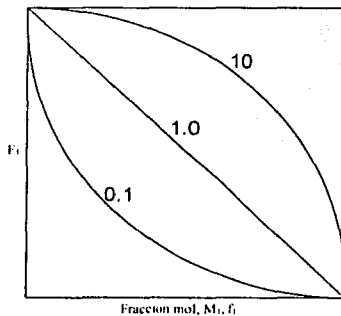


Figura 2.1 Variación en la composición del copolímero

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Figura 2.1 muestra la variación de la composición del copolímero, como una función de la composición de alimentación a diferentes valores de r_1 .

2) Copolimerización alternante, $r_1 = r_2 = 0$

Los dos monómeros entran en el copolímero en cantidades equimolares en un arreglo alternado, no al azar, a lo largo de la cadena del copolímero. Como los dos tipos de especies que se propagan prefieren añadirse al otro monómero; M_1^{\cdot} se añade solo a M_2 y M_2^{\cdot} solo a M_1 . La ecuación se reduce a

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad (2.73)$$

$$F_1 = 0.5 \quad (2.74)$$

3) Copolimerización en Bloque, $r_1 > 1, r_2 > 1$

r_1 y r_2 son ambos mayores que la unidad, hay una tendencia para formar copolímero en bloque en los cuales hay bloques de ambos monómeros en la cadena.

ENTRECRUZAMIENTO

En el entrecruzamiento las ramas de una molécula de polímero son capaces de reaccionar con las ramificaciones de otra molécula de polímero. Puede formarse una red polimérica en algún punto de la polimerización. En este punto, llamado el punto de gelación, se observa la formación de un gel o fracción de polímero insoluble. A partir del punto de gelación el sistema pierde fluidez. El gel es insoluble en todos los solventes a altas temperaturas, en condiciones en las que no ocurra la degradación del polímero. El gel corresponde a una red "infinita," en la cual las moléculas de polímero se han reticulado para formar una molécula macroscópica. La porción del polímero que no pertenece al gel permanece soluble en solventes y es llamada fracción sol. Una vez que la polimerización va más allá del punto de gelación, la cantidad de gel aumenta a expensas del sol, ya que más y más cadenas de polímero en el sol se entrecruzan y se incorporan al gel. Durante el proceso de gelación ocurre un cambio físico dramático; una manifestación de ese cambio es que la mezcla de reacción se transforma en un polímero de viscosidad "infinita".

Los materiales entrecruzados son muy importantes desde el punto de vista comercial, ya que ha aumentado su uso como materiales de ingeniería por su excelente estabilidad a elevadas temperaturas, por sus propiedades mecánicas, y por su capacidad de absorción de grandes cantidades de solvente.

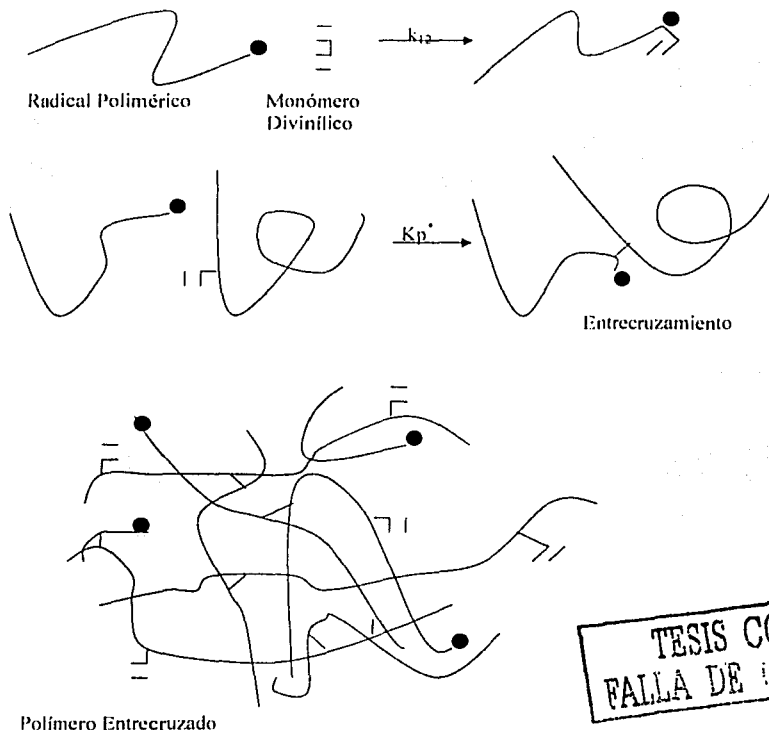


Figura 2.2 Representación esquemática del mecanismo de entrecruzamiento, usando monómeros divinílicos.

Densidad de entrecruzamiento.

La densidad de entrecruzamiento se define como la cantidad de moles de cadenas elásticas que contiene un centímetro cúbico de muestra. Tiene unidades de moles/cm³. De la teoría cinética de elasticidad se obtiene su símbolo ν_e .

Las principales técnicas experimentales para medirla son las siguientes:

- Análisis Mecánico Dinámico.
- Hinchamiento inducido por solventes.
- Cálculo a partir de la estructura. Para esta técnica se utiliza la ecuación de Scanlon que es útil para calcular redes ideales de reactivos multifuncionales.

$$\nu_e = \frac{3}{2} C_3 + \frac{4}{2} C_4 + \frac{5}{2} C_5 + \dots = \sum_{f=3}^{\infty} \frac{f}{2} C_f$$

Donde C_f es la concentración en moles por cm³ de muestra.

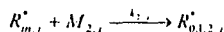
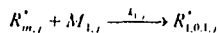
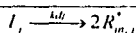
MODELO CINÉTICO

El sistema químico analizado en este trabajo es la copolimerización por radicales libres de comonómeros vinílicos/divinílicos⁴. El esquema completo de reacción se encuentra listado en la tabla 3.1, el cual incluye las reacciones más importantes que tienen lugar durante la copolimerización: iniciación, inhibición, propagación, propagación a través de dobles enlaces colgantes (entrecruzamiento, ciclamiento primario y secundario), transferencia de cadena al monómero, transferencia de cadena a moléculas pequeñas y terminación bimolecular.

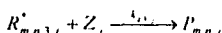
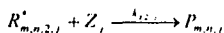
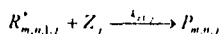
Tabla 3.1 Mecanismo de reacción para la copolimerización por radicales libres

Descripción

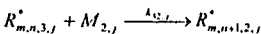
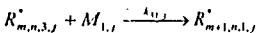
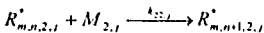
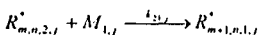
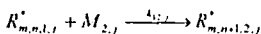
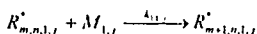
Iniciación



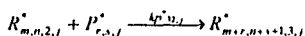
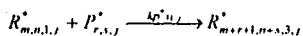
Inhibición



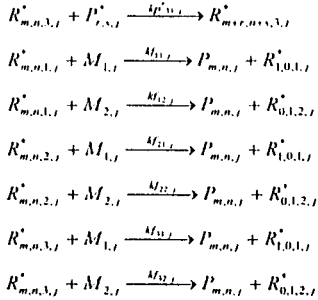
Propagación



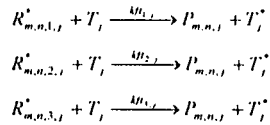
Propagación a través de dobles enlaces colgantes.



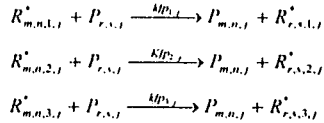
Transferencia al monómero



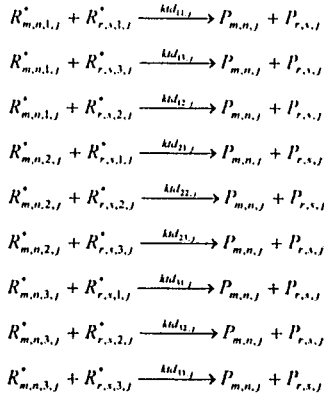
Transferencia a moléculas pequeñas
(solvente o agente de transferencia).



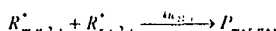
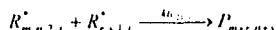
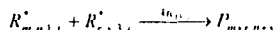
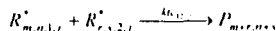
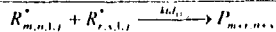
Transferencia al Polímero



Terminación por desproporción.



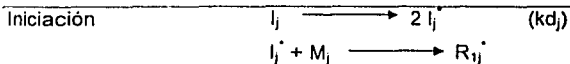
Terminación por combinación.



Donde $R_{m,n,i}^*$ es un radical polimérico con m unidades de monómero 1 (M_1) y n unidades de monómero 2 (M_2), unido a una cadena de polímero la cual tiene un centro activo localizado en i . El subíndice j se refiere a la fase en que se encuentra la molécula, ya sea 1 para la fase dispersa, rica en monómero, o 2 para la fase continua, rica en solvente. $P_{m,n,i}$ es una molécula de polímero con m unidades de monómero 1 y n unidades de monómero 2. El subíndice 3 se refiere a los dobles enlaces colgantes. Se considera que un radical polimérico no puede tener más de un centro activo (Suposición de monoradical).

El esquema cinético anterior puede ser tratado como si fuera una homopolimerización haciendo uso del método de las pseudo constantes cinéticas. El esquema final a resolver se encuentra enlistado en la tabla 3.2 y corresponde a el de la homopolimerización por radicales libres para monómeros vinílicos.

Tabla 3.2 Esquema cinético a resolver.



Propagación	$R_{xj}^* + M_j \longrightarrow R_{x+1j}^*$	(kp_j)
Propagación a través de dobles enlaces colgantes	$R_{xj}^* + R_{zj}^* \longrightarrow R_{x+zj}^*$	(kp_j')
Transferencia de cadena al monómero	$R_{xj}^* + M_j \longrightarrow P_x + R_{ij}^*$	(kfm_j)
Terminación combinación	por $R_{xj}^* + R_{yj}^* \longrightarrow P_x + P_y$	(ktc_j)
Terminación desproporción	por $R_{xj}^* + R_{yj}^* \longrightarrow P_{x+y}$	(ktd_j)

En este caso todas las constantes cinéticas son pseudo constantes cinéticas. Cada una de estas reacciones se puede llevar a cabo en las dos fases y las constantes pueden tener el mismo valor, o variar en cada fase.

PSEUDO-CONSTANTES CINÉTICAS

Para poder modelar la copolimerización como una homopolimerización, se deben usar pseudo-constantes cinéticas, las cuales se definen a continuación.

Propagación

$$k_{p,j} = \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^2 k_{abj} \phi_{aj}^* f_{bj}$$

Propagación a través de dobles enlaces.

$$k_{p,j} = \sum_{i=1}^3 k_{pij} \phi_{ij}^* (F_2 - \rho_a - \rho_c)_j$$

Inhibición

$$k_{ij} = \sum_{i=1}^3 k_{zij} \phi_{ij}^*$$

Transferencia al monómero

$$k_{jmj} = \sum_{i=1}^3 \sum_{h=1}^2 k_{fmi bh} \phi_{ij}^* f_{hj}$$

Transferencia a una molécula pequeña

$$k_{fjmj} = \sum_{i=1}^3 \sum_{h=1}^2 k_{fmi bh} \phi_{ij}^* f_{hj}$$

Transferencia al polímero

$$k_{fjij} = \sum_{i=1}^3 \sum_{h=1}^2 k_{fmi bh} \phi_{ij}^* f_{hj}$$

Terminación por desproporción

$$k_{tdj} = \sum_{i=1}^3 \sum_{h=1}^3 k_{tdi bh} \phi_{ij}^* \phi_{hj}^*$$

Terminación por combinación

$$k_{tcj} = \sum_{i=1}^3 \sum_{h=1}^3 k_{tci bh} \phi_{ij}^* \phi_{hj}^*$$

Se utiliza el método de momentos para seguir la evolución de pesos moleculares. Las reacciones de iniciación, propagación y terminación se consideran con efectos difusionales y son modeladas utilizando la teoría del volumen libre, desde el inicio de la polimerización.

Se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales para la variación de iniciador, inhibidor, agente de transferencia, así como para la conversión y momentos de polímero vivo y muerto.

ECUACIONES PARA ETAPA PRE-GEL

Se aplicaron los balances necesarios para obtener las siguientes ecuaciones diferenciales.

Consumo de iniciador

$$\frac{d(V[I])}{dt} = -k_{d1}[I]_1 - k_{\rho 1}[I]_1 Y_{0,1} - k_{d1}[I]_1 - k_{\rho 2}[I]_2 Y_{0,2} \quad (3.1)$$

Consumo de inhibidor

$$\frac{d(V[Z])}{Vdt} = -k_{z1}[I]_1 Y_{0,1} - k_{z2}[I]_2 Y_{0,2} \quad (3.2)$$

Conversión General

La conversión general puede representarse como una suma de contribuciones para cada fase, como se expresa en las siguientes ecuaciones. Nótese que el subíndice de conversión se refiere a la fase y no al tipo de monómero.

$$\frac{dx_1}{dt} = k_{p1} Y_{0,1} (1 - x_1) \quad (3.3)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_{p2} Y_{0,2} (1 - x_2) \quad (3.4)$$

$$\frac{d(x)}{dt} = (k_{p1} + k_{pm1}) \frac{cm_1}{cm_0} Y_{0,1} + (k_{p2} + k_{pm2}) \frac{cm_2}{cm_0} Y_{0,2} \quad (3.5)$$

Para obtener la expresión de los momentos de polímero vivo se realizó un balance para los radicales poliméricos con longitud de cadena r .

$r \geq 1$

$$\begin{aligned} \frac{d(V[R'_{i,r}])}{dt} = & R_i + (k_{tm,r}[M_i] + k_{p,r}[I_i]) [R'_i] - (k_{p,r} + k_{pm,r}) [M_r] [R'_{i,r}] \\ & - k_{p,r} [I_r] [R'_{i,r}] - (k_{d,r} + k_{ic,r}) [R'_i] [R'_{i,r}] - (k_{r,r} + k_{pm,r}) [Z_i] [R'_{i,r}] \\ & - k_{r,r} [Z_r] [R'_{i,r}] \end{aligned}$$

$r \geq 2$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d[V^r R_{r,j}^*]}{dt} &= k_{p,r} [M_r] [R_{r-1}^*] + k_{p,r} r [P_{r-1}^*] [R_r^*] + k_{p,r}^* \sum_{s=1}^{r-1} s [R_{r-s}^*] [P_{s,j}] \\ &- (k_{p,r}^* + k_{pm,r}) [M_r] [R_r^*] - k_{tr,r} [T_r] [R_r^*] - (k_{td,r} + k_{n,r}) [R_r^*] \\ &- (k_{p,r}^* + k_{pr,r}) [Q_{1,r}] [R_r^*] - k_{z,r} [Z_r] [R_{1,r}] \end{aligned}$$

Se realizó la suma de estas dos últimas ecuaciones para obtener el balance de radicales poliméricos de tamaño r . Se le aplicó el método de momentos, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d[V^r Y_{r,j}]}{dt} &= R_j + (k_{pm,r} [M_r] + k_{tr,r} [T_r]) Y_{0,j} + k_{pr,r} Q_{1,r} Y_{0,j} \\ &+ k_{p,r}^* \sum_{s=1}^{r-1} \binom{r}{s} Q_{1,s} Y_{r-s,j} + k_{p,r} [M_r] \sum_{s=0}^{r-1} \binom{r}{s} Y_{s,j} \\ &- (k_{pm,r} [M_r] + k_{tr,r} [T_r] + (k_{td,r} + k_{n,r}) Y_{0,j} + k_{pr,r} Q_{1,r}) Y_{r,j} \end{aligned}$$

Y posteriormente se utilizó la hipótesis de estado estacionario, obteniéndose la siguiente expresión general, en la cual el subíndice f , se refiere a la fase:

$$Y_{r,j} = \frac{R_{f,j} + (k_{pm,j} [M_f] + k_{tr,j} [T_f]) Y_{0,j} + k_{pr,j} Q_{1,j} Y_{0,j} + k_{p,f}^* \sum_{s=1}^{r-1} \binom{r}{s} Q_{1,s} Y_{r-s,j} + k_{p,f} [M_f] \sum_{s=0}^{r-1} \binom{r}{s} Y_{s,j}}{k_{pm,j} [M_f] + k_{tr,j} [T_f] + (k_{td,j} + k_{n,j}) Y_{0,j} + k_{pr,j} Q_{1,j} Y_{r,j}} \quad (3.6)$$

Se introducen los términos τ , β y C_p ,

$$\tau_j = \frac{R_{td,j} + R_{tr,j} + R_{fs,j} + R_{z,j}}{R_{p,j}} \quad (3.7)$$

$$\beta_j = \frac{R_{pc,j}}{R_{p,j}} \quad (3.8)$$

$$C_{p_{r,j}} = \frac{k_{pr}^* q_{r,j}}{k_{pj}} \quad (3.9)$$

$$C_{p_{r,j}} = \frac{k_{pr} q_{r,j}}{k_{pj}} \quad (3.10)$$

Si se normaliza la ecuación dividiéndola por Y_0 , se tiene la siguiente expresión general:

$$Y_i = \left[\frac{r + \beta + Cp_{i+1} + \sum_{j=1}^i \binom{i}{j} Cp_{j+1} Y_{i-j} + \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Y_j}{(r + \beta + Cp_i)} \right] \quad \text{para } i > 1 \quad (3.11)$$

Se sustituyeron los valores para i , (0, 1 y 2) para obtener los momentos 0, 1 y 2.

Momento cero para polímero vivo fase 1

$$Y_{0,1} = \frac{k_{z1}^2 [Z]_1^2 + k_{\beta 1}^2 [T]_1^2 + 8fk_{d1}(k_{w1} + k_{u1})[I]_1 - k_{z1}[Z]_1 + k_{\beta 1}[T]_1}{2(k_{w1} + k_{u1})} \quad (3.12)$$

Momento cero para polímero vivo fase 2

$$Y_{0,2} = \frac{k_{z2}^2 [Z]_2^2 + k_{\beta 2}^2 [T]_2^2 + 8fk_{d2}(k_{w2} + k_{u2})[I]_2 - k_{z2}[Z]_2 + k_{\beta 2}[T]_2}{2(k_{w2} + k_{u2})} \quad (3.13)$$

Momento uno para polímero vivo fase 1

$$Y_{1,1} = \left[\frac{1 + Cp_{21} + Cp_{21}^*}{\tau_1 + \beta_1 + Cp_{11}} \right] Y_{0,1} \quad (3.14)$$

Momento uno para polímero vivo fase 2

$$Y_{1,2} = \left[\frac{1 + Cp_{22} + Cp_{22}^*}{\tau_2 + \beta_2 + Cp_{12}} \right] Y_{0,2} \quad (3.15)$$

Momento dos para polímero vivo fase 1

$$Y_{2,1} = \left[\frac{1 + Cp_{31} + Cp_{31}^*}{\tau_1 + \beta_1 + Cp_{11}} + \frac{2(1 + Cp_{21} + Cp_{21}^*)(1 + Cp_{21}^*)}{(\tau_1 + \beta_1 + Cp_{11})^2} \right] Y_{0,1} \quad (3.16)$$

Momento dos para polímero vivo fase 2

$$Y_{2,2} = \left[\frac{1 + Cp_{32} + Cp_{32}^*}{\tau_2 + \beta_2 + Cp_{12}} + \frac{2(1 + Cp_{22} + Cp_{22}^*)(1 + Cp_{22}^*)}{(\tau_2 + \beta_2 + Cp_{12})^2} \right] Y_{0,2} \quad (3.17)$$

donde

$$q_{i,j} = \frac{VQ_{i,j}}{V_0M_0} \quad (3.18)$$

$$Q_{i,j} = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [P_r]_j \quad (3.19)$$

"j" representa la fase en que se lleva a cabo la reacción, ya sea "1" (fase continua o "2" (fase dispersa).

Para obtener la expresión correspondiente a los momentos de polímero muerto, se realizó un balance para moléculas de polímero con longitud de cadena "r"; en la fase "f", obteniendo:

$$\frac{d(VP_{r,f})}{Vdt} = \left[k_{imf} [M]_f + k_{\beta f} [T]_f + k_{udf} [R^*]_f + k_{\beta f} \sum_{s=1}^{\infty} s [P_s]_f \right] [R^*]_f + \frac{1}{2} k_{icf} \sum_{s=1}^{r-1} [R^*]_f [R^*_{s}]_f - (k_{p,f} + k_{\beta f}) Y [P_r]_f [R^*]_f \quad (3.20)$$

Posteriormente se aplicó el método de momentos que consiste en aplicar operador momento, $\mu_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i P_r$, a la ecuación de balance, obteniendo:

$$\frac{d(VQ_{i,f})}{Vdt} = \left[k_{imf} [M]_f + k_{\beta f} [T]_f + (k_{udf} + k_{icf}) Y_{0,j} + k_{\beta f} Q_{i,f} \right] Y_{i,f} + \frac{1}{2} k_{icf} \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Y_{j,f} Y_{i-j,f} - (k_{p,f} + k_{\beta f}) Q_{i+1,f} Y_{0,j} \quad (3.21)$$

Sustituyendo la expresión de $Y_{i,j}$ (ecuación (3.6)) obtenida al aplicarse la hipótesis de estado estacionario para los radicales poliméricos, se obtiene la expresión general para los momentos de polímero muerto en cada fase.

$$\frac{d(VQ_{i,f})}{Vdt} = R_{i,f} + \left[k_{imf} [M]_f + k_{\beta f} [T]_f \right] Y_{0,j} + \frac{1}{2} k_{icf} \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Y_{j,f} Y_{i-j,f} + k_{p,f} \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Q_{j+1,f} Y_{i-j,f} - k_{p,f} Q_{i+1,f} Y_{0,j} + k_{p,f} [M]_f \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i-1}{j} Y_{j,f} \quad (3.22)$$

De la ecuación anterior, se obtuvieron las siguientes ecuaciones para momentos cero, uno y dos de polímero muerto para cada fase.

Momento cero para polímero muerto fase 1

$$\frac{d(VQ_{01})}{Vdt} = [k_{pm}[M]_0 + k_{pi}[T]_0 + k_{zi}[Z]_0 + (k_{in} + k_{ic})V_{01} + k_{p4}Q_{01}]V'_{01} - (k_{p1} + k_{p4})Q_{01}V'_{01} \quad (3.23)$$

Momento cero para polímero muerto fase 2

$$\frac{d(VQ_{02})}{Vdt} = [k_{pm}[M]_0 + k_{pi}[T]_0 + k_{zi}[Z]_0 + (k_{in} + k_{ic})V_{02} + k_{p2}Q_{02}]V'_{02} - (k_{p2} + k_{p2})Q_{02}V'_{02} \quad (3.24)$$

Momento uno para polímero muerto fase 1

$$\frac{d(VQ_{11})}{Vdt} = [k_{pm}[M]_0 + k_{pi}[T]_0 + k_{zi}[Z]_0 + (k_{in} + k_{ic})V_{01} + k_{p4}Q_{01}]V'_{11} - (k_{p1} + k_{p4})Q_{11}V'_{01} \quad (3.25)$$

Momento uno para polímero muerto fase 2

$$\frac{d(VQ_{12})}{Vdt} = [k_{pm}[M]_0 + k_{pi}[T]_0 + k_{zi}[Z]_0 + (k_{in} + k_{ic})V_{02} + k_{p2}Q_{02}]V'_{12} - (k_{p2} + k_{p2})Q_{12}V'_{02} \quad (3.26)$$

Momento dos para polímero muerto en fase 1

$$\frac{d(VQ_{21})}{Vdt} = [k_{pm}[M]_0 + k_{pi}[T]_0 + k_{zi}[Z]_0 + (k_{in} + k_{ic})V_{01} + k_{p4}Q_{01}]V'_{21} + k_{ic}V'_{11} - (k_{p1} + k_{p4})Q_{21}V'_{01} \quad (3.27)$$

Momento dos para polímero muerto fase 2

$$\frac{d(VQ_{22})}{Vdt} = [k_{pm}[M]_0 + k_{pi}[T]_0 + k_{zi}[Z]_0 + (k_{in} + k_{ic})V_{02} + k_{p2}Q_{02}]V'_{22} + k_{ic}V'_{12} - (k_{p2} + k_{p2})Q_{22}V'_{02} \quad (3.28)$$

Consumo de monómero divinílico

$$\frac{df_2}{dt} = f_2 \frac{dx}{dt} - \left[\frac{F_{21} * dx_1}{1 - x_1} + \frac{F_{22} * dx_2}{1 - x_2} \right] \quad (3.29)$$

f_2 en la ecuación anterior es la fracción mol de monómero divinílico y F_2 es la fracción mol instantánea de monómero divinílico incorporada al polímero, las cuales se calculan con las ecuaciones (3.30) a (3.32).

$$f_{1,j} = \frac{M_{1,j}}{M_{1,j} + M_{2,j}} \quad f_{2,j} = \frac{M_{2,j}}{M_{1,j} + M_{2,j}} = 1 - f_{1,j} \quad (3.30)$$

$$F_{2,j} = \frac{(k_{12}\phi_{1,j} + k_{22}\phi_{2,j} + k_{32}\phi_{3,j})f_{2,j}}{(k_{11}\phi_{1,j} + k_{21}\phi_{2,j} + k_{31}\phi_{3,j})f_{1,j} + (k_{12}\phi_{1,j} + k_{22}\phi_{2,j} + k_{32}\phi_{3,j})f_{2,j}} \quad (3.31)$$

Composición acumulada de copolímero

$$F_{2j}^* = \frac{f_{20} - f_{2j}(1 - x_j)}{x_j} \quad (3.32)$$

Fraciones de Radicales

Para calcular las fracciones de radicales se tiene que resolver el siguiente sistema de ecuaciones algebraicas simultaneas³. Al plantear el balance para el consumo de radicales de tipo 1 y 2 y posteriormente aplicarle la hipótesis de estado estacionario, se obtienen las ecuaciones (3.33) y (3.34). Mientras que para los radicales de tipo 3 esta se calcula por diferencia con respecto a la concentración de radicales totales.

$$k_{12}f_{2j}'\phi_{1j} - (k_{21}f_{1j}' + k_{23}f_{3j}')\phi_{2j} + k_{32}f_{2j}''\phi_{3j} = 0 \quad (3.33)$$

$$(k_{12}f_{2j}' + k_{13}f_{3j}')\phi_{1j} - k_{21}f_{1j}'\phi_{2j} - k_{31}f_{1j}'\phi_{3j} = 0 \quad (3.34)$$

$$\phi_{1j} + \phi_{2j} + \phi_{3j} = 1 \quad (3.35)$$

donde

$$f_{1j}' = \frac{f_{1j}(1 - x_j)}{1 - x_j + (F_{2j} - \rho_{aj} - \rho_{aj})x_j} \quad (3.36)$$

$$f_{2j}' = \frac{f_{2j}(1 - x_j)}{1 - x_j + (F_{2j} - \rho_{aj} - \rho_{aj})x_j} \quad (3.37)$$

$$f_{3j}' = \frac{(F_{2j} - \rho_{aj} - \rho_{aj})x_j}{1 - x_j + (F_{2j} - \rho_{aj} - \rho_{aj})x_j} \quad (3.38)$$

Ciclamiento Primario y Secundario.

Un aspecto importante del proceso de ciclamiento es que está controlado no por la ley convencional de rapidez en términos de concentraciones promedio de grupos funcionales, sino por la estadística conformacional de la secuencia de enlaces.

Es conveniente dividir las reacciones de ciclamiento en dos grupos, llamados ciclamiento primario y secundario. En el ciclamiento primario el ciclo se forma con una molécula de polímero primaria, mientras que en el ciclamiento secundario se forma entre dos o más moléculas de polímero primarias.

Las reacciones de ciclamiento son modeladas utilizando las ecuaciones propuestas por Tobita y Hamielec⁵⁰. Sólo se consideran valores promedio de las densidades de ciclamiento y se calcula la densidad de entrecruzamiento promedio como función del tiempo.

$$\rho_{cp,j} = k_{cp,j} F_{2,j} \quad (3.39)$$

$$\rho_{cs,j} = k_{cs,j} \rho_{a,j} \quad (3.40)$$

Densidad de entrecruzamiento

Considérese una molécula de polímero primaria, que es una molécula imaginaria lineal que resultaría si todos los puntos de entrecruzamiento conectados a ella fueran eliminados. La densidad de entrecruzamiento es utilizada para expresar el grado de entrecruzamiento en las moléculas de polímero primarias. Y se define como:

$$\rho' = \frac{\text{número - de - unidades - entrecruzadas.}}{\text{número - total - de - unidades - enlazadas - a - la - cadena}}$$

Una unidad entrecruzada es aquella que origina tres ramificaciones (una "T").

Para facilitar la derivación matemática de un modelo que permita asignar distintas reactividades a las dobles ligaduras, se define la densidad de entrecruzamiento en términos del número de unidades monoméricas.

$$\rho' = \frac{\text{número - de - unidades - entrecruzadas}}{\text{número - total - de - unidades - monoméricas - enlazadas - a - la - cadena}}$$

$$\frac{d[x_j \rho_{a,j}(x_j)]}{dt} = K_{p,j}^* \left[\frac{F_{2,j} (1 - k_{cp,j}) - \rho_{a,j} (1 + k_{cs,j})}{k_{p,j} (1 - X_j)} \right] X_j \frac{dX_j}{dt} \quad (3.41)$$

ECUACIONES PARA EL PERIODO POST-GEL

Modelar el periodo post-gel en una polimerización con entrecruzamiento es un problema complejo. Tobita y Hamielec hicieron una generalización de la teoría de Flory-Stockmayer. Sin embargo, las expresiones obtenidas resultaron ser más complejas y prácticamente se obtenían los mismos resultados que con el modelo original por lo que en este caso se partió del modelo original propuesto por Flory – Stockmayer⁵¹ y se eliminaron las simplificaciones realizadas a esta.

Dado que en la polimerización en dispersión por radicales libres las cadenas crecen hasta un tamaño crítico a partir del cual pasan a la fase dispersa, es muy poco probable que se tengan moléculas de muy alto peso molecular en la fase continua. Por este motivo, en este trabajo se asume que el fenómeno de gelación solo ocurre en la fase dispersa por lo cual las siguientes ecuaciones son solo para dicha fase.

Para calcular la fracción sol se utiliza la ecuación de Flory – Stockmayer:

$$W_s(x) = (\tau + \beta) \int_0^x (1 - \rho W_g)^y \left[r\tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)r^2 \right] e^{-\tau r - \beta r^2} dr \quad (3.42)$$

Que tiene la siguiente solución analítica⁴:

$$W_s(x) = \frac{(\tau + \beta)(1 - \rho W_g)^{\tau + \beta}}{(\ln(-\rho W_g) - (\tau + \beta))^2} \left[A\tau + \beta \left[\frac{\ln(-\rho W_g) - (\tau + \beta - 1) + (\ln(-W_g) - (\tau + \beta))x}{(\ln(-\rho W_g) - (\tau + \beta))^2 (\tau + \frac{\beta}{2}(\tau + \beta))} \right] \right] \quad (3.43)$$

donde ρ es la densidad de entrecruzamiento y

$$W_g = W_g(x) = 1 - W_s(x) \quad (3.44)$$

Esta ecuación es implícita para el término $W_s(x)$, por lo que debe resolverse en forma numérica.

Longitud de cadena en número y peso.

Para calcular la longitud de cadena promedio en número y peso en la fracción sol se utilizan las siguientes expresiones⁴:

$$P_n^{sol}(x) = \frac{2P_{np}^{sol}(x)}{2 - \rho(x)P_{np}^{sol}(x)} \quad (3.45)$$

$$P_w^{sol}(x) = \frac{P_{wp}^{sol}(x)}{1 - \rho(x)P_{wp}^{sol}(x)} \quad (3.46)$$

donde

$$P_{np}^{sol}(x) = \frac{W_3(x)}{HG_1 \left[\tau + \frac{\beta}{2} HG_1 \right]} \quad (3.47)$$

$$P_{wp}^{sol}(x) = \frac{HU}{W_3(x)} (LG_2 + HVG_1G_3)$$

$$H = L + V \quad (3.48)$$

$$L = \frac{\tau}{\tau + \beta + \rho(x)W_g(x)} \quad (3.49)$$

$$V = \frac{\beta}{\tau + \beta + \rho(x)W_g(x)} \quad (3.50)$$

$$U = \frac{G_1}{\tau + \beta + \rho(x)W_g(x)} \quad (3.51)$$

$$G_i = i - \rho(x)W_g(x) \quad i=1, 2, 3 \quad (3.52)$$

Efectos difusionales⁵²

Los efectos difusionales se modelan utilizando la teoría de volumen libre. Ya que en las reacciones de polimerización por radicales libres, la terminación parece tener cierta dependencia con la longitud promedio de cadena, es más efectivo, el cálculo de dos constantes de terminación diferentes, que tomen en cuenta la longitud de cadena.

- i) La constante de terminación promedio en número, k_{tcn} , la cual se utiliza para calcular la rapidez de polimerización y peso molecular promedio en número.
- ii) la constante de terminación promedio en peso, k_{tcw} , la cual se usa para calcular el peso molecular promedio en peso. Estos promedios dependen de la polidispersidad y la conversión.

$$k_{tcnj,1} = k_{tcnj}^0 e^{-\left[A_1 \left(\frac{1}{V_{r1}} - \frac{1}{V_{r0}} \right) \right]} + k_{tcrd1} \quad (3.53)$$

$$k_{tcnj,2} = k_{tcnj}^0 e^{-\left[A_2 \left(\frac{1}{V_{r2}} - \frac{1}{V_{r0}} \right) \right]} + k_{tcrd2} \quad (3.54)$$

$$k_{tcw,1} = k_{tcw}^0 \left[\frac{P_{n1}}{P_{w1}} \right]^2 e^{-\left[A_1 \left(\frac{1}{V_{r1}} - \frac{1}{V_{r0}} \right) \right]} + k_{tcrd1} \quad (3.55)$$

$$k_{tcw,2} = k_{tcw}^0 \left[\frac{P_{n2}}{P_{w2}} \right]^2 e^{-\left[A_2 \left(\frac{1}{V_{r2}} - \frac{1}{V_{r0}} \right) \right]} + k_{tcrd2} \quad (3.56)$$

La terminación residual o por difusión reactiva, K_{tcrd} , es importante a altas conversiones o cuando esta muy restringido el movimiento de las cadenas de radicales poliméricos, ya que las reacciones de propagación-difusión se vuelven la forma principal de terminación. Se calcula usando las siguientes ecuaciones⁵⁷:

$$k_{tcrd,1} = c_{rd}^0 k_p (1 - x_1) \quad (3.57)$$

$$k_{tcrd,2} = c_{rd}^0 k_p (1 - x_2) \quad (3.58)$$

Los efectos difusionales en la reacción de propagación se calculan utilizando el modelo original de Martín-Hamielec. Este modelo implica corregir el calculo solo cuando el volumen libre alcanza un valor crítico (v_{fcr}), lo que es considerado arbitrario por algunos autores⁵². Podría usarse un modelo continuo pero en la estimación de parámetros que realizaron Vivaldo y colaboradores⁴, prefirieron usar

esta forma para aumentar la confiabilidad de los parámetros difusionales para la reacción de propagación.

$$k_{py,1} = k_{py}^0 e^{\left(\frac{1}{V_{r1}} - \frac{1}{V_{r0}} \right)} \quad (3.59)$$

$$k_{py,2} = k_{py}^0 e^{\left(\frac{1}{V_{r2}} - \frac{1}{V_{r0}} \right)} \quad (3.60)$$

Se considera que la eficiencia del iniciador disminuye conforme procede la polimerización debido a la reducción en el volumen libre. Aunque el iniciador es una molécula pequeña, existen "microdominios" de alta viscosidad, en los cuales se dificulta la separación de fragmentos radicales provenientes de la descomposición del iniciador. Esta situación se modela utilizando la ecuación (3.61).

$$f = f_0 e^{-\rho \left(\frac{1}{V_r} - \frac{1}{V_{r0}} \right)} \quad (3.61)$$

Volumen Libre fase 1

$$V_{r1} = \sum_i^n [0.025 + \alpha_i (T - T_{gi})] \frac{V_{i,1}}{V_1} \quad (3.62)$$

Volumen Libre fase2

$$V_{r2} = \sum_i^n [0.025 + \alpha_i (T - T_{gi})] \frac{V_{i,2}}{V_2} \quad (3.63)$$

i = monómero 1, monómero 2, solvente, polímero, agente de transferencia, iniciador.

Distribución de Monómero e Iniciador.

La distribución de componentes se realiza de manera semi-empírica, considerándose que el iniciador se distribuye de la misma manera que el monómero. Esta no es la forma adecuada de calcular esta distribución; una forma

más confiable de realizar este cálculo es mediante la adecuación de una ecuación de estado, la cual podría ser la de Sánchez-Lacombe, ya que se puede utilizar en un sistema como el que se tiene. Es decir, debe resolverse un problema de equilibrio de fases con una ecuación de estado rigurosa.

Distribución de monómero²

La distribución de monómero es diferente para cada etapa de la polimerización.

Etapa 1: $0 < x < x_s$

Esta etapa se caracteriza por que la reacción se lleva a cabo en una sola fase, y va desde el inicio de la reacción hasta una conversión límite que se encuentra asociada con la solubilidad del polímero en la fase continua. Al finalizar esta etapa, aparece la segunda fase.

$$Gm_1 = Gm_0 * (1 - x) \quad (3.63)$$

$$Gm_2 = 0 \quad (3.64)$$

Etapa 2: $x_s < x < x_c$

Durante este periodo, la polimerización ocurre en dos fases y se tiene una constante migración del monómero a la fase dispersa, para mantenerla saturada. Esta etapa dura desde la formación de la segunda fase hasta que ya no hay monómero presente en la fase continua. La cantidad de monómero, expresada en gramos se calcula utilizando las ecuaciones (3.65) y (3.66)

$$Gm_1 = Gm_0 * \left(1 - x - \frac{x}{x_c} * (1 + K) + \frac{x}{1 + K} \right) \quad (3.65)$$

$$Gm_2 = Gm_0 * x * \left(\frac{1 - 1}{x_c} \right) \quad (3.66)$$

Etapa 3: $x_c < x < 1.0$

La etapa 3 dura hasta el final de la polimerización y en esta etapa solo se tiene reacción en la fase dispersa.

$$Gm_1 = 0 \quad (3.67)$$

$$Gm_2 = Gm_0 * (1 - x) \quad (3.68)$$

Distribución de Iniciador

Para la partición de iniciador se hizo la suposición de que el iniciador se distribuye de la misma manera en que lo hace el monómero, lo cual nos lleva a las siguientes ecuaciones:

$$[I]_1 = \frac{[I]_0}{\frac{[M]_2}{[M]_1} + 1} \quad (3.69)$$

$$[I]_2 = [I]_0 - [I]_1 \quad (3.70)$$

Distribución de Monómero Divinílico

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

$$f_{2,1} = f_{2,2} \quad (3.71)$$

CAPITULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Solución del Problema

La homopolimerización de estireno por radicales libres en dióxido de carbono a condiciones supercríticas procede como una polimerización en dispersión, comenzando como una sola fase con la posterior aparición de una segunda fase, una vez que las moléculas de polímero alcanzan un tamaño crítico. Cuando se añade divinilbenceno como segundo monómero (en una proporción mayor) se reporta que las dos fases están presentes desde el inicio de la polimerización, y la copolimerización puede proceder como una copolimerización en dispersión no estable, o como una copolimerización que Cooper⁵³ llama en "emulsión"; sigue siendo una copolimerización en dispersión, ya que aunque la reacción ocurre en las dos fases desde el inicio, el proceso de polimerización no sigue el mismo mecanismo que la polimerización en emulsión, aunque este presente un agente de estabilización.⁴

Una vez conocidos estos hechos experimentales, lo que se hizo fue estudiar un modelo que describiera la copolimerización con entrecruzamiento, como el desarrollado por Vivaldo-Lima y colaboradores³ para polimerización en masa, solución y suspensión.

Este modelo fue modificado para describir la copolimerización en dispersión, lo cual implica que la reacción ocurra en las dos fases. La adecuación al caso de copolimerización en CO₂ a condiciones supercríticas se da en términos de los parámetros cinéticos (corregidos por presión) y de las propiedades físicas de los componentes de la mezcla de reacción, en particular la densidad del CO₂.

Una vez que se obtuvieron todas las ecuaciones necesarias se hicieron los cambios pertinentes al programa del modelo de Vivaldo Lima y colaboradores. Se modificaron las ecuaciones para adaptarlas a dos fases y se introdujo la partición de monómero en tres etapas, así como ecuaciones de balance de materia, para tener las concentraciones de las distintas especies en cada fase.

Para resolver las ecuaciones diferenciales (3.1) a (3.5) y (3.23) a (3.29) se utilizó el método de "Adams-Moulton" que se encuentra integrado en la subrutina "LSODE⁵⁴". Las fracciones de radicales poliméricos se calcularon usando un algoritmo de solución para sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales, en cada paso de integración. Se usó la subrutina "HYBRID", la cual tiene implementado el método HYBRID de Powell⁵⁵.

Los parámetros físicos y cinéticos utilizados para los cálculos se enlistan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros Físicos y Cinéticos.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	$K_d = 1.053 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{30660}{R \cdot T}\right)$	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$K_p = 10^{7.630} \cdot \exp\left(-\frac{7770}{R \cdot T}\right)$	56
$k_{22}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$\left(\frac{k_{22}}{k_{11}}\right)_m = 0.95 \quad \left(\frac{k_{22}}{k_{11}}\right)_r = 1.9$	4
$k_{ft}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$0.18k_{11}$	4
$k_{fm}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$K_{fm} = 2.31 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{12671}{R \cdot T}\right)$	4
$k_{fp}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	0.0	4
$k_{ic}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_{tc} = 1.223 \cdot 10^8 \exp\left[-3586.81\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.15}\right)\right]$	56
$k_{td}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_{td} = 2.19 \cdot 10^5 \exp\left[-13810\left(\frac{1}{T}\right)\right]$	4
$k_{R1}, k_{R2}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$0.0133k_{11}$	4
$k_{R3}, L^*mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$2k_{11}$	4
$(r_1)_m$, adimensional	$\left(\frac{k_{11}}{k_{12}}\right)_m = 0.4$	4

TEBIS 000
FALLA DE ORIGEN

$(r_2)_m$, adimensional	$\left(\begin{matrix} k_{22} \\ k_{21} \end{matrix} \right)_m = 1.0$	4
$(r_1)_p$, adimensional	$\left(\begin{matrix} k_{11} \\ k_{12} \end{matrix} \right)_p = 0.13$	4
$(r_2)_p$, adimensional	$\left(\begin{matrix} k_{22} \\ k_{21} \end{matrix} \right)_p = 2.0$	4
$(r_1)_{mix}$, $(r_2)_{mix}$, adimensional	$(r_i)_{mix} = \frac{n_p(r_i)_p + n_m(r_i)_m}{n_p + n_m}$	4
k_{3i} , $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$(k_{31})_m = 0.0067k_{11}$	4
$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$(k_{31})_p = 0.109k_{11}$	4
$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$\left(\begin{matrix} k_{32} \\ k_{31} \end{matrix} \right) = f_5$	4
k_{3i}^* , $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$\left(\begin{matrix} k_{3i}^* \\ k_{31} \end{matrix} \right)_m = 2 \left(\begin{matrix} k_{3i}^* \\ k_{31} \end{matrix} \right)_p$	4
$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$\left(\begin{matrix} k_{3i}^* \\ k_{31} \end{matrix} \right)_p = 0.626 + \frac{1.245 \cdot 10^{-3}}{f_{20}}$	4
$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$(k_{3i}^*)_{mix} = \frac{n_p(k_{3i}^*)_p + n_m(k_{3i}^*)_m}{n_p + n_m}$	4
kcp, adimensional	0.25	4
kcs, adimensional	0.0	4

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.2 Análisis de Sensibilidad para Parámetros Cinéticos.

Una vez que se tenía un programa de simulación para la copolimerización en dispersión con entrecruzamiento, y que las simulaciones preliminares mostraban tendencias lógicas, se efectuó un análisis de sensibilidad de variables de proceso

y producto a parámetros, tanto físicos como cinéticos. El primer parámetro en ser analizado fue la constante cinética de rapidez de propagación.

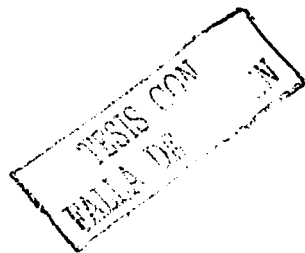
4.2.1 Efecto de la Constante de Propagación.

Se realizaron tres simulaciones con diferentes valores para la constante de propagación (k_{11}), calculándose a partir de este valor las otras constantes (ver tabla 4.2).

Tabla 4.2 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$f_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	300, 500, 700	Ver texto
$k_{tc}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$2 \cdot 10^8$	Ver texto
$k_{td}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$3 \cdot 10^{13}$	Ver texto
$c_{in}, mol \cdot L^{-1}$	0.0974	53
$c_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	1.6025	53

Los resultados obtenidos se muestran a continuación.



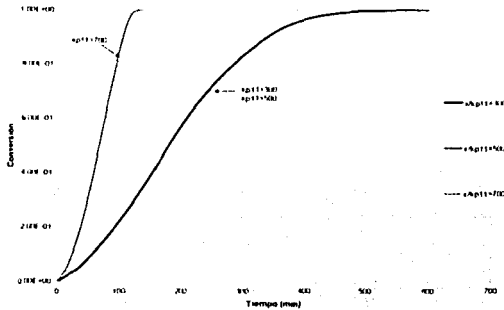


Figura 4.1 Efecto de k_p sobre la conversión total para la copolimerización de EVB/DVB a las condiciones de la tabla 4.2

Como se puede apreciar en la Figura 4.1, la conversión aumenta al aumentar el valor de k_{11} . No obstante, se observa que el incremento entre un valor de $k_{11}=300$ y $k_{11}=500$ es mínimo, comparado con el efecto al variar de $k_{11}=500$ y $k_{11}=700$. Esto tiene que ver con el cambio en el punto de gelación, ya que para este último caso, se obtiene de manera mucho más rápida, así como el efecto más marcado en los efectos difusionales.

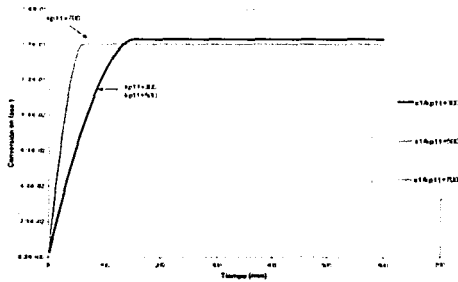


Figura 4.2 Efecto de k_p en la conversión para la fase 1. Mismas condiciones de la tabla 4.2

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Para el caso de la conversión en la fase 1 (Fig. 4.2) se observa que ésta llega a un valor máximo que coincide con el cambio de etapa y la aparición de la fase 2, mientras que la conversión en la fase 2 (Fig. 4.3) tiene la misma tendencia que para la conversión total. Por lo tanto puede decirse que la mayor parte del polímero obtenido se produce en la fase 2 (fase dispersa).

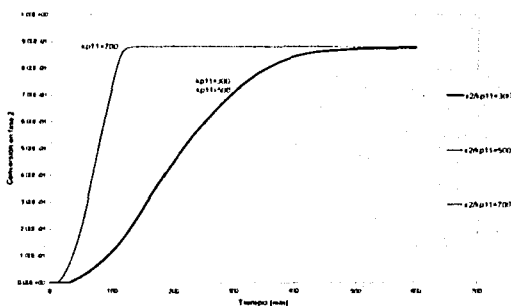


Figura 4.3 Efecto de k_p sobre la conversión en la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.2

Los promedios de tamaño de cadena, tanto en número como en peso, para la fase 1, adoptan todo el tiempo el valor mínimo de uno, lo cual coincide con el hecho de que en la fase uno se debe de tener un peso molecular bajo. Es en la fase 2 donde se puede apreciar tanto el cambio en la longitud promedio de cadena como la aparición del punto de gelación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

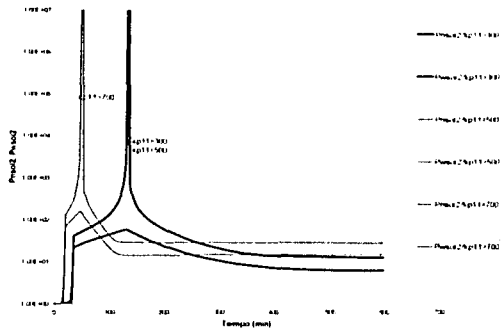


Figura 4.4 Efecto de k_p sobre los tamaños promedio de cadena para la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.2

Tanto la Figura 4.4 como la 4.5 indican que el punto de gelación ocurre con mayor anticipación, entre mayor sea el valor de k_p , lo cual es lógico, ya que un valor alto de k_p indica que las cadenas pueden crecer más rápido y si la rapidez de terminación no cambia, entonces se obtienen cadenas más grandes en menor tiempo.

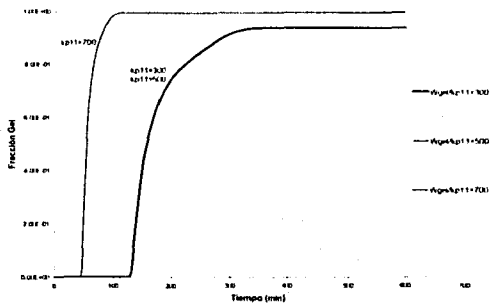


Figura 4.5 Efecto de k_p sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Tabla 4.2

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Como se observó en la Fig. 4.1, al crecer más rápido las cadenas, el peso molecular y la viscosidad aumentan más rápido, adquiriendo mayor importancia los efectos difusionales.

Aunque el punto de gelación ocurre más pronto cuando k_p es mayor, el tamaño de las separaciones entre puntos de entrecruzamiento es mayor y eso provoca que la densidad de entrecruzamiento sea menor.

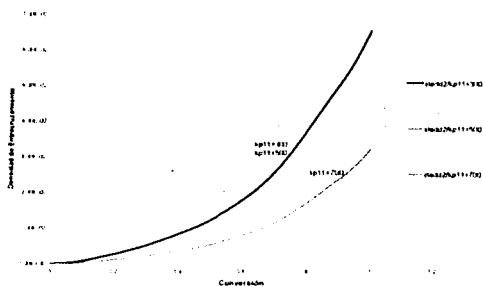


Figura 4.6 Efecto de k_p sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de la Tabla 4.2

El último aspecto a estudiar fue el promedio total de longitud de cadena, el cual se muestra en la Figura 4.7. Dado que la mayor parte de la polimerización ocurre en la fase 2, puede apreciarse que las Figuras 4.7 y 4.4 son prácticamente idénticas.

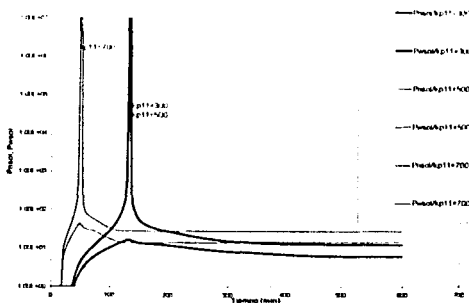
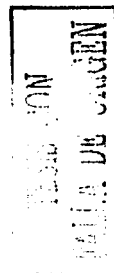


Figura 4.7 Efecto de k_p sobre el promedio total de tamaños de cadenas, mismas condiciones de la Tabla 4.2



4.2.2 Efecto de la constante de Terminación.

Los parámetros utilizados para realizar el análisis de sensibilidad para la constante de terminación se encuentran enlistados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 adimensional	0.7	4
$k_{t1} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	Ver texto
$k_{tc} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$1 \times 10^7, 1 \times 10^8, 1 \times 10^9$	Ver texto
$k_{td} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	3×10^{-13}	Ver texto
$C_{m1}, mol \cdot L^{-1}$	0.0974	53
$C_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	1.6025	53

Con las reacciones de terminación lo que se tiene es un consumo neto de radicales, así que si se aumenta el valor de la constante de rapidez de terminación se tendrá un aumento en la ocurrencia de dichas reacciones.

Como se puede observar en la Figura 4.8, en el caso de la conversión, se tiene que mientras menor sea el valor de la constante, se tiene un cambio más brusco en la conversión lo que conlleva a que los efectos difusionales estén más marcados, contrario a lo que sucede en el caso de la constante de propagación. Un aumento en la constante de terminación implica que los radicales se encuentren más rápidamente, es decir, que estos se inactiven de forma más rápida; lo que disminuye la probabilidad de que las moléculas e monómero encuentren radicales poliméricos, y reduce el tamaño promedio de las cadenas.

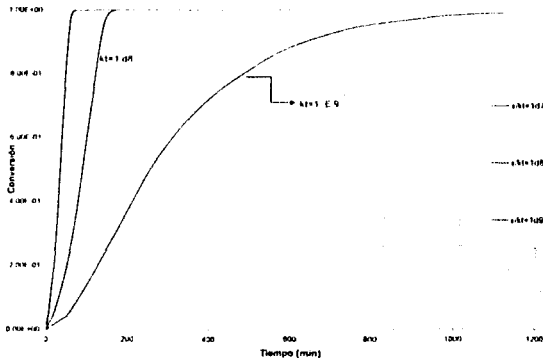


Figura 4.8 Efecto de k_1 sobre la conversión total para la copolimerización de EVB/DVB a las condiciones de la Tabla 4.3

Se aprecian efectos similares para la conversión en la fase 2, como lo indica la Figura 4.9. Las únicas diferencias perceptibles son una ligera disminución en la conversión límite y que no hay reacción en la fase 2, durante la etapa 1.

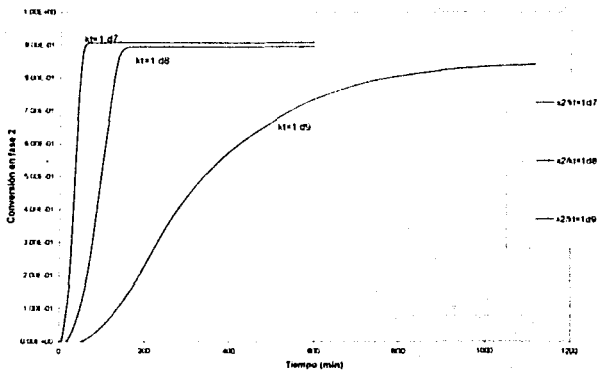


Figura 4.9 Efecto de k_1 sobre la Conversión en la fase 2. Mismas condiciones de la Tabla 4.3

TESIS CON
 FALTA DE CUBIERTA

En la Figura 4.10 se puede apreciar que la conversión para la fase 1 aumenta al aumentar la constante de terminación, lo cual no es el resultado esperado. No obstante, se puede observar que la conversión alcanza un valor límite que corresponde a la aparición de la segunda fase y el término de la primera etapa. Entre mayor es la duración de la etapa uno, la conversión alcanza un valor límite más alto. Cuando se le da un valor mayor a la constante de terminación, se tiene que la segunda fase aparece más tarde; cuando $kt=1. \times 10^7$ se forma la segunda fase a los 6 minutos, y en el caso del valor usado más alto ($kt=1. \times 10^9$) ésta se forma a los 50 minutos.

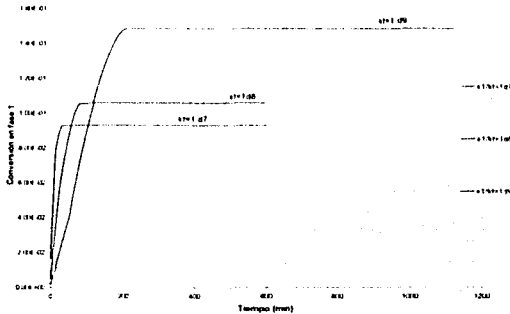


Figura 4.10 Efecto de kt sobre la conversión para la fase 1. Mismas condiciones de la Tabla 4.3

TESIS CON
 RAJAS DE...
 EN

Ya que en las reacciones de terminación se tiene un consumo de radicales poliméricos, entre mayor sea ese consumo, se tendrá una menor propagación y crecimiento de las cadenas de polímero, lo cual produce un retraso en la aparición del punto de gelación. Como se explicó anteriormente, para el caso de k_p , esta tendencia se ilustra en la Figura 4.11

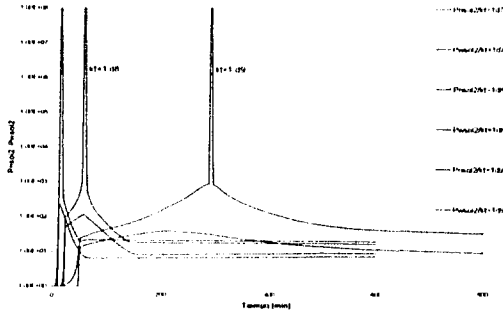


Figura 4.11 Efecto de k_t sobre la longitud de cadena promedio para la fase 2. Mismas condiciones de la tabla 4.3

El retraso en la aparición del punto de gelación, también se observa en la Figura 4.12. Puede notarse que cuando la constante de terminación toma el valor menor, el modelo predice que no se consume totalmente la fracción sol, ya que las reacciones de terminación entre los radicales poliméricos son más rápidas y de esta forma no se produce una mayor cantidad de gel, como en los otros dos casos.

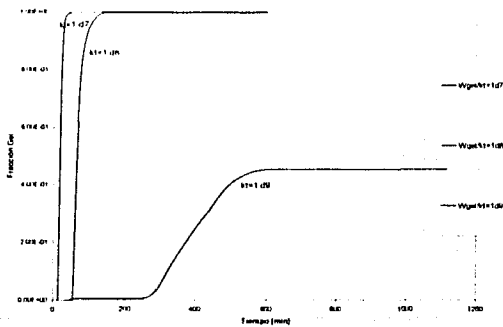
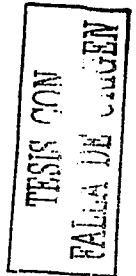


Figura 4.12 Efecto de k_t sobre la fracción gel. Mismas condiciones de la tabla 4.3



La Figura 4.13 muestra la evolución del promedio total de longitud de cadena. En este caso se debe notar que para el valor mayor de la constante de terminación se obtuvo el gel hasta la etapa 3, cuando todo el monómero se encuentra en la fase 2. En los demás casos la formación del gel ocurre en la etapa dos.

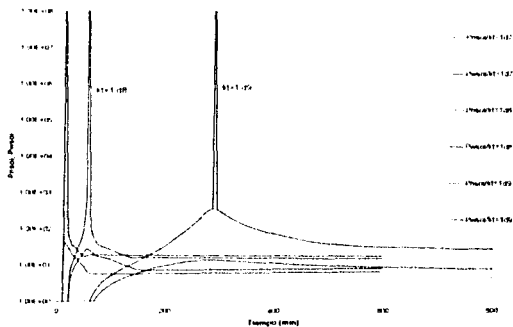


Figura 4.13 Efecto de k_t sobre la longitud promedio de cadena total, a las condiciones indicadas en la Tabla 4.3

Como se puede apreciar en la Figura 4.14, la densidad de entrecruzamiento disminuye conforme aumenta el valor de la constante de terminación lo cual es consistente con la tendencia esperada, ya que al ser más importantes las reacciones de terminación, se tendrán cadenas más cortas con un menor número de unidades entrecruzadas.

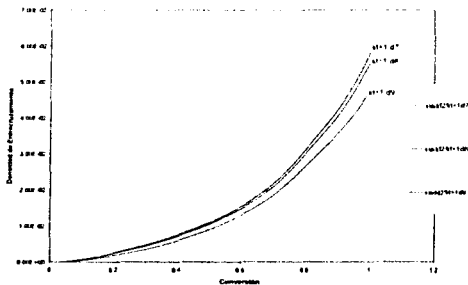
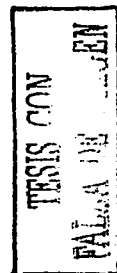


Figura 4.14 Efecto de k_t sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de la Tabla 4.3.



4.2.3 Efecto de la Constante de Propagación a través de dobles enlaces colgantes.

La Tabla 4.4 ilustra las condiciones a las cuales se hicieron las simulaciones para la constante de propagación a través de dobles enlaces colgantes (constante de entrecruzamiento).

Tabla 4.4 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2×10^8	Ver texto
$k_{1d}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$3 \cdot 10^{-13}$	Ver texto
$C_{in}, mol \cdot L^{-1}$	0.0974	52
$C_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	1.6025	52
$k_p, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	40, 70, 100	4

La Figura 4.15 indica que la constante no tiene un efecto muy marcado sobre la conversión total. Como se puede notar, entre mayor es el valor de k_p la polimerización es ligeramente más rápida. La primera etapa termina al mismo tiempo para los tres casos analizados, obteniéndose prácticamente el mismo perfil de conversión. La duración de la segunda etapa también es similar para los tres casos, pero se pueden observar pequeñas diferencias entre las tres líneas. Donde se observa una diferencia significativa es en la tercera etapa, como se puede apreciar en la Figura 4.15.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

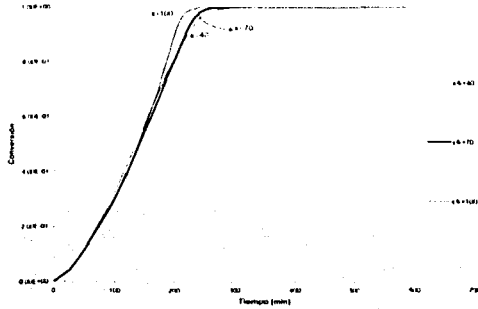


Figura 4.15 Efecto de k_p^{10} sobre la conversión total a las condiciones de la Tabla 4.4

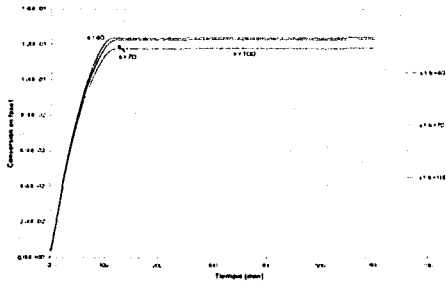


Figura 4.16 Efecto de k_p^{10} sobre la conversión para la fase 1, mismas condiciones de la Tabla 4.4

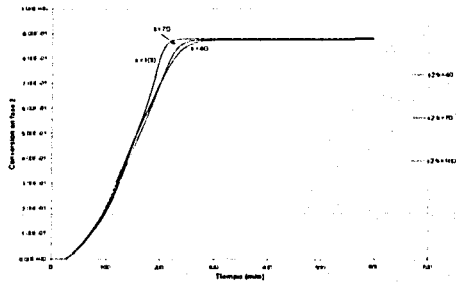


Figura 4.17 Efecto de k_p^{10} sobre la conversión para las fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.4

TIEMPO CON FALLA DE ORIGEN

En las Figuras 4.18 y 4.19 se observa el efecto más importante de esta constante, la cual determina el punto de gelación. Al aumentar la rapidez de ataque a doble ligaduras colgantes (mayor valor de $kp^{(2)}$), aumenta el grado de entrecruzamiento y, por lo tanto, disminuye el tiempo en que aparece el punto de gelación.

La Figura 4.20 coincide con lo observado en las Figuras 4.18 y 4.19, respecto al punto de gelación. Puede observarse que en los tres casos analizados, se consume totalmente el polímero soluble, pasando a formar parte del gel.

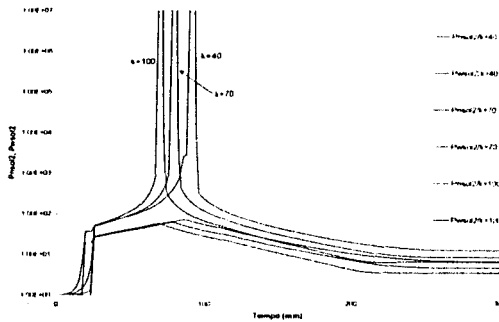


Figura 4.18 Efecto de $kp^{(2)}$ sobre la longitud promedio de cadena para la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.4

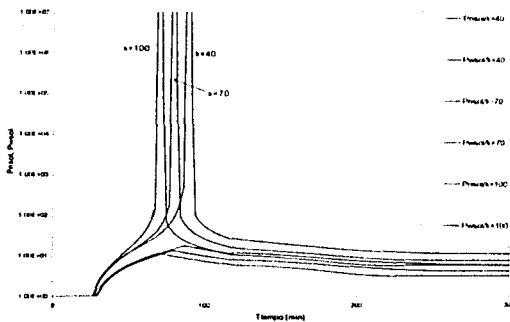
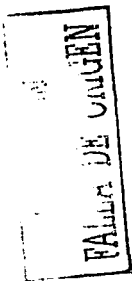


Figura 4.19 Efecto de $kp^{(2)}$ sobre la longitud promedio de cadena global, mismas condiciones de la Tabla 4.4



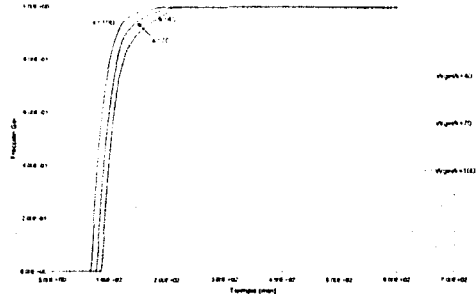


Figura 4.20 Efecto de k_p^0 sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Tabla 4.4

La tendencia para la densidad de entrecruzamiento es consistente con lo esperado, entre mayor reactividad tengan los dobles enlaces colgantes, estos favorecerán que se tengan unidades entrecruzadas en las cadenas de polímero, lo cual aumenta la densidad de entrecruzamiento.

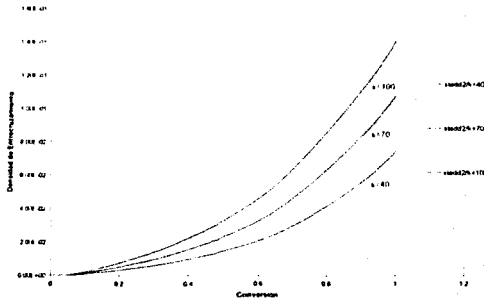
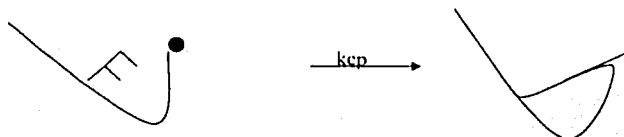


Figura 4.21 Efecto de k_p^0 sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de la Tabla 4.4

FALLA DE ORIGEN

4.2.4 Efecto de la Constante de Ciclamiento Primario.

El ciclamiento primario ocurre cuando en una misma molécula se unen un radical con un doble enlace.

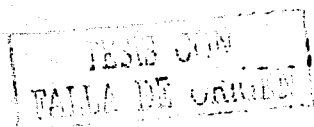


Los valores usados para realizar este análisis se enlistan en la tabla 4.5

Tabla 4.5 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2×10^8	Ver texto
$k_{td}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	3×10^{-13}	Ver texto
$C_{in}, mol \cdot L^{-1}$	0.0974	53
$C_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	1.6025	53
$k_p, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	43	4
k_{cp} , adimensional	0.0, 0.25, 0.5	4

La constante de ciclamiento primario no afecta de manera significativa a la conversión, por lo cual el hecho de tener una mayor probabilidad de ciclamiento no afecta el perfil cinético, como se ilustra en las Figuras 4.22, 4.23 y 4.24.



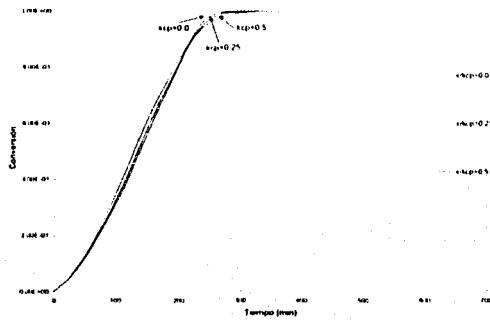


Figura 4.22 Efecto de k_{cp} sobre la conversión global a las condiciones de la Tabla 4.5

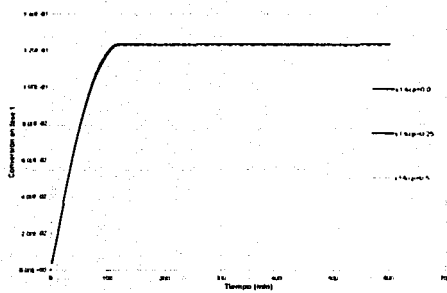


Figura 4.23 Efecto de k_{cp} sobre la conversión para la fase 1, mismas condiciones de la Tabla 4.5

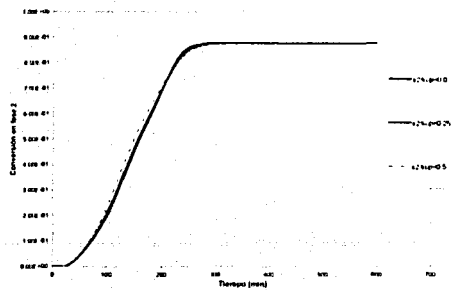
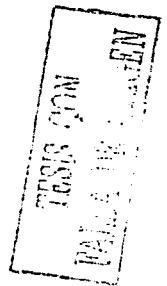


Figura 4.24 Efecto de k_{cp} sobre la conversión para la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.5



El efecto principal de la reacción de ciclamiento primario, reflejado en el valor de la constante k_{cp} , es el de retrasar el punto de gelación y esta tendencia se puede apreciar en la Figura 4.25, la cual muestra la evolución de la longitud promedio de cadena para la fase 2, que es donde se desarrolla principalmente la reacción. En la Figura 4.26 se puede observar la tendencia que se obtuvo para la fracción gel, teniéndose que ésta aparece más pronto y tiene un cambio más pronunciado entre menor es el valor de la constante de ciclamiento primario.

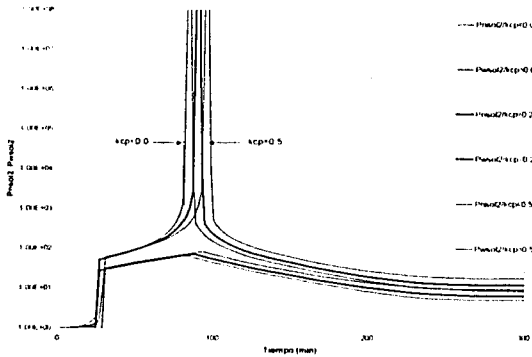


Figura 4.25 Efecto de k_{cp} sobre la longitud de cadena promedio para la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.5

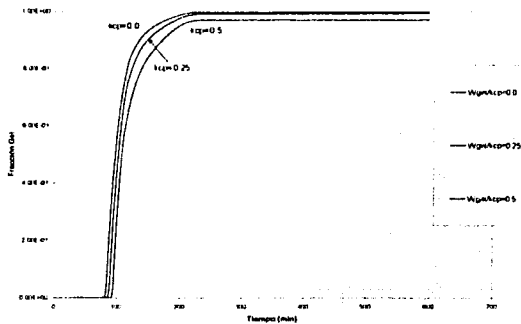


Figura 4.26 Efecto de k_{cp} sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Tabla 4.5

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La densidad de entrecruzamiento disminuye al aumentar la constante de ciclamiento primario, con lo cual se tendrá un menor número de unidades entrecruzadas en la cadena de polímero, conforme se retrasa la aparición del gel.

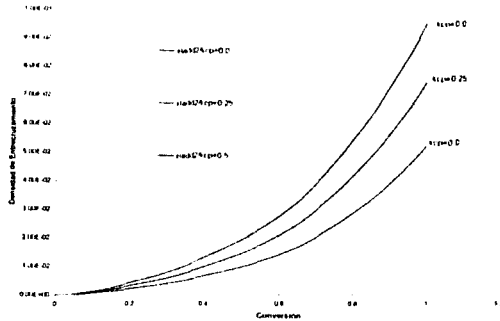


Figura 4.27 Efecto de k_{cp} sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de la Tabla 4.5

La tendencia de los promedios de longitud de cadena en número total, es prácticamente la misma que para la fase 2, ya que no se tiene una contribución importante de la fase 1.

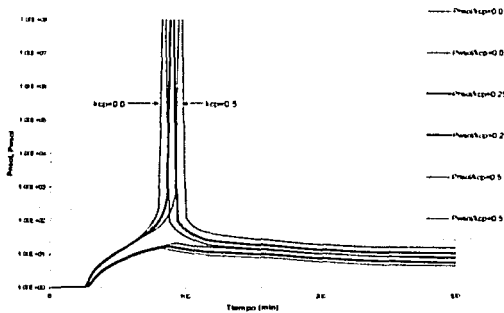


Figura 4.28 Efecto de k_{cp} sobre la longitud promedio de cadena total, mismas condiciones de la Tabla 4.5

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

4.2.5 Efecto del Parámetro de Volumen Libre A_2

A_2 es un parámetro utilizado para modelar los efectos difusionales en las reacciones de terminación. El subíndice "2" se refiere a la fase dispersa. La expresión general es la siguiente:

$$k_t = k_t^0 \exp\left(-\frac{A}{v_f}\right) \quad (4.1)$$

El estudio de sensibilidad para este parámetro se realizó con los valores que se enlistan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$1 \times 10^7, 1 \times 10^8, 1 \times 10^9$	Ver texto
$k_{1d}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$3 \cdot X 10^{-13}$	Ver texto
$C_{in}, mol \cdot L^{-1}$	0.0974	53
$C_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	1.6025	53
A_2 , adimensional	0.0, 0.5, 1.0	56

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Si A toma el valor de cero, no se toman en cuenta los efectos difusionales sobre la constante de terminación y el sistema será modelado sin cambio en esta constante pero sí sobre la propagación e iniciación, lo cual tiene el efecto equivalente a aumentar la constante de terminación.

Al darle valores entre cero y uno a este parámetro, lo que se hace es darle mayor importancia a los efectos difusionales sobre k_t , lo cual se puede apreciar en la Figura 4.29. Al aumentar A_2 , k_t disminuirá, y la polimerización será más rápida (efecto de autoaceleración)

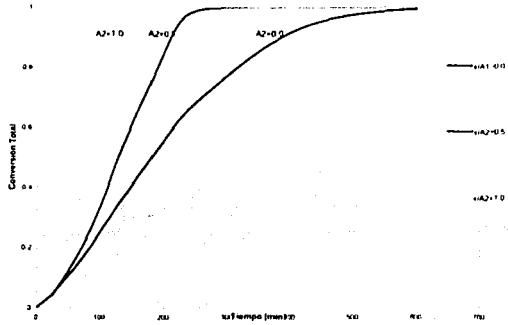


Figura 4.29 Efecto de A_2 sobre la conversión total a las condiciones de la Tabla 4.6.

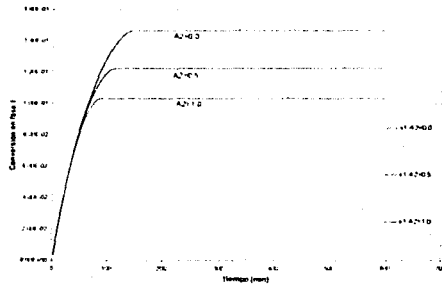


Figura 4.30 Efecto de A_2 sobre la conversión para la fase 1, mismas condiciones de la Tabla 4.6

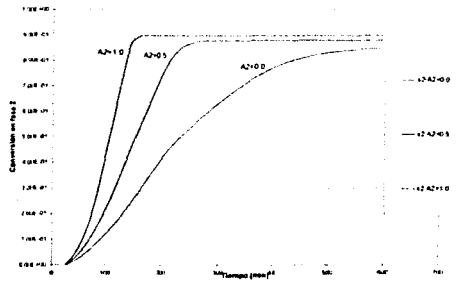


Figura 4.31 Efecto de A_2 sobre la conversión para la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.6

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En las figuras 4.32 y 4.33 se puede observar que el efecto de A_2 es el de adelantar la formación del gel, ya que al tomar en cuenta los efectos difusionales, la constante de terminación disminuirá de valor debido a que al aumentar la viscosidad (peso molecular y concentración de polímero), los radicales poliméricos tendrán muy restringida su movilidad y disminuirá la frecuencia de colisiones entre radicales.

En la Figura 4.34 también se observa que el punto de gelación ocurre más pronto entre mayor es el valor de A_2 . El consumo de la fracción sol es más rápido entre mayor sea el valor de A_2 , lo cual tiene sentido, ya que una red polimérica es un medio altamente viscoso en el que la red se hincha del material soluble y pueden darse reacciones de propagación, terminación y entrecruzamiento entre moléculas solubles y moléculas de la red.

Se puede apreciar en la Figura 4.35 que el efecto de este parámetro sobre la densidad de entrecruzamiento es incrementarla conforme aumenta su valor.

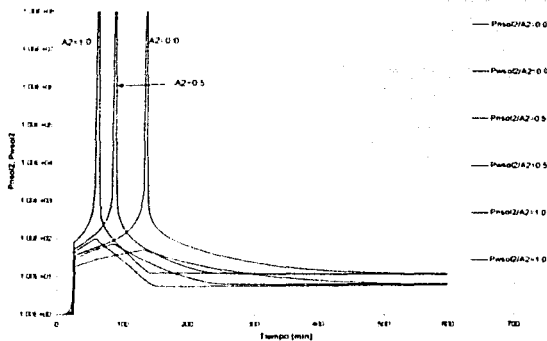


Figura 4.32 Efecto de A_2 sobre la longitud promedio de cadena para la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.6



ESTA TESIS NO SE
DE LA UNIVERSIDAD

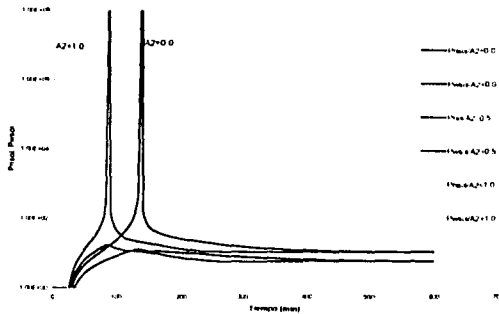


Figura 4.33 Efecto de A_2 sobre la longitud promedio de cadena total, mismas condiciones de la Tabla 4.6.

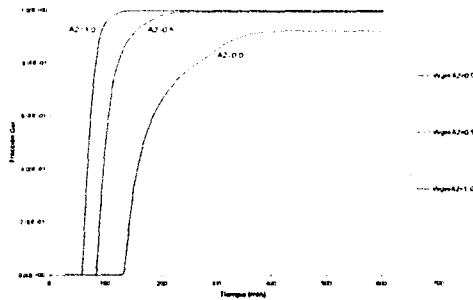


Figura 4.34 Efecto de A_2 sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Tabla 4.6

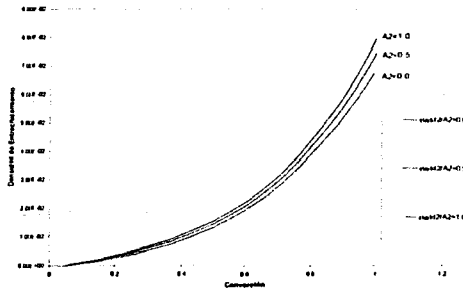


Figura 4.35 Efecto de A_2 sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de la Tabla 4.6

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4.2.6 Efecto de X_s

x_s es un parámetro que nos indica el termino de la etapa 1 y el surgimiento de la segunda fase.

El análisis para este parámetro se realizó con los valores enlistados en la tabla 4.7

Tabla 4.7 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2×10^8	Ver texto
$k_{1d}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	3×10^{-13}	Ver texto
$C_{in}, mol \cdot L^{-1}$	0.0974	53
$C_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	1.6025	53
A_2 , adimensional	0.465	56
x_s , adimensional	0.001, 0.01, 0.1	56

Como se puede observar en la Figura 4.36 entre mayor es el valor de x_s , más rápido procede la reacción. En la curva que corresponde al valor mayor de x_s se puede apreciar un cambio repentino en la pendiente, el cual corresponde con el final de la etapa 1. En los otros dos casos, los cuales se traslapan, el cambio de etapa ocurre muy pronto en la reacción; en un caso es inmediato y en el otro ocurre al minuto 6, lo que hace que este cambio no sea apreciable en la curva.

Para la conversión en la fase 1 se observa que entre mayor es el valor de x_s , la etapa 1 dura más tiempo por lo que se tiene un valor mayor para la conversión, como se aprecia en la Figura 4.37

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

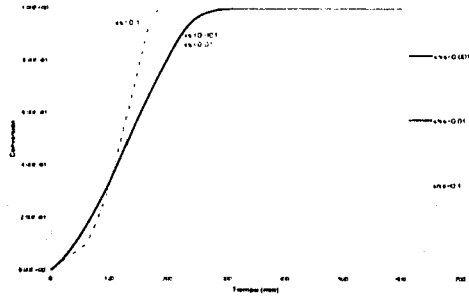


Figura 4.36 Efecto de x_0 sobre la conversión total a las condiciones de la Tabla 4.7

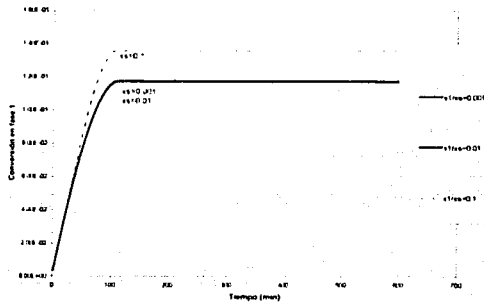


Figura 4.37 Efecto de x_0 sobre la conversión para la fase 1, mismas condiciones de la Tabla 4.7

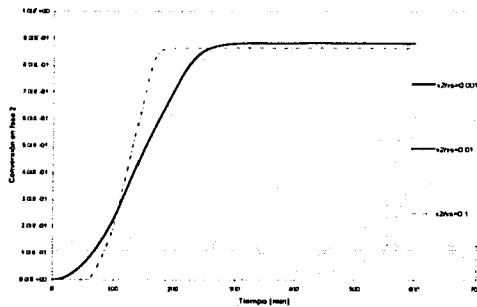
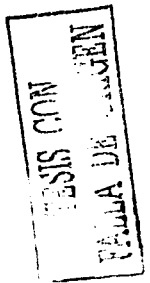


Figura 4.38 Efecto de x_0 sobre la conversión para a la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.7



Como se aprecia en las Figuras 4.39 y 4.40 x_s no tiene efecto en la evolución de los pesos moleculares, y el punto de gelación tiene un ligero adelanto de 2 minutos en cada caso.

La fracción de gel prácticamente es la misma durante las dos primeras etapas de la reacción y tiene un cambio notorio a partir de la tercera etapa, notándose que entre menor es x_s la curva es más suave.

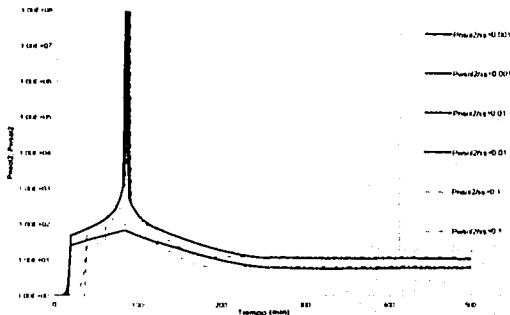


Figura 4.39 Efecto de x_s sobre la longitud promedio de cadena en la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.7

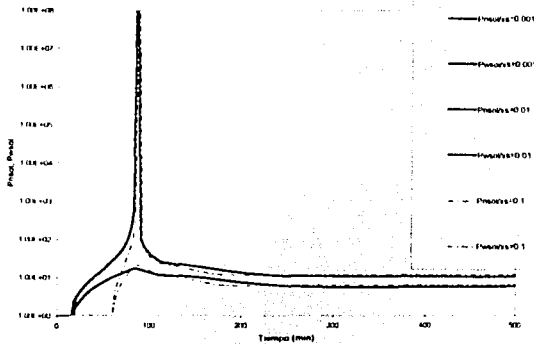


Figura 4.40 Efecto de x_s sobre la longitud promedio de cadena total, mismas condiciones de la Tabla 4.7

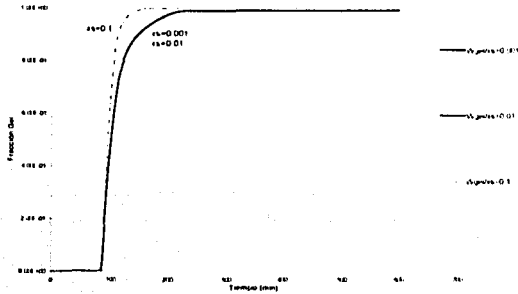


Figura 4.41 Efecto de x_1 sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Tabla 4.7

Al tener una reacción más rápida se observa una disminución en la cantidad de unidades entrecruzadas en la cadena de polímero, como se puede ver en la Figura 4.42.

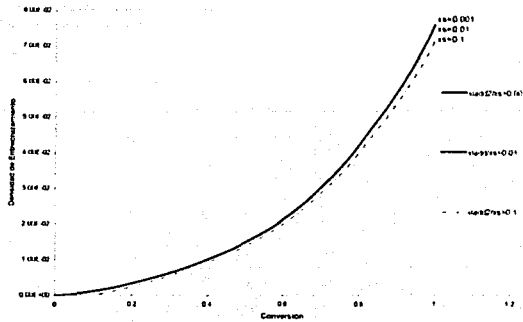


Figura 4.42 Efecto de x_1 sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de Tabla 4.7

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 Análisis de Sensibilidad para Parámetros Físicos.

4.3.1 Efecto de la concentración de Iniciador.

El primer parámetro físico que se analizó fue el efecto de la concentración inicial de iniciador. Dicho análisis se llevó a cabo con los parámetros enlistados en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2×10^8	Ver texto
$k_{td}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$3. \times 10^{-13}$	Ver texto
$C_{in}, mol \cdot L^{-1}$	0.0164, 0.082, 0.164	53
$C_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	1.6025	53

Para el caso de la conversión se puede apreciar que la tendencia coincide con la esperada; es decir, entre mayor es la concentración inicial de iniciador, la reacción es más rápida, debido al aumento en la cantidad de radicales primarios provenientes de la descomposición del iniciador. Dicha tendencia se ilustra en las Figuras 4.43, 4.44 y 4.45

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

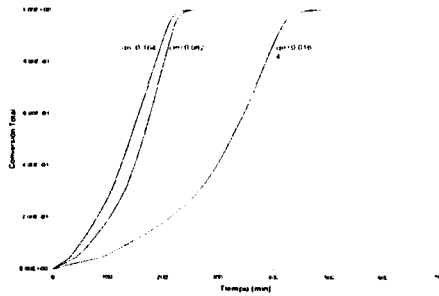


Figura 4.43 Efecto de la concentración de iniciador sobre la conversión total, condiciones de la Tabla 4.8

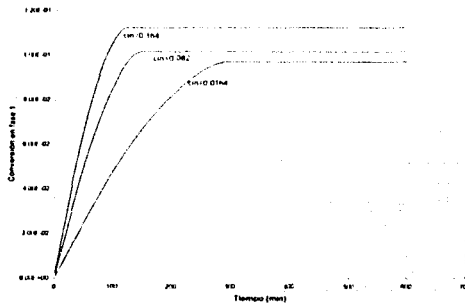


Figura 4.44 Efecto de la concentración de iniciador sobre la conversión para la fase 1, mismas condiciones de la Tabla 4.8

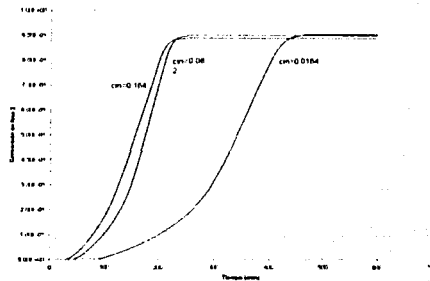
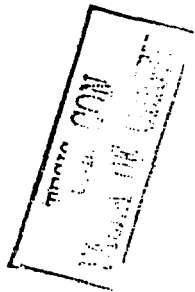


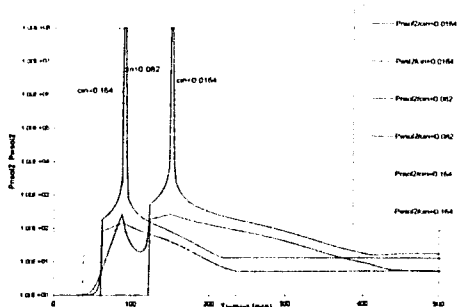
Figura 4.45 Efecto de la concentración de iniciador sobre la conversión para la fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.8



Cuando se analiza la Figura 4.46, que corresponde a la evolución del peso molecular, se puede apreciar a simple vista que entre mayor es la concentración de iniciador se tiene más pronto la formación de gel. Poniendo especial atención en la curva para la menor concentración de iniciador se puede observar que durante la etapa uno se tiene un aumento progresivo en el peso molecular (M_w) hasta llegar a un máximo que corresponde con el final de dicha etapa. A partir de este punto se tiene una caída del peso molecular promedio en peso, M_w , lo cual puede ser provocado por la distribución de los componentes entre las dos fases, no teniéndose suficientes cadenas de polímero como para que el peso molecular continúe creciendo en la misma proporción. El peso molecular promedio en peso vuelve a subir alrededor de los 130 minutos, lo cual sugiere que hay un mayor número de cadenas presentes en la segunda fase, y gracias a ello el peso molecular puede aumentar y así alcanzar la formación de gel. Todo esto sucede en la segunda etapa, en la cual la polimerización se lleva a cabo en las dos fases. El mismo efecto, pero menos marcado, se observa en la figura 4.47.

En la Figura 4.48 se muestra la evolución de la fracción gel. Aquí también se observa que el punto de gelación se anticipa al aumentar la concentración inicial de iniciador.

La densidad de entrecruzamiento no muestra cambios significativos, aunque se percibe una ligera disminución al aumentar la concentración inicial de iniciador.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4.46 Efecto de la concentración de iniciador sobre la longitud de cadena promedio en fase 2, mismas condiciones de la Tabla 4.8

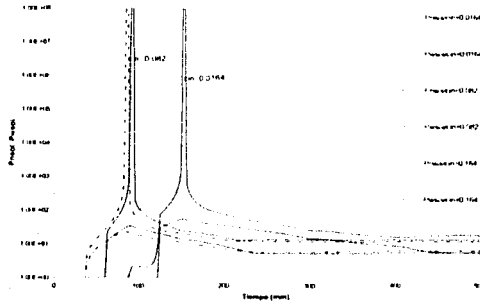


Figura 4.47 Efecto de la concentración de iniciador sobre la longitud promedio de cadena global, mismas condiciones de la Tabla 4.8

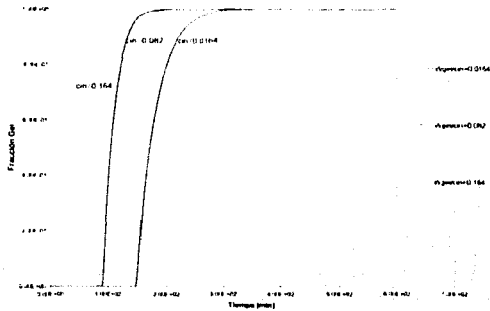


Figura 4.48 Efecto de la concentración de iniciador sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Tabla 4.8

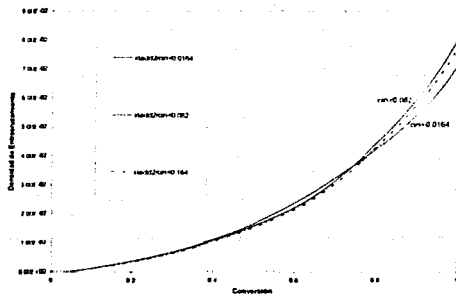


Figura 4.49 Efecto de la concentración de iniciador sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de la Tabla 4.8

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.3.2 Efecto de la Concentración Inicial de Monómero.

El siguiente análisis fue el de la concentración de monómero, para el cual se necesitaron los siguientes parámetros.

Tabla 4.9 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	$5.06 \cdot 10^{-6}$	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$2 \cdot 10^8$	Ver texto
$k_{1d}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$3 \cdot 10^{13}$	Ver texto
$c_{in}, mol \cdot L^{-1}$	0.0974	53
$c_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	0.8, 1.6, 2.4	53

Al realizar el análisis para el efecto de la concentración inicial de monómero sobre la conversión, se encontraron las siguientes tendencias. Para la conversión total, Figura 4.50, la tendencia principal es que ésta aumenta conforme se aumenta el valor del monómero inicial, pero como se puede notar la curva uno queda por arriba de la dos y se esperaría lo contrario. Con esto se tiene una menor adición de monómero divinílico y se tendrá una fracción gel menor y un retardo en el punto de gelación.

Como se observa en la Figura 4.51, la tendencia en la fase 1 es la esperada, mientras que para la fase 2, Figura 4.52, se tiene la misma tendencia que para la conversión total.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

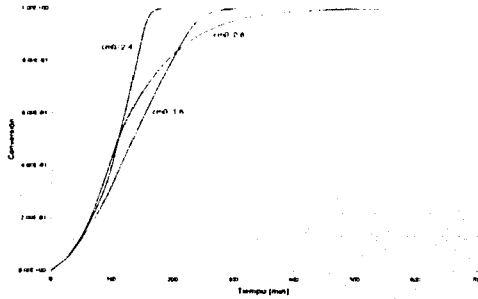


Figura 4.50 Efecto de la concentración de monómero sobre la conversión total, condiciones de la Tabla 4.9

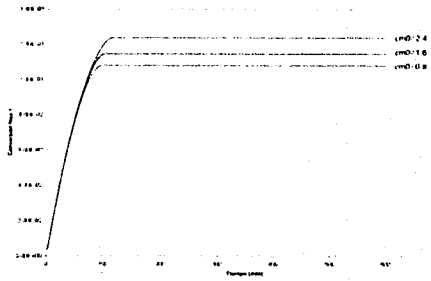


Figura 4.51 Efecto de la concentración de monómero sobre la conversión para la fase 1, condiciones de la Tabla 4.9

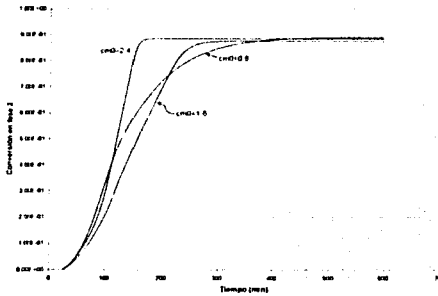
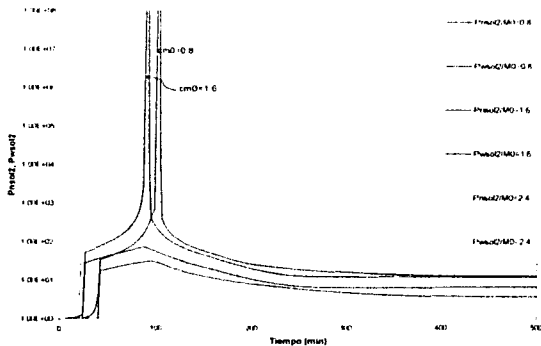


Figura 4.52 Efecto de la concentración de monómero sobre la conversión para la fase 2, condiciones de la Tabla 4.9

El punto de gelación ocurre más pronto cuando se tiene un mayor número de unidades monoméricas, lo que equivale a aumentar la probabilidad de propagación. Dicha situación se puede observar en las Figuras 4.53 y 4.54.

La figura 4.55 corrobora el hecho de que el punto de gelación se anticipa cuando la concentración inicial de monómero aumenta. Cuando se tiene la menor concentración inicial de monómero, se contará con un menor número de unidades monoméricas para incorporarse a las cadenas de polímero con lo que se reduce la cantidad de gel que se forma; esto se puede apreciar en la disminución de la fracción gel.

Entre menor es la concentración de monómero es más probable que las cadenas sean más cortas y de este modo tengan una mayor densidad de entrecruzamiento, ya que la densidad de entrecruzamiento se define como el número de unidades entrecruzadas entre el número total de unidades enlazadas a la cadena. Esto se ilustra en la figura 4.56



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.53 Efecto de la concentración de monómero sobre la longitud promedio de cadena para la fase 2, condiciones de la Tabla 4.9

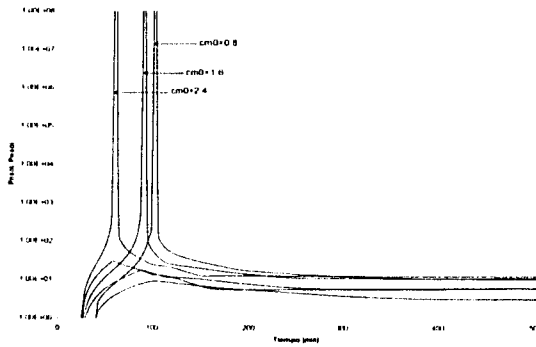


Figura 4.54 Efecto de la concentración de monómero sobre la longitud promedio de cadena global, mismas condiciones de la Tabla 4.9

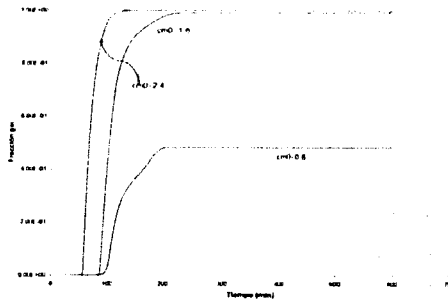


Figura 4.55 Efecto de la concentración de monómero sobre la fracción gel, condiciones de la Tabla 4.9

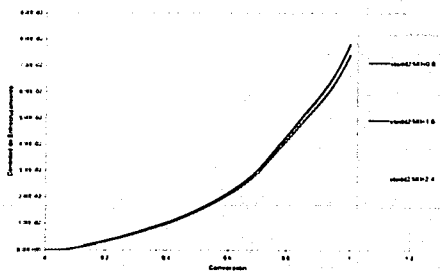


Figura 4.56 Efecto de la concentración de monómero sobre la densidad de entrecruzamiento, a las condiciones de la Tabla 4.9

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.3.3 Efecto de la Fracción Mol Inicial de Monómero Divinílico

Se realizó el análisis para monómero divinílico variando la fracción mol inicial. Los valores utilizados se encuentran enlistados en la Tabla 4.10

Tabla 4.10 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 65° C y 310 bar.

Parámetro, unidades	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2×10^8	Ver texto
$k_{1d}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$3 \cdot 10^{-13}$	Ver texto
$c_{in}, mol \cdot L^{-1}$	0.0974	53
$c_{m0}, mol \cdot L^{-1}$	1.6025	53
f_{m20} , adimensional	0.1, 0.3, 0.6	4
A_2 , adimensional	0.465	56
x_s , adimensional	0.0432	56

Para la conversión total se observó que al aumentar la fracción mol inicial de monómero divinílico se tiene un aumento en la rapidez de conversión de monómero a polímero. Como se puede apreciar en la Figura 4.57, la curva se vuelve más pronunciada (mayor pendiente) a medida que se aumento el valor. No hay efectos importantes sobre la conversión para la fase 1, como se aprecia en la Figura 4.58, y la fase 2, Figura 4.59, comparte la tendencia general de la conversión total.

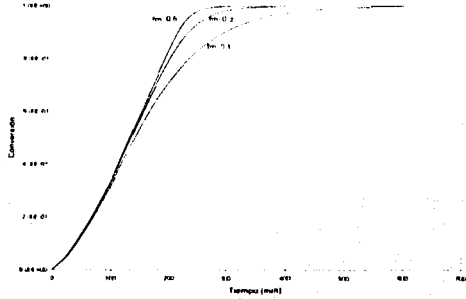


Figura 4.57 Efecto de f_{m20} sobre la conversión total a las condiciones de la Tabla 4.10

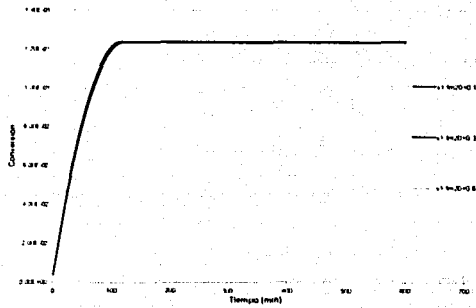


Figura 4.58 Efecto de f_{m20} sobre la conversión para la fase 1, condiciones de la Tabla 4.10

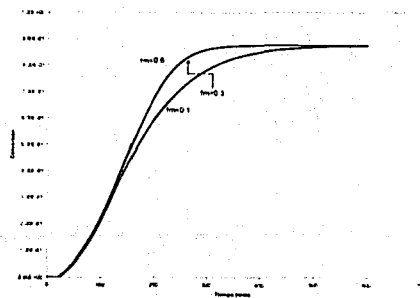


Figura 4.59 Efecto de f_{m20} sobre la conversión para la fase 2 a las condiciones de la Tabla 4.10

TESIS CON
 FALLA DE CALIFICACION

En el desarrollo del peso molecular, Figuras 4.60 y 4.61, se ve una clara tendencia de adelanto en la aparición del gel al aumentar la fracción de monómero divinílico, lo cual indica que entre mayor es el contenido de monómero divinílico se tiene una mayor probabilidad de obtención del gel.

Como se puede observar en la Figura 4.62, la fracción mol inicial de monómero divinílico influye marcadamente en la forma de la curva de fracción de gel contra tiempo. A mayor contenido de monómero divinílico, el punto de gelación ocurre más rápido y se alcanza un valor límite mayor de fracción gel.

La composición acumulada de copolímero se puede expresar como la cantidad de monómero divinílico que se ha ido incorporando al polímero. Como se observa en la Figura 4.63, al principio de la reacción su valor es alto debido al hecho de que el monómero divinílico es más reactivo que el monómero vinílico, por lo que las moléculas de polímero formadas al inicio tienen mayor cantidad de monómero divinílico. Al avanzar la polimerización la composición en términos de monómero divinílico va disminuyendo, hasta llegar a un valor cercano al de la mezcla inicial. Esto se puede observar en los tres casos graficados.

En el último caso ilustrado, la fracción de monómero divinílico acumulado empieza con el valor más alto (1.0). Este mismo comportamiento se encontró en los otros análisis realizados, tanto para los parámetros cinéticos como los físicos. Se puede ver que comienza con el valor máximo y a partir de la etapa 3 el valor va disminuyendo. Dicho comportamiento sugiere que el contenido de monómero divinílico es alto durante las dos primeras etapas, además de ser muy reactivo. Al consumirse, aunque siga siendo muy reactivo, será menor la probabilidad de que los radicales poliméricos encuentren monómero divinílico, encontrando mayor cantidad de monómero vinílico.

Como se puede apreciar en la Figura 4.64 la fracción de monómero divinílico tiene un fuerte efecto sobre la densidad de entrecruzamiento. Como era de esperarse, el modelo predice que a mayor contenido de monómero divinílico, la densidad de entrecruzamiento será mayor.

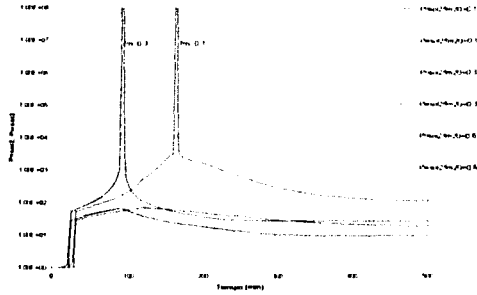


Figura 4.60 Efecto de f_{m70} sobre la longitud promedio de cadena para la fase 2, condiciones de la Tabla 4.10

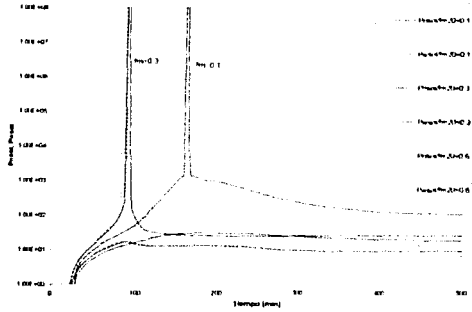


Figura 4.61 Efecto de f_{m70} sobre la longitud promedio de cadena global, a las condiciones de la Tabla 4.10

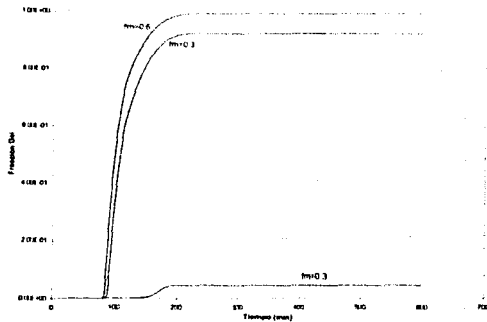


Figura 4.62 Efecto de f_{m70} sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Tabla 4.10

TESIS CON
 FALLA DE
 ORIGEN

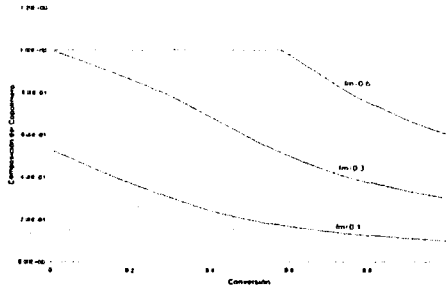


Figura 4.63 Efecto de fm_{20} sobre la composición de copolímero, a las condiciones de la Tabla 4.10

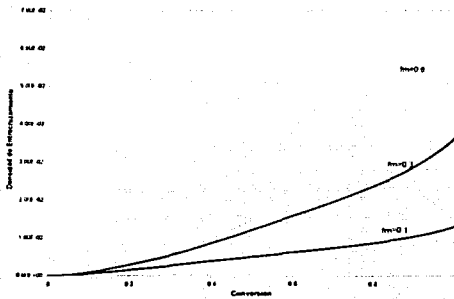


Figura 4.64 Efecto de fm_{20} sobre la densidad de entrecruzamiento, a las condiciones de la Tabla 4.10

TESIS CON
 VALIA DE ...EN

4.4 Comparación con Datos Experimentales

El siguiente paso consistió en comparar los resultados obtenidos con el modelo contra datos experimentales de la literatura. No obstante, sólo se encontró un trabajo en el que se estudiara el tipo de copolymerización que se describe con el modelo. Este trabajo fue realizado por Cooper y colaboradores⁵³ y se enfoca principalmente al tamaño de partícula. Reportan que se obtuvo un copolímero con alto grado de entrecruzamiento y el porcentaje de conversión después de dejar la mezcla reaccionar “toda la noche”.

El sistema de reacción consiste en DVB/EVB con un porcentaje en peso de 80 y 20, respectivamente.

Para modelar el sistema se utilizaron los parámetros cinéticos corregidos por presión, calculados en un trabajo anterior⁵⁶ para la homopolimerización de estireno a las mismas condiciones de reacción, además de las correlaciones que se enlistan en el artículo de Vivaldo y colaboradores.⁴

En la siguiente tabla 4.11 se enlistan los valores para cada parámetro.

Tabla 4.11 Parámetros Físicos y Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 310 bar y 65°C

Parámetro, unidades	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	$5.06 \cdot 10^{-6}$	56
f_0 , adimensional	0.65	56
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	405.25	56
$k_{22}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	503.44	4
$k_{12}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	0.0	4
$k_{13}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	0.0	4
$k_{1p}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	0.0	4
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$2.9 \cdot 10^8$	56
$k_{td}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	4
$k_{f1}, k_{f2}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	0.0	4
$k_{f3}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	0.0	4
$k_{31}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	15.47	4
$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	26.23	4
$k_{3i}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	43.1106	4
$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	43.1106	4
$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$1 \cdot 10^{-10}$	4
k_{cp} , adimensional	0.25	4
k_{cs} , adimensional	0.0	4
A_1 , adimensional	0.0	56

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

A_2 , adimensional	0.465	56
V_{fcr2} , adimensional	0.036	4
D , adimensional	0.001	4
crd , $L \cdot mol^{-1}$	135	4
xs , adimensional	0.0432	56

Los resultados obtenidos se representan en la Figura 4.65

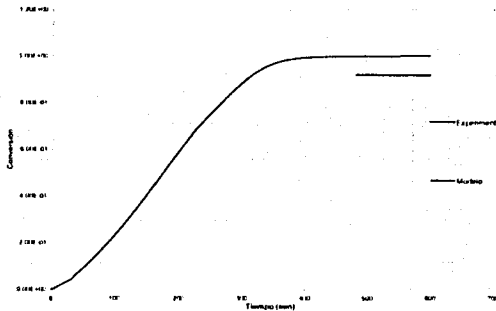
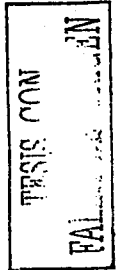


Figura 4 65 Conversión contra Tiempo.

Como se aprecia las predicciones del modelo quedan arriba de las experimentales, aunque no se puede tener una comparación precisa ya que se desconoce el tiempo preciso de reacción.

La línea experimental en la Figura 4.65 inicia a las 8 horas, considerando que la reacción se hubiera iniciado justo antes de dejar la reacción "toda la noche". No obstante, la reacción pudo dejarse al término de la jornada laboral (aproximadamente 18 horas), o pudo haber sido hasta la media noche. Como no se tiene este dato, se reporta como una barra desde las 8 horas hasta aproximadamente 10 horas de reacción.



4.5 Efecto de la Presión.

Ya que la densidad del CO₂ tiene una variación importante con la presión cuando se está a condiciones supercríticas, se decidió realizar el análisis del efecto que tiene la presión en la copolimerización.

Lo primero que se hizo fue obtener el valor de la densidad del CO₂ más allá de su punto crítico. En la literatura se encontró una grafica que provee información de la densidad, a 60° C y en un intervalo de 0 a 100 bar⁵⁷.

Para las constantes cinéticas de propagación y de terminación, se usó un trabajo de Beuermann y colaboradores⁶⁰, en el cual se investiga el efecto en la constantes de propagación y terminación cuando se usa CO₂ supercrítico como solvente, para diferentes homopolimerizaciones, entre ellas la de estireno.

El efecto de la presión sobre la constante de propagación sigue la ecuación⁵⁸:

$$\ln k_p = \ln k_{p0} + \frac{\Delta V^*}{RT} P \quad (4.2)$$

En el trabajo de Beuermann y colaboradores⁵⁸ no se proporciona el valor de ΔV^* para la constante de propagación, pero se reporta una serie de datos experimentales que nos permitieron calcular su tendencia y de esta manera obtener por regresión lineal el valor para ΔV^* siendo de 12.47 cm³/mol.

La constante de terminación sigue la misma dependencia con la presión que la constante de propagación, por lo cual solo se necesita el valor de ΔV^* y el de la constante a 1 atm. El valor reportado para ΔV^* es de 18 cm³/mol.

Con esta información se procedió a calcular las constantes a tres presiones 300, 400 y 500 bar. Los valores utilizados para cada simulación se resumen en las Tablas 4.12 a.4.14.

Tabla 4.12 Parámetros Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 300 bar y 60°C

Parámetro, unidades	Valor	Referencia
k _d , s ⁻¹	5.06 X 10 ⁻⁶	56
f ₀ , adimensional	0.7	4
k ₁₁ , L [*] mol ⁻¹ *s ⁻¹	390	Ver texto
k _{tc} , L [*] mol ⁻¹ *s ⁻¹	1.5 X 10 ⁸	Ver texto

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$k_{td}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2.643×10^{-13}	4
$p_{CO_2}, g \cdot L^{-1}$	0.83	57

Tabla 4.13 Parámetros Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 400 bar y 60°C

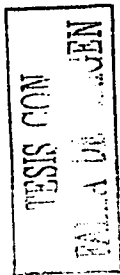
Parámetro, unidades	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	407.95	Ver texto
$k_{tc}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	1.6×10^8	Ver texto
$k_{td}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2.8×10^{-13}	Ver texto
$p_{CO_2}, g \cdot L^{-1}$	0.9	57

Tabla 4.14 Parámetros Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 500 bar y 60°C

Parámetro, unidades	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	56
f_0 , adimensional	0.7	4
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	426.7	Ver texto
$k_{tc}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	1.7×10^8	Ver texto
$k_{td}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$3. \times 10^{-13}$	Ver texto
$p_{CO_2}, g \cdot L^{-1}$	0.94	57

Cabe resaltar que aunque la polimerización real no es necesariamente isobárica, el modelo usado en esta tesis no considera la variación de la presión; es decir, es isobárico.

Al aumentar la presión, lo que sucede tanto con la constante de propagación como con la de terminación es que su valor aumenta. En la Figura 4.66 se puede observar que la rapidez de polimerización aumenta, lo que se evidencia con el aumento de la conversión. Ya que las dos constantes aumentaron su valor se puede ver que la propagación es más importante que la terminación, por lo que el



cambio en dicha constante es más marcado con el aumento de la presión. Lo mismo sucede en la fase 1, lo que se aprecia en la Figura 4.67 y en la fase 2, Figura 4.68. Como se ha visto en análisis anteriores, la conversión en la fase 2, muestra el mismo comportamiento que el de la conversión global.

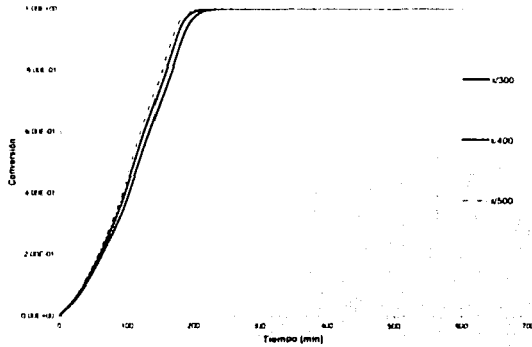


Figura 4.66 Efecto de la presión sobre la conversión. $T=60^{\circ}\text{C}$, $c_{in}=0.0974$, $cm_0=1.6$, $f_{m_{20}}=0.76$, $[\text{CO}_2]=14.21\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

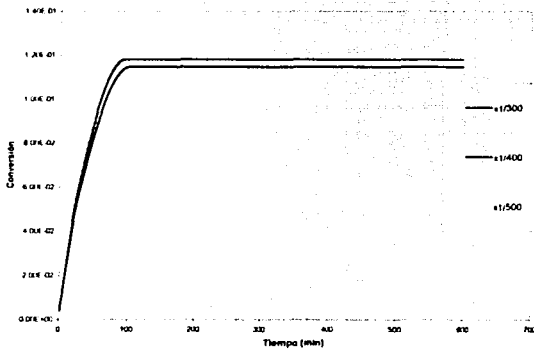


Figura 4.67 Efecto de la presión sobre la conversión para la fase 1, mismas condiciones de la figura 4.66

TESIS CON
 FALLA DE CALIDAD

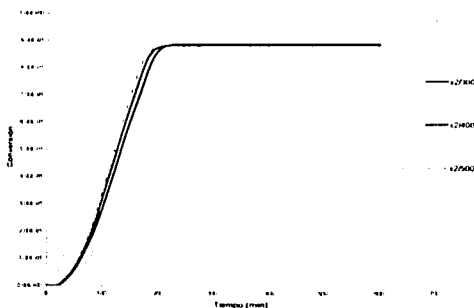


Figura 4.68 Efecto de la presión sobre la conversión para la fase 2, mismas condiciones de la Figura 4.66

Como se observa en las figuras 4.69 a 4.72, el efecto de aumentar la presión es el mismo que se obtiene al aumentar la rapidez de propagación. El punto de gelación se atrasará, alcanzando más rápido el consumo total de sol y en el caso de la fracción gel, esta alcanza su valor máximo más rápido. En la densidad de entrecruzamiento se observa una disminución debido a que los radicales más reactivos son lo que tienen menores impedimentos para reaccionar, por lo cual aquellos que tienen dobles enlaces se incorporan en menor medida a las cadenas de polímero.

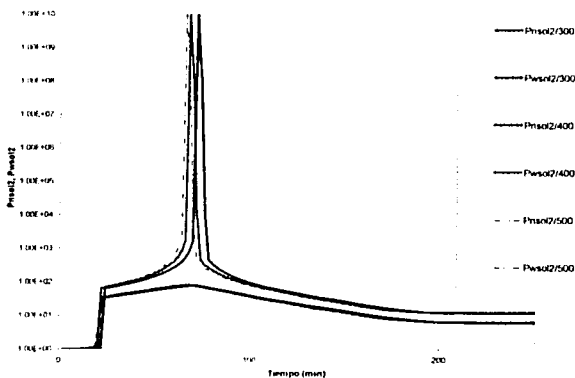


Figura 4.69 Efecto de la Presión sobre la longitud promedio de cadena para la fase 2, mismas condiciones de la Figura 4.66

TESIS CON
 PALESTRA EN

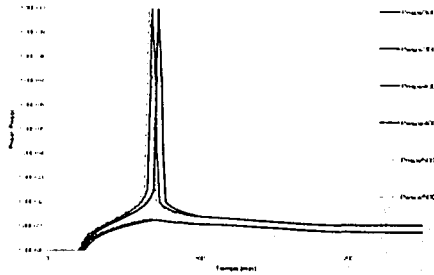


Figura 4.70 Efecto de la presión sobre la longitud promedio de cadena global, mismas condiciones de la Figura 4.66

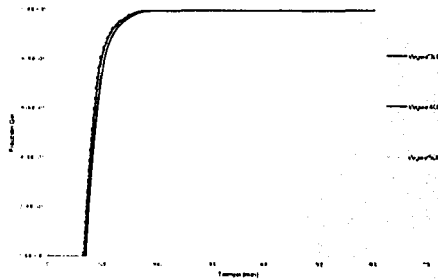


Figura 4.71 Efecto de la presión sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Figura 4.66

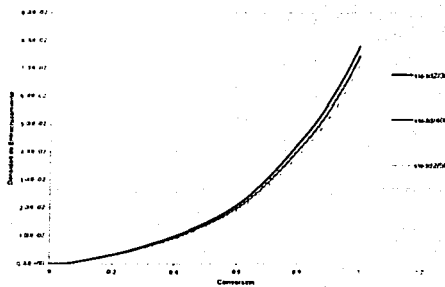


Figura 4.72 Efecto de la presión sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de la Figura 4.66

TESIS CON
 FALTA DE CUMPLIR

4.6 Efecto de la Temperatura.

El último aspecto que se decidió analizar fue el efecto que tiene la temperatura sobre la copolimerización. Se calcularon las constantes cinéticas a dos diferentes temperaturas y después se corrigieron por presión haciendo los mismos cálculos del apartado anterior. Los valores de temperatura escogidos son de 60 y 80° C y una presión de 300bar, ya que a estas condiciones se cuentan con la información necesaria. Los valores para la densidad del CO₂ a 80° C fueron suministrados por el Dr. Gabriel Luna.

Los valores de los parámetros utilizados se enlistan en la Tabla 4.15 y 4.16.

Tabla 4.15 Parámetros Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 300 bar y 60°C

Parámetro, unidades	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	53
f_0 , adimensional	0.7	3
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	390	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	1.5×10^8	Ver texto
$k_{1d}, L/mol \cdot s^{-1}$	2.643×10^{-13}	3
$\rho_{CO_2}, g \cdot L^{-1}$	0.83	52

Tabla 4.12 Parámetros Cinéticos para la Copolimerización de EVB/DVB a 300 bar y 80°C

Parámetro, unidades	Valor	Referencia
k_d, s^{-1}	5.06×10^{-6}	53
f_0 , adimensional	0.7	3
$k_{11}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	753	Ver texto
$k_{1c}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	2.7×10^8	Ver texto
$k_{1d}, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$3 \cdot 10^{-13}$	3
$\rho_{CO_2}, g \cdot L^{-1}$	0.7461	Ver texto

TESIS CON
 CALIFICACIÓN DE BIEN

Como se puede observar en las Figuras 4.73 a 4.75 el perfil cinético se ve afectado de la misma manera que en el caso de la presión, mientras mayor es el valor de la temperatura se obtiene un efecto mayor en las reacciones de propagación, lo cual se evidencia al aumentar el valor para la conversión.

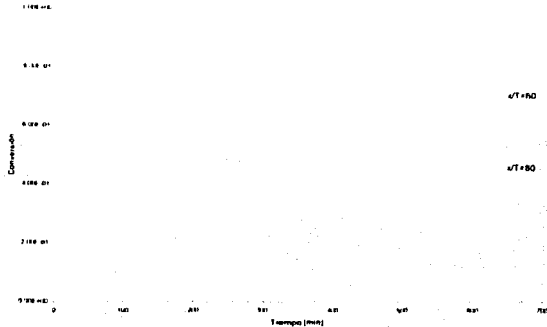


Figura 4.73 Efecto de la Temperatura sobre la conversión global, $P=300$ bar, $c_{in}=0.0974$, $cm_0=1.6$, $f_{m20}=0.76$, $[CO_2]=14.21$ mol²L⁻¹

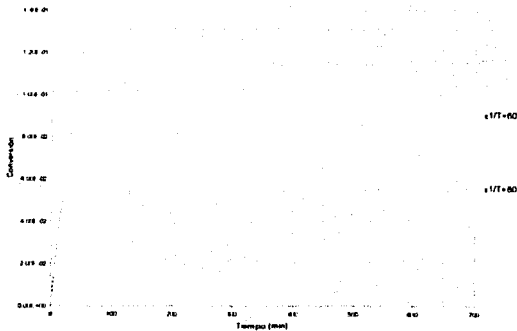
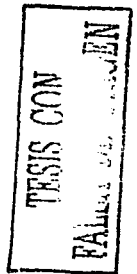


Figura 4.74 Efecto de la Temperatura sobre la conversión para la fase 1, mismas condiciones de la Figura 4.73.



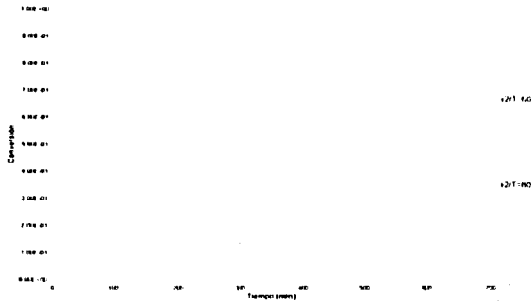
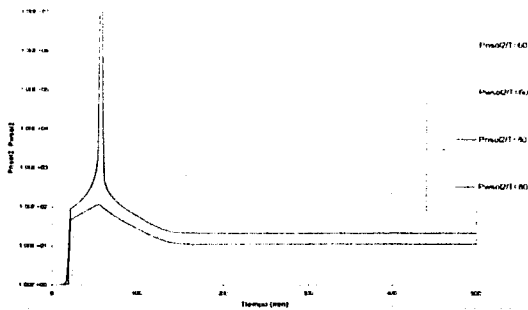


Figura 4.75 Efecto de la Temperatura sobre la conversión par ala fase 2, mismas condiciones de la Figura 4.73

En el caso de la evolución de los pesos moleculares, se nota un adelanto en la aparición del punto de gelación, Figuras 4.76 y 4.77. Se observa en la figura 4.78 que la fracción gel también aparece más pronto y ésta también alcanza su valor límite más pronto.

En la figura 4.79 se puede apreciar el efecto sobre la densidad de entrecruzamiento, notándose que ésta disminuye con el aumento de la temperatura, ya que la temperatura tiene un efecto más pronunciado sobre la constante de propagación.



TESIS CON
 FALTA DE GELACION

Figura 4.76 Efecto de la temperatura sobre la longitud promedio de cadena para la fase 2, mismas condiciones de la Figura 4.73

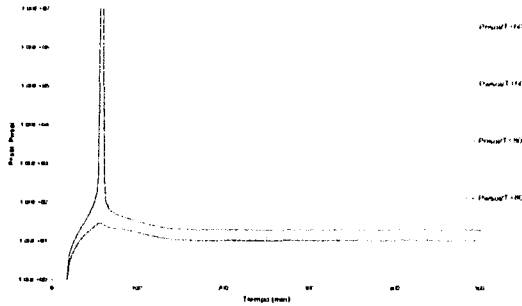


Figura 4.77 Efecto de la temperatura sobre la longitud promedio de cadena global, mismas condiciones de la Figura 4.73

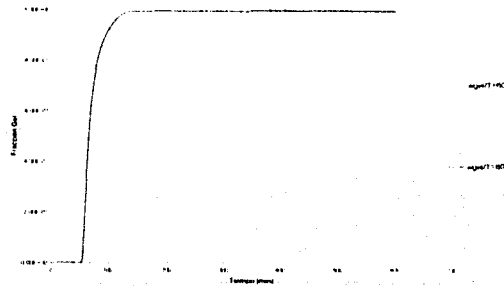


Figura 4.78 Efecto de la temperatura sobre la fracción gel, mismas condiciones de la Figura 4.73

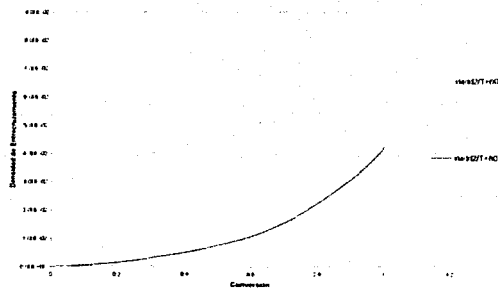


Figura 4.79 Efecto de la temperatura sobre la densidad de entrecruzamiento, mismas condiciones de la Figura 4.73

TESIS COM
 BALA DE CUBEN

Conclusiones y Recomendaciones.

Del análisis de los resultados anteriores se puede ver que se tiene un modelo que predice de manera satisfactoria el comportamiento de la copolimerización de EVB/DVB en CO₂ a condiciones supercríticas. En el análisis de sensibilidad de parámetros se puede apreciar que el modelo predice las tendencias esperadas para este tipo de copolimerización. La comparación realizada con el único dato experimental disponible en la literatura no puede ser muy precisa ya que no se cuenta con el tiempo al que fue tomado y se considera un intervalo que no se sabe si es el correcto. Además de que no se tiene suficiente información de los parámetros cinéticos, como son las constantes cinéticas y la eficiencia del iniciador a las condiciones de reacción. Considerando esta situación, los resultados obtenidos con el modelo caen dentro del rango en el que se tiene el dato experimental.

Recordando los objetivos específicos que se plantearon.

1. "Estudiar y entender un modelo de copolimerización con entrecruzamiento para monómeros vinílicos/divinílicos que ha demostrado poder predictivo en sistemas convencionales." Al respecto se puede decir que este objetivo fue cubierto en su totalidad al conocer la cinética de la copolimerización y las técnicas utilizadas para plantear, desarrollar y resolver el modelo a condiciones convencionales.
2. "Modificación del modelo para la copolimerización de EVB/DVB para poder ser utilizado a condiciones supercríticas." Esta fue la etapa más larga del trabajo, ya que aunque se comprendía el problema a condiciones normales, surgieron ciertas dificultades al hacer la modificación para las dos fases. Algunas fueron de tipo conceptual como en el caso de la conversión y la aparición de gel en la fase 1. Para extender el modelo a dos fases no solo se utilizaron las ecuaciones del

modelo preliminar sino que se revisaron y algunas fueron replanteadas. Con todo esto se pudo cubrir el objetivo ya que se cuenta con un modelo que puede ser utilizado a condiciones supercríticas.

3. "Realizar estudios de sensibilidad de parámetros de las constantes cinéticas." Este objetivo se cumplió al realizar el análisis del efecto que tienen las constantes cinéticas sobre la conversión, composición del copolímero, punto de gelación, fracción gel y desarrollo de pesos moleculares.
4. "Estudio de efecto de la presión y formulación sobre la cinética de reacción y propiedades del copolímero." Este objetivo se logró concretar al variar los parámetros de entrada como son la concentración de monómero, de iniciador, fracción de monómero divinílico. En el caso de la presión se tuvieron que calcular las constantes a las diferentes presiones para así poder tener una idea de la forma en que cambia la cinética de reacción con dichas modificaciones.

Entre las recomendaciones que se pueden hacer para mejorar este trabajo, está, en primer término, el tener una manera más precisa para calcular la distribución de los componentes entre las dos fases, ya que se encontraron ciertos problemas relacionados con este cálculo. Una mejor manera de realizar este cálculo sería a través de una ecuación de estado apropiada a soluciones poliméricas, como puede ser la ecuación Sánchez-Lacombe.

Otra mejora que se puede hacer es el plantear un modelo que permita la variación de las constantes con la presión; es decir, plantear y resolver un modelo no isobárico. Ello implica incorporar una ecuación diferencial adicional que describa el cambio de la presión con el tiempo.

Otro problema que se puede estudiar es el cálculo de la distribución de tamaños de partícula, ya que en la literatura se encuentra mucha información experimental al respecto, además de que es una propiedad importante en algunas aplicaciones. También se puede abordar el estudio de otras reacciones más novedosas como es el caso de los sistemas tipo radicalica viviente a condiciones supercríticas.

Se puede plantear una etapa experimental, que tendría como primer paso la reproducción de sistemas sencillos reportados en la literatura como la homopolimerización de estireno o metacrilato de metilo, y de esta manera familiarizarse con la técnica experimental para llevar a cabo una polimerización a altas presiones.

Una vez realizado esto se puede trabajar con sistemas más complicados, como la copolimerización con entrecruzamiento o sistemas con estructura controlada. Para el caso de la copolimerización se puede utilizar el modelo desarrollado en esta tesis para realizar un diseños de experimentales basados en un modelo mecanístico.

Ya con la datos experimentales se puede validar el modelo o, si es el caso, realizar una estimación de parámetros ya que no se cuenta con suficiente información experimental. También se podrían realizar mediciones cinéticas para de esta manera obtener la información necesaria.

REFERENCIAS.

1. Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; and DeSimone, J. M. "Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide" *Chemical Reviews*, **2**, 543-563, 1999.
2. Kiparissides, C.; Pagalos, N.; Chatzidoukas, C.; Mantelis, C. "Mathematical Modeling of Dispersion polymerization of vinyl monomers in supercritical fluids". International Conference of High Pressure Chemical Engineering. Karlsruhe, Alemania, Marzo 3-5 (1999)
3. Rosell, A.; Storti, G.; Morbidelli, M.; "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in supercritical carbon dioxide" 7th Workshop on Polymer React. Eng.; Hamburg, 8-10 October, 467-474, 2001.
4. Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E., and Wood, P. E. "Batch Reactor Modeling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene up to High Conversions" *Polym. React. Eng.*, **1&2**, 87, 1994.
5. Cooper, A. I.; Hems, W. P., Holmes, A. B.. "Synthesis of Highly Cross-linked Polymers in Supercritical Carbon Dioxide by Heterogeneous Polymerization" *Macromolecules*, **32**, 2156-2166, 1999.
6. Giles, M. R.; O'Connor, S. J.; Hay, J. N.; Winder, R. J., Howdle, S. M. *Novel Graft Stabilizers for the Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide*" *Macromolecules*, **33**, 1996-1999, 2000.
7. Fehrenbacher, U.; Ballauf, M. "Kinetics of the early stage of dispersion polymerization in supercritical CO₂ as monitored by turbidimetry. 2. Particle formation and locus of polymerization" *Macromolecules*, **35**, 9, 3653-3661, 2002.
8. Christian, P.; Howdle, S. M.; Irvine, D. J. "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in supercritical carbon dioxide with a monofunctional pseudo graft stabilizer" *Macromolecules*, **33**, 297-239, 2000.
9. Shiho, H.; DeSimone, J. M. "Dispersion Polymerization of Acrylonitrile in supercritical Carbon Dioxide" *Macromolecules* **33**, 1565-1569, 2000.
10. DeSimone, J. M.; Shiho, H., J. "Preparation of Silicone Graft Copolymers by Homogeneous Radical Copolymerization in Supercritical Carbon Dioxide" *Polym. Sci. Part A- Polym Chem.* **37**, 14, 2429-2437, 1999.
11. Carson, T.; Lizotte, J.; DeSimone, J. M. «Dispersion Polymerization of 1-vinyl, 2-pyrrolydone in supercritical carbon dioxide" *Macromolecules*, **33**, 1917-1920, 2000.
12. Shiho, H.; DeSimone, J. M. "Dispersion Polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in supercritical carbon dioxide" *J. Polym. Sci. Part A-polym. Chem.*, **38**, 20, 2000.
13. Shiho, H.; DeSimone, J. M. "Dispersion Oplymerization of styrene in Supercritical Carbon Dioxide utilizing Random Copolymers containing a Fluoronated acrylate for preparing micron-size polystyrene particles" *J. Polym. Sci. Part A-polym. Chem.* **38**, 20, 2000.

14. Shiho, H.; DeSimone, J. M. "Radical Polymerizations of a Silicone containing Acrylic Monomer in Supercritical Carbon Dioxide" *J. Polym. Sci. Part A-polym. Chem.* **38**, 17, 2000.
15. Shiho, H.; DeSimone, J. M. "Preparation of Silicone-graft Copolymers by Homogeneous Radical Copolymerization in Supercritical Carbon Dioxide" *J. Polym. Sci. Part A-polym. Chem.* **38**, 7, 2000.
16. Baradie, B.; Shoichet, M. S. "Sintesis of Fluorocarbon-Vinyl acetate Copolymers in Supercritical Carbon Dioxide Insight into Bulk Propierties": *Macromolecules*, **35**, 3569-3575, 2002.
17. Wang, W. X.; Griffiths, R. M. T.; Naylor, A.; Giles, M. R.; Irvine, D. J.; Howdle, S. M. "Preparation os Cross-linked microparticles of poly(glycidil methacrylate) by Dispersion Polymerization of glycidil methacrylate using a PDMS macromonomer as stabilizer in supercritical Carbon Dioxide" *Polym.* **43**, 25, 2002
18. Hu, H. Q.; He, T.; Feng, J. C.; Chen, M. C.; Cheng, R. S. "Synthesis of Fluorocarbon modified poly(acrylic acid) in supercritical carbon dioxide" *Polym.* **43**, 23, 6357-6361, 2002
19. Cooper, A. I.; Wood, C. D.; Holmes, A. B. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **39**, 12, 4741-4744, 2000
20. Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J. M. "Atom Transfer Radical Polymerization in Supercritical carbon Dioxide" *Macromolecules*, **32**, 4802-4805, 1999.
21. Ziegler, M. J.; Matyjaszewski, K. « Atom Transfer radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and n-butyl acrylate" *Macromolecules*, **34**, 415-424, 2001
22. Hussain, H.; Budde, H.; Horing, S.; Kressler, J. "Synthesis and Characterization of Poly(ethylrnr oxide) and poly(perfluorohexylethyl methacrylate)containing triblock copolymers" *Macrom. Chem. Phys.* **203**, 14, 2002
23. Lim, K. T.; Lee, M. Y.; Moon, M. J.; Lee, G. D.; Hong, S. S.; Dickson, J. L.; Johnston, K. P. "Synthesis and Properties of semifluorinated block copolymers containing poly(ethylene oxide) and poly(fluoroocetyl methacrylate) via atom transfer radical polymerization" *Polym.* **43**, 25, 2002.
24. Charpentier, P. A.; Kennedy, K. A.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. "Continuous Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide: Chain Grwth Precipitation Polymerization" *Macromolecules*, **32**, 5973-5975, 1999.
25. Teng, X. R.; Shao, H. L.; Hu, X.C. "Molecular Weight Distribution of Polyacrilonotrile produced in supercritical CO₂" *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 9, 2338-2341, 2002.
26. Teng, X. R.; Hu, X. C.; Shao, H. L. *Study on the stereoregularity of polyacrilonitrile produced by precipitation polymerization in supercritical CO₂*" *Polym.* **34**, 7, 534-538, 2002.
27. Saraf, M. K.; Gerard, S.; Wojoinski, L. M.; Charpentier, P. A.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. "Continuous precipitation polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: Formation of polymers with bimodal molecular weight distributions" *Macromolecules*, **35**, 21, 1976-7985, 2002.

28. Shi, Ch.; DeSimone, J. M.; Kiserow, D. J.; Roberts, G. W. "Reaction Kinetics of The Solid State Polymerization of Poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical carbon dioxide" *Macromolecules*, **34**, 7744-7750, 2001.
29. Gross, S. M.; Roberts, G. W.; Kiserow, D. J.; DeSimone, J. M. "Crystallization and Solid State Polymerization of Poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical CO₂" *Macromolecules*, **33**, 40-45, 2000.
30. Forster, D. J.; Heuts, P. A.; Lucien, F. P.; Davis, T. P. "Catalytic Chain Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide: Evidence for a Diffusion Controlled Transfer Process" *Macromolecules*, **32**, 5514-5518, 1999.
31. Cooper, A. I. "Recent Developments in Materials Synthesis and Processing using Supercritical CO₂" *Advanced Materials*, **13**, 1111-1114, 2001.
32. Cooper, A. I. "Polymer Synthesis and Processing using Supercritical CO₂" *J. Material Chem.*, **10**, 2, 2000.
33. Beuermann, S.; Buback, M. "Rate Coefficients of Free Radical Polymerizations deduced from Pulsed Laser Experiments" *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 191-254, 2002.
34. Behles, J. A.; DeSimone, J. M. "Developments in CO₂ research" *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 8, 1281-1285, 2001.
35. Young, J. L.; DeSimone, J. M. "Frontier in green chemistry utilizing carbon dioxide for polymer synthesis and applications" *Pure and Applied Chemistry*, **72**, 7, 1357-1363, 2000.
36. Hay, J. N.; Khan, A. J. "Review Environmentally Friendly Coatings using Carbon Dioxide as the carrier medium" *J. Mat. Sc.* **37**, 22, 4841-4850, 2002.
37. Royer, J. R.; Gay, Y. J.; DeSimone, J. M.; Khan, S. A. "High Pressure Rheology of Polystyrene Melts Plasticized with CO₂: Experimental Measurement and Predictive Scaling Relationships" *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.* **38**, 23, 2000.
38. Royer, J. R.; DeSimone, J. M.; Khan, S. A. "High Pressure Rheology and Viscoelastic Scaling Predictions of Polymer Melts Containing liquid and supercritical carbon Dioxide" *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Phys.* **39**, 23, 3055-3066, 2001.
39. Royer, J. R.; Gay, Y. J.; Adam, M.; DeSimone, J. M.; Kahn, S. A. "Polymer Melt Rheology with High Pressure CO₂ using a novel Magnetically Levitated Sphere Rheometer" *Polymer*, **43**, 2375-2383, 2002.
40. Dorscht, B. M.; Tzoganakis, C. "Reactive Extrusion of polypropylene with supercritical carbon dioxide Free radical grafting of maleic anhydride" *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 7, 2003.
41. Han, X. M.; Koelling, K. W.; Tomasko, D. L.; Lee, L. J. "Continuous microcellular polystyrene foam extrusion with supercritical CO₂" *Polym Eng. Sc.* **42**, 11, 2002.
42. Areerat, S.; Nagata T.; Ohshima, M. "Measurement and Prediction of LDPE/CO₂ solution viscosity" *Polym. Eng. Sci.* **42**, 11, 2234-2245, 2002.
43. Henon, F. E.; Camaiti, M.; Burke, A. L. C.; Carbonell, R. G.; DeSimone, J. M. "Supercritical CO₂ as a solvent for Polymeric Stone Protective Materials" *J. Supercritical Fluids*, **15**, 2, 1999.

44. Cooper, A. I.; Hems, W. P.; Holmes, A. B. "Synthesis of cross-linked polymer microspheres in supercritical carbon dioxide" *Macromol Rapid Commun.* **19**,353-357, 1998
45. Ma, L.; Zhang, L.; Yang, J. C.; Xie, J. «Improvement in the water-absorbing properties of superabsorbent polymers in supercritical CO₂» *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 9, 2002.
46. Kemmere, M.; Cleven, M.; van Schilt, M.; Keurentjes, J. "Process design for the removal of residual monomer from latex products using supercritical carbon dioxide" *Chem. Eng. Sci.* **57**, 18, 3929-3937, 2002.
47. Beuermann, S.; Buback, M.; Isemer, C.; Lacik, I.; Wahl, A. *Macromolecules*, **35**, 3866-3869, 2000.
48. Ullmans Encyclopedia, Vol. 28, Polymerization Process. Sexta Edición, Editorial Wiley-VCM, 1992.
49. Odian G. Principles of Polymerization. Wiley-Inter science Publication. Edición.
50. Tobita, H Ph. D Tesis Departamento de Ingeniería Química, McMaster University, Notario, Canadá, 1990.
51. Tobita, H.; Hamielec A. E., A "A kinetic model for network formation in free radical polymerization" *Macromolecules*, **22**, 3098-3105, 1989.
52. Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E. "Autoacceleration effect in free radical Polymerization a comparasion of the CCS and MH models" *Polym Reaction Eng.* **2** (1&2), 17-85, 1994.
53. Cooper, A. I.; Hems, W. P.; Holmes, A. B. "Synthesis of cross-linked polymer microspheres in supercritical carbon dioxide" *Macromol Rapid Commun.* **19**,353-357, 1998
54. Hindmarsh, A. C. "LSODE and LSODI two new initial value ordinary differential equation solvers" *ACM-SIGNUM Newsletter*, **15**, 4, 10-11, 1980.
55. Powell, M.J.D. "A Hybrid Method for Nonlinear Equations", In *Numerical Method for non-linear algebraic equations*, P. Rabinowitz, Ed., Gordon and Breach, Londres, 1970
56. Tesis de Licenciatura, Quintero Ortega Irais Amaranta, Facultad de Química, UNAM 2001
57. Guan, Z.; Combes, J. R.; Menciloglu, Y. Z.; DeSimone, J. M. "Homogeneous free radical polymerizations in supercritical carbon dioxide. Thermal decomposition of 2,2'-Azobis(isobutyronitrile)" *Macromolecules* **26**, 2663-2669, 1993
58. Beuermann, S. "Polymer Reaction Engineering IV". Engineering Foundation Conference March 19-24, 2000. Palm Coast, Fl.

A_1	Factor de eficiencia que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los radicales en la fase 1
A_2	Factor de eficiencia que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los radicales en la fase 2
B	Parámetro para la dependencia del volumen libre con el tiempo de relajación
cm_1	Concentración de monómero en la fase 1
cm_2	Concentración de monómero en la fase 2
cm_0	Concentración inicial de monómero
$Cp_{1,j}$	Relación de $k_{p,j}$ y $k_{p,j}$
$Cp_{1,j}$	Relación de $k_{tp,j}$ y $k_{p,j}$
crd	Factor proporcional para la constante de terminación controlada por difusión reactiva
D	Factor de efectividad que toma en cuenta la extensión del volumen libre y la separación de los segmentos de moléculas
f	Eficiencia del iniciador
f_1	Fracción mol de monómero 1 alimentada
f_2	Fracción mol de monómero 2 alimentada
F_1	Fracción mol de monómero 1 a cualquier tiempo
F_2	Fracción mol de monómero 2 a cualquier tiempo
f_{20}	Fracción mol inicial de monómero divinílico
$F_{2,j}$	Fracción acumulada de monómero divinílico
Gm_0	Gramos de monómero en la fase 1
Gm_1	Gramos iniciales de monómero
Gm_2	Gramos de monómero en la fase 2
I	Iniciador
K	Constante de solubilidad
kcp	Constante de ciclamiento primario
kcs	Constante de ciclamiento secundario
$k_{t,j}$	Constante de Transferencia a moléculas pequeñas
$k_{tm,j}$	Constante de Transferencia al monómero
$k_{tp,j}$	Constante de transferencia al polímero
$k_{p,j}$	Constante de propagación
$k_{p,j}$	Constante de propagación a través de dobles enlaces colgantes.
$k_{pu,1}$	Constante cinética efectiva de propagación para la fase 1
$k_{pu,2}$	Constante cinética efectiva de propagación para la fase 1
$k_{tc,1}$	Constante de terminación por combinación
$k_{tcny,1}$	Constante cinética de terminación por combinación efectiva, promedio en número para la fase 1
$k_{tcny,2}$	Constante cinética de terminación por combinación efectiva, promedio en número para la fase 2
$k_{tcwy,1}$	Constante cinética de terminación por combinación efectiva, promedio en peso para la fase 1
$k_{tcwy,2}$	Constante cinética de terminación por combinación efectiva, promedio en peso para la fase 2

$k_{tcrd,1}$	Constante cinética de terminación controlada por difusión reactiva para la fase 1
$k_{tcrd,2}$	Constante cinética de terminación controlada por difusión reactiva para la fase 2
$k_{td,i}$	Constante de terminación por desproporción
$k_{z,i}$	Constante de inhibición
M	Monómero
M_1	Monómero del tipo 1
M_2	Monómero del tipo 2
M_1^*	Radicales del tipo 1
M_2^*	Radicales del tipo 2
PDI	Índice de polidispersidad
$P_{m,n,j}$	Polímero con m unidades de monómero 1, n unidades de monómero 2, en la fase j
$P_n^{sol}(x)$	Longitud de cadena promedio en número en la fracción sol
$P_{np}^{sol}(x)$	Longitud de cadena promedio en número para una molécula de polímero primaria en la fracción sol
P_r^*	Radicales poliméricos de longitud r
P_r	Polímero de longitud r
$P_w^{sol}(x)$	Longitud de cadena promedio en peso en la fracción sol
$P_{wp}^{sol}(x)$	Longitud de cadena promedio en número para una molécula de polímero primaria en la fracción sol
$q_{i,j}$	Momento iesimo para polímero muerto en la fase j normalizado
$Q_{i,j}$	Momento iesimo para polímero muerto en la fase j
R	Constante universal de los gases, $R=1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r1	Coefficiente de reactividad
r2	Coefficiente de reactividad
Rfm	Rapidez de transferencia de cadena al monómero
Rfp	Rapidez de transferencia de cadena al polímero
Rft	Rapidez de transferencia de cadena a moléculas pequeñas
R_{in}^*	Radicales de iniciador
$R_{m,n,i,j}$	Radical con m unidades del tipo 1, n unidades del tipo 2, con centro activo del tipo i, en la fase j
Rp	Rapidez de propagación
R_r^*	Radicales activos de longitud r
Rtc	Rapidez de terminación por combinación
Rtd	Rapidez de terminación por desproporción
Rz	Rapidez de inhibición
[T]	Radicales de transferencia
Tgi	Temperatura de transición vítrea de la especie i
V	Volumen total
V_{f1}	Volumen libre para la fase 1
V_{f2}	Volumen libre para la fase 2
V_{fcr2}	Volumen libre crítico para efecto vítreo

V_i	Volumen de la especie i
$W(r)$	Distribución instantánea en peso de la longitud de cadena
$W_g(x)$	Fracción gel
$W_s(x)$	Fracción sol
x	Conversión total
x_1	Conversión en la fase 1
x_2	Conversión en la fase 2
X	molécula pequeña
x_c	Conversión crítica
x_s	conversión a la cual se alcanza la solubilidad límite del polímero
Y_i, f	Momento i ésimo para polímero vivo en la fase f
Z	Inhibidor

Letras griegas

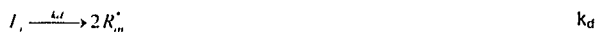
α_i	Coefficiente de expansión para la especie i
β_i	Relación de rapidez de terminación por combinación y rapidez de propagación
ΔV^*	Volumen de activación
ϕ_i	Fracción de radicales del tipo i
φ_i	Fracción volumétrica
λ_{i1}	Momento i para polímero vivo
μ_i	Momento i para polímero muerto
ρ_{CO_2}	Densidad del dióxido de carbono
$\rho_{a,i}$	Densidad de entrecruzamiento
$\rho_{cp,i}$	Densidad de ciclamiento primario
τ_i	Relación de rapidez de transferencia de cadena e inhibición con respecto a la rapidez de propagación

Derivación de las Constantes Pseudocinéticas⁵⁰.

Considerando una copolimerización binaria, cuyas reacciones elementales se enlistan en la Tabla A.1.

Tabla A.1 Reacciones Elementales de una Copolimerización por Radicales Libres.

Iniciación



Propagación



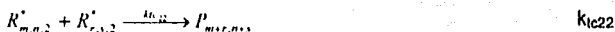
Transferencia a Moléculas Pequeñas



Terminación por Desproporción



Terminación por Combinación.



Transferencia al Monómero



La ecuación de balance para radicales poliméricos con longitud r , $R_{r,\cdot}^*$, está dada por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([R_{r,\cdot}^*])}{dt} = & ((k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2])[R_{r-1,\cdot}^*]) + (k_{21}[M_1] + k_{22}[M_2])[R_{r+1,\cdot}^*]) \\ & - ((k_{11}[M_1] + k_{12}[M_2])[R_{r,\cdot}^*] + (k_{21}[M_1] + k_{22}[M_2])[R_{r,\cdot}^*]) \\ & - ((k_{r11}[M_1] + k_{r12}[M_2])[R_{r,\cdot}^*] + (k_{r21}[M_1] + k_{r22}[M_2])[R_{r,\cdot}^*]) \quad (A.1) \\ & - (k_{r1}[R_{r,\cdot}^*] + k_{r2}[R_{r,\cdot}^*])[T] \\ & - \left((k_{n11} + k_{n12})[R_1^*][R_{r,\cdot}^*] + (k_{n22} + k_{n21})[R_2^*][R_{r,\cdot}^*] \right) \\ & + (k_{n12} + k_{n11})[R_1^*][R_{r,\cdot}^*] + [R_2^*][R_{r,\cdot}^*] \end{aligned}$$

Donde $[R_{r,\cdot}^*]$ es la concentración de radicales poliméricos con longitud de cadena r , cuyo centro activo es de tipo 1.

$$[R_{r,\cdot}^*] = [R_{r,1}^*] + [R_{r,2}^*] \quad (A.2)$$

$$[R_1^*] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_{r,1}^*] \quad (A.3)$$

$$[R_2^*] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_{r,2}^*] \quad (A.4)$$

Aplicando las siguientes fracciones mol a la ecuación (A.1)

$$\phi_{r,1}^* = \begin{bmatrix} R_{r,1}^* \\ R_{r,*}^* \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$\phi_{r,2}^* = \begin{bmatrix} R_{r,2}^* \\ R_{r,*}^* \end{bmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$\phi_i^* = \left([R_i^*] + [R_{i,*}^*] \right) = [R_i^*] \quad (\text{A.7})$$

$$\phi_2^* = \begin{bmatrix} R_2^* \\ R^* \end{bmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$f_1 = \left([M_1] + [M_2] \right) = [M_1] \quad (\text{A.9})$$

$$f_2 = \begin{bmatrix} M_2 \\ M \end{bmatrix} \quad (\text{A.10})$$

se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([R_{r,*}^*])}{dt} = & ((k_{11}f_1 + k_{12}f_2)\phi_{r,1,1}^* + (k_{21}f_1 + k_{22}f_2)\phi_{r,1,2}^*) [M] [R_{r-1,*}^*] \\ & - ((k_{11}f_1 + k_{12}f_2)\phi_{r,1}^* + (k_{21}f_1 + k_{22}f_2)\phi_{r,2}^*) [M] [R_{r,*}^*] \\ & - ((k_{r11}f_1 + k_{r12}f_2)\phi_{r,*}^* + (k_{r21}f_1 + k_{r22}f_2)\phi_{r,*}^*) [M] [R_{r,*}^*] \\ & - (k_{r1}\phi_{r,1}^* + k_{r2}\phi_{r,2}^*) [V] [R_{r,*}^*] \\ & - \left((k_{r11}\phi_1^*\phi_{r,1}^* + k_{r12}(\phi_1^*\phi_{r,2}^* + \phi_2^*\phi_{r,1}^*)) + k_{r22}\phi_2^*\phi_{r,2}^* \right. \\ & \left. + k_{r11}\phi_1^*\phi_{r,1}^* + k_{r12}(\phi_1^*\phi_{r,2}^* + \phi_2^*\phi_{r,1}^*) + k_{r22}\phi_2^*\phi_{r,2}^* \right) [R^*] [R_{r,*}^*] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Si la fracción mol de cada tipo de radical es independiente de la longitud de la cadena, se tiene que:

$$\phi_1^* = \phi_{1,1}^* = \phi_{2,1}^* = \phi_{3,1}^* = \dots = \phi_{r,1}^* \quad (\text{A.12})$$

$$\phi_2^* = \phi_{1,2}^* = \phi_{2,2}^* = \phi_{3,2}^* = \dots = \phi_{r,2}^* \quad (\text{A.13})$$

La ecuación (A.11) se reduce a:

$$\frac{d[R_{i,\cdot}^*]}{dt} = k_p[M][R_{i-1,\cdot}^*] - k_p[M][R_{i,\cdot}^*] - k_{tm}[M][R_{i,\cdot}^*] - k_{tr}[T][R_{i,\cdot}^*] - (k_{td} + k_{tc})[R_{i,\cdot}^*] \quad (\text{A.14})$$

Donde las definiciones para k_p , k_{tm} , k_{tr} , k_{td} y k_{tc} están dadas en el texto en la sección correspondiente a las constantes pseudo-cinéticas.

Aplicando el mismo procedimiento, se encuentra que las ecuaciones derivadas son las mismas que para una homopolimerización, y por lo tanto, las ecuaciones para la distribución de longitud de cadena, así como para la conversión general son las mismas que para la homopolimerización. La condición necesaria para aplicar el método de las constantes pseudo-cinéticas es que la fracción mol de cada tipo de radical sea independiente de la longitud de cadena.