

00579
9
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS DE
ESTIRENO Y ALFAMETILESTIRENO "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

(INGENIERIA DE PROCESOS)

PRESENTA :

FLAVIO SALVADOR VAZQUEZ MORENO

MEXICO , D.F.

1990

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

SUMARIO

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COPOLIMEROS DE ESTIRENO Y ALFA-METILESTIRENO

OBJETIVOS

INTRODUCCION.	.3
1. TECNICAS EXPERIMENTALES .	.7
1.1 Componentes de la polimerizacion en emulsion.	.7
1.2 Reactor por lotes.	.9
1.3 Técnicas de caracterización de polímeros.	.10
2. COPOLIMERIZACION EN EMULSION CON EFECTO ANTEPENULTIMO. .16	
2.1 Generalidades.	.17
2.2 Homopolimerización en emulsión.	.19
2.3 Copolimerización en emulsión.	.26
2.4 El efecto antepenúltimo (E A P).	.30
2.5 Copolimerización en emulsión con EAP .	.37
3. MODELAMIENTO DE LA COPOLIMERIZACION EN EMULSION CON EFECTO ANTEPENULTIMO .	.40
3.1 Simulación de la homopolimerización en emulsión. .40	
3.2 Simulación de la copolimerización en emulsión con efecto antepenúltimo (caso : S / α MS) .	.42
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	.48
4.1 Experimentación en reactor por lotes.	.48

SUMARIO (continuación)

4.2 Caracterización de los copolímeros mediante espectroscopía de IR y RMN .	.49
4.3 Efecto del tipo de iniciación . (Térmica y rédox) .	.51
4.4 Efecto de la composición de la alimentación.	.52
4.5 Efecto de la Temperatura.	.61
4.6 Efecto de la proporción de emulsificante .	.62
4.7 Cuantificación del efecto antepenúltimo.	.63
5. CONCLUSIONES .	.66
APENDICE A : Ecuaciones para la predicción de la Temperatura de transición vítrea de copolímeros (Tg) .	.69
A.1 . Ecuación de Fox .	
A.2 . Ecuación de Johnston .	
A.3 . Ecuación de Barton .	
APENDICE B : Programas de simulación (listados) .	.72
BIBLIOGRAFIA	.78

OBJETIVOS

- Sintetizar copolímeros con una proporción considerable de α -Metilestireno .

- Desarrollar un programa para el modelamiento de la copolimerización en emulsión con efecto antepenúltimo capaz de predecir la evolución a través del tiempo de parámetros como conversión , composición del copolímero , temperatura de transición vítrea y pesos moleculares .

- Evaluar la capacidad predictiva del modelamiento mediante el contraste con valores experimentales obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización de polímeros .

- Estimar la influencia del efecto antepenúltimo en la velocidad de reacción .

INTRODUCCION

El α -metilestireno es obtenido principalmente como un subproducto de limitado valor comercial en los procesos de reacción de cumeno a fenol . Sin embargo , este monómero es capaz de formar polímeros con una elevada temperatura de transición vítrea y con una notable resistencia térmica ; para el homopolímero se tiene una T_g de 176°C . Estos productos podrían tener una gran aplicabilidad en múltiples campos , principalmente en el automotriz y en el instrumental . Desafortunadamente , la presencia de graves problemas en la reacción por radicales libres ha desalentado la síntesis de estos materiales con un gran número de posibles aplicaciones . El primero de estos es la extraordinariamente baja reactividad del α -metilestireno . El otro es el problema de la reversibilidad de reacción . La temperatura techo marca el límite entre la reversibilidad y la irreversibilidad para las polimerizaciones por radicales libres aunque , para la mayoría de los sistemas de polimerización , es una temperatura muy alejada del intervalo común de reacción (p. ej., para el estireno $T_c = 370^\circ\text{C}$) . Esto no ocurre en el caso del α -metilestireno pues su T_c es muy baja , de tan solo 61°C , por lo que no es conveniente hacerlo reaccionar a temperaturas superiores a esta . Otra dificultad de tipo reversible que se da incluso a temperaturas inferiores a la T_c es el efecto antepenúltimo , fenómeno que ocurre al formarse secuencias terminales en la cadena de tres o más unidades α -metilestireno .

Su principal consecuencia es la imposibilidad de sintetizar mediante radicales libres el homopolímero , lo que hace necesaria la copolimerización con algún otro monómero .

Para este estudio se ha escogido como proceso de reacción la polimerización en emulsión debido a las ventajas que ofrece en cuanto a baja viscosidad y desprendimiento de calor de la mezcla reaccionante . Se ha seleccionado como comonómero al estireno considerando su semejanza respecto al α -metilestireno en cuanto a caracter polar , solubilidad , capacidad de hinchamiento del polímero , etc . De este modo , será más fácil desarrollar un modelo de reacción para monómeros que difieren principalmente en reactividad y no en otras características más difíciles de cuantificar .

En el capítulo primero de este trabajo se presentan los componentes de la polimerización en emulsión , las características de los reactivos y del equipo de reacción , así como las diversas técnicas empleadas en la caracterización de los productos.

En el segundo capítulo se efectúa el planteamiento teórico de la copolimerización en emulsión con efecto antepenúltimo en dos etapas . Dentro de la primera se presenta el modelamiento de la polimerización en emulsión desarrollado por Nomura , debido a que este tipo de planteamiento de gran sencillez y enorme claridad teórica ha demostrado ser uno de los más precisos en la predicción de valores de conversión , composición y pesos

moleculares en función del tiempo . Al modelamiento de Nomura se le han efectuado algunas simplificaciones que agilizan el tiempo de cálculo y se le ha añadido la teoría de Hamielec para estimación del efecto vitreo .

La segunda parte analiza el efecto antepenúltimo para copolimerizaciones en masa , según el modelo propuesto por Lowry y O'Driscoll . Se presentan los parámetros que permiten describir este fenómeno.

Estas dos partes son conjuntadas en una tercera : se implantan modificaciones en el modelamiento de la copolimerización en emulsión para poder incluir la influencia del efecto antepenúltimo .

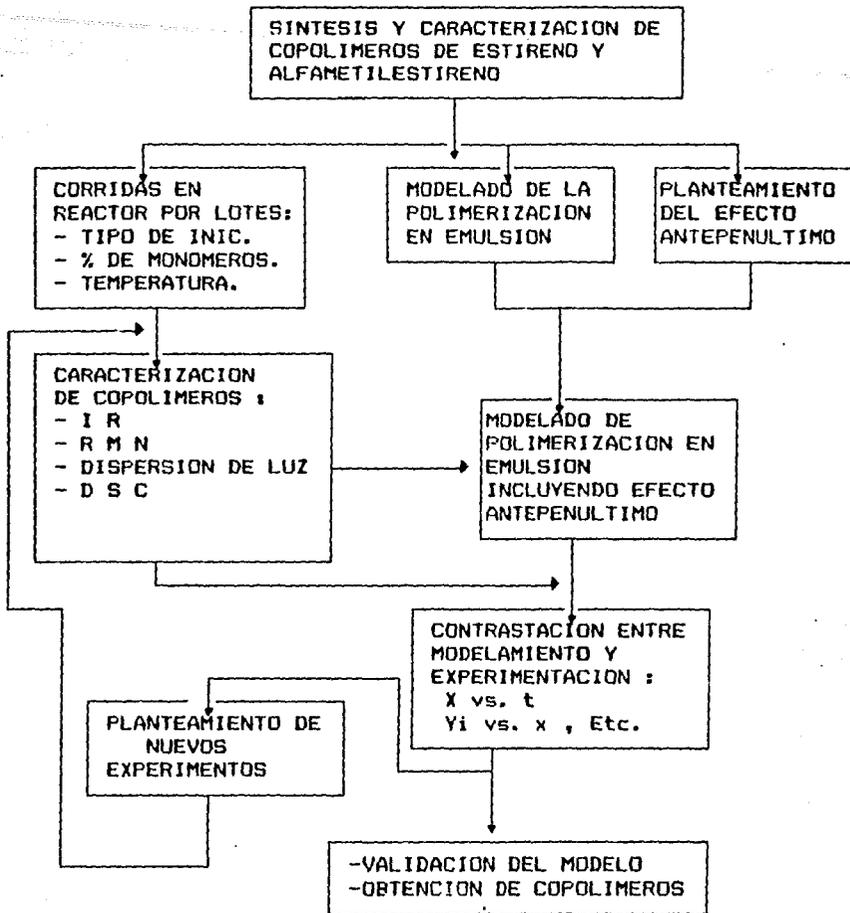
Dentro del tercer capítulo se muestran los elementos esenciales de la implantación del modelamiento tanto de la homopolimerización en emulsión como de la copolimerización en emulsión con EAP . Además se presentan los principales valores utilizados en la simulación de las reacciones .

El capítulo cuarto muestra diversas reacciones de copolimerización en emulsión efectuadas en un reactor por lotes y con las que se ha estudiado el efecto de la variación de parámetros experimentales como tipo de iniciación , composición de la alimentación y temperatura . Esta experimentación ha permitido , mediante el modelamiento , estimar el valor de la constante de homopolimerización del α -metilestireno . El valor predictivo del modelo ha sido contrastado con variables como

conversión en función del tiempo , evolución de la composición del copolímero y pesos moleculares.

Además , la simulación ha sido utilizada para establecer en que proporción las bajas velocidades de reacción del sistema se deben a la baja reactividad del α -metilestireno y al efecto antepenúltimo ; se han buscado los rangos de composición de la alimentación y de temperatura en que estos fenómenos predominan así como la forma en la que afectan las velocidades de conversión .

A continuación podrá observarse un diagrama en el que se resume el desarrollo del presente trabajo .



1. Esquema de trabajo . Síntesis y caracterización de copolímeros de Estireno (S) y α -Metilestireno (*AMS*) .

Capítulo 1. Técnicas Experimentales .

1.1 Componentes de la polimerización en emulsión .	.7
1.1.1 Monómeros .	
1.1.2 Emulsificante .	
1.1.3 Iniciadores .	
1.2 Reactor por lotes .	.9
1.3 Técnicas de caracterización de polímeros .	.10
1.3.1 . Purificación de polímeros .	
1.3.2 . Análisis gravimétrico .	
1.3.3 . Espectrografía de infrarrojo (I R) .	
1.3.4 . Espectrografía de resonancia magnética nuclear (R M N) .	
1.3.5 . Dispersión de luz (D L) .	
1.3.5.1 Determinación del diámetro de partícula .	
1.3.5.2 Determinación del peso molecular (Mw) .	
1.3.6 . Calorimetría diferencial de barrido (D S C) .	

1. COMPONENTES DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION .

1.1 Monómeros .

El estireno (PEMEX , 99 % de pureza) y el α -metilestireno (D O W , 98 % de pureza) empleados fueron purificados por destilación al vacío y conservados en un frasco ambar bajo refrigeración poco tiempo antes de su utilización . La siguiente tabla muestra algunas constantes de

estos monómeros .

Tabla 1.1 Constantes características del sistema estireno α -metilestireno .(1), (7) .

	Estireno (S)	α -Metilestireno (aMS)
Fórmula	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Masa		
molecular (g/mol)	104.14	118.18 (1) , (7)
Densidad		
del monómero	0.903	0.9106
a 20 °C .		
Punto de ebullición (°C)	145.20	165.00
Punto de fusión (°C).	-50.60	-23.20
Solubilidad		
en el agua a 25 °C .	0.036	.0565
Razones de reactividad.	1.3	0.3 (14)
Densidad del polímero a 20°C.	1.05	1.08
Transición vítrea (°C).	101	176 (15)
Temperatura techo (°C).	310	61 (13)

1.1.2. Emulsificante .

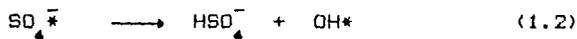
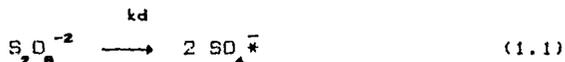
Se ha utilizado como agente tensoactivo de tipo aniónico el dodecil sulfato de sodio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-OSO}_3\text{-Na}$, Sigma Chem. Co. , grado comercial). La concentración micelar crítica

del DSS es de 2.25 g/l a 25 °C (8) .

1.1.3. Iniciadores .

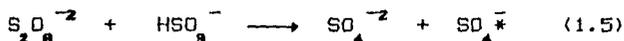
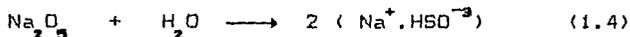
Para el caso de iniciación térmica se ha utilizado el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$ (PSP) , productos químicos Monterrey , reactivo analítico) .

Las reacciones de disociación propuestas para el PSP son :



Para la iniciación rédox se utilizó el par persulfato de potasio / metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$ (MBS) , productos químicos Monterrey , reactivo analítico) .

El PSP es activado por la recombinación del MBS :



La producción de radicales de un par rédox es superior a la de un simple iniciador térmico (a las mismas condiciones de concentración y temperatura) lo que permite eliminar el periodo de inhibición aun a bajas temperaturas (13) .

1.2 REACTOR POR LOTES .

Las polimerizaciones por lotes han sido llevadas a cabo en

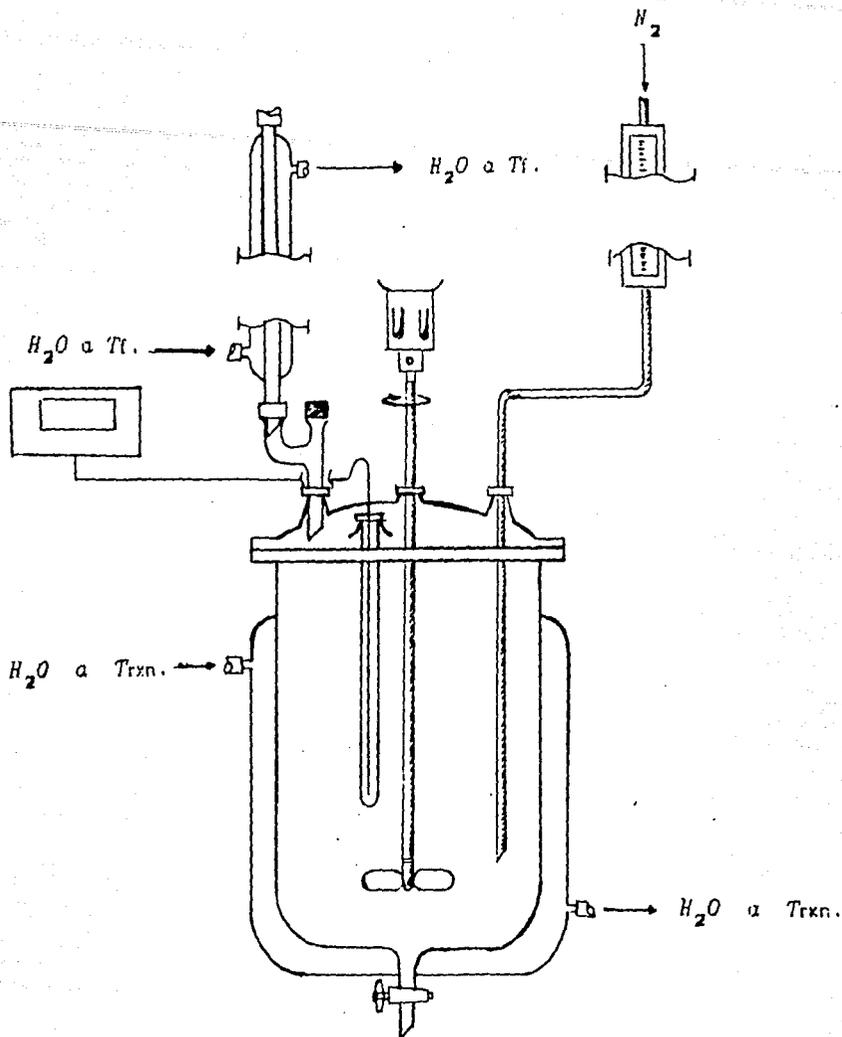


Fig.1.2.1 Esquema general del sistema de reacción .

un reactor de vidrio de un litro de capacidad , provisto de una chaqueta de calentamiento , mamparas y condensador de reflujo . La boquilla del refrigerante se encuentra en una de las entradas del reactor , buscándose la condensación del monómero evaporado . Otra boquilla permite la entrada de nitrógeno que es burbujeado en la parte inferior del látex . La temperatura es medida utilizando un termopar puesto en contacto térmico a través de un termopozo . Las muestras se toman mediante la llave en el fondo del reactor .

La temperatura en la chaqueta es mantenida constante mediante un baño de agua caliente equipado con un termostato (GCA Precision Scientific Portatemp) con flujo de recirculación de 2.8 l/min (fig. 1.2.1) .

1.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION DE POLIMEROS .

1.3.1 Purificación de Polímeros .

Los polímeros en su forma másica son obtenidos por precipitación con metanol , disueltos en cloroformo , reprecipitados con metanol y secados en una estufa a 60 °C durante al menos 24 h . Estos productos que representan diferentes etapas de la reacción son almacenados para posteriores análisis .

1.3.2 Análisis gravimétrico .

Parte de la muestra de látex es colocada en pequeñas charolas de aluminio , pesada y colocada en una estufa a 85 °C

por un mínimo de 24 h para finalmente poder pesar la cantidad de polímero seco . Las diferencias de peso y la proporción de sólidos en el látex permiten determinar la conversión .

1.3.3 Espectrografía de infrarrojo .

Las energías de vibración y rotación de los enlaces en una molécula pueden ser cuantificadas y servir para caracterizar a los compuestos mediante espectros en los que se registran las variaciones de energía (transmitancia) debidas a la absorción en función de la longitud de onda ó de la frecuencia ; a cada compuesto corresponderá un espectro de infrarrojo .

En este trabajo , los espectros de IR serán utilizados para identificar los productos de polimerización .(Figs. 1.2 y 1.3) .

1.3.4 Espectrografía de resonancia magnética nuclear de proton (R M N ¹H) .

La RMN ¹H ha sido utilizada tanto en la identificación de productos como en la determinación de composiciones de los copolímeros . Los espectros fueron obtenidos en un aparato Varian modelo EM 390 con 90 Hz de frecuencia y con cloroformo deuterado como disolvente .

La figura 1.4 muestra las señales típicas de un copolímero S-αMS . El contenido de S se determina mediante :

$$Y_1 = \frac{[(B + C) - 2 A / 3]}{[(B + C) + A / 3]} \quad (1.6)$$

En la que A representa el area de la señal correspondiente a

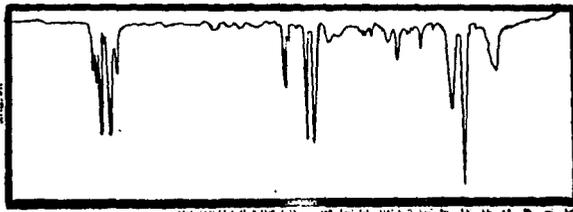


Fig. 1.3.1 Espectro de IR de Poliestireno .

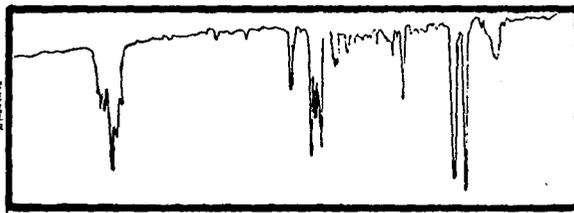
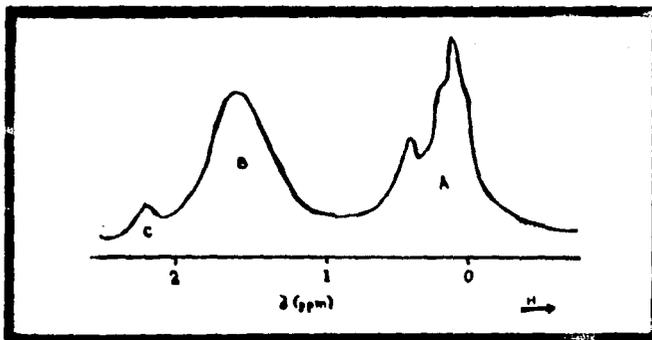


Fig. 1.3.2 Espectro de IR de poli(α -Metilestireno) .

Fig. 1.3.3 Espectro de RMN de un copolímero S aMS (14).



los hidrógenos de $-CH_3$ en la cadena . B representa la concentración de hidrógenos $-CH_2-$ y C la de los hidrógenos α (14) .

1.3.5 Dispersión de luz .

En las mediciones de diámetro de partícula y de peso molecular se utilizó un aparato Coulter modelo N4 y con un ángulo de dispersión del rayo laser de 90° .

1.3.5.1. Determinación del diámetro de partícula .

El movimiento browniano es causado por la agitación térmica de partículas en solución (ó emulsión) y por las colisiones aleatorias de las moléculas del solvente contra estas . Todo ello resulta en un movimiento vibratorio que ocasiona que las partículas suspendidas se difundan a través de la solución . Las fluctuaciones en el tiempo del rayo laser dispersado permiten al aparato estimar el valor del coeficiente de difusión de las partículas y que lo relacione con el diámetro esférico d_p a través de la ecuación de Einstein :

$$D = \frac{k T}{3 \pi \eta d_p} \quad (1.7)$$

k : constante de Boltzman

T : temperatura absoluta.

η : viscosidad .

El cálculo del número de partículas N_p puede efectuarse utilizando diámetros hinchados , es decir , a partir de mediciones de muestras extraídas directamente del látex y en las que las partículas de polímero se encuentran hinchadas de

monómero . Para ello puede utilizarse la siguiente expresión en la que se ha asumido la aditividad de volúmenes (11) .

$$N_p = (6 [M]_0 / \pi) [1/d_{pl} + (m/p)/d_m] (x/d_{hp}^3) \quad (1.8)$$

$[M]_0$: razón inicial monómero / agua .

d_m , d_{pl} : densidades de monómero y polímero .

m/p : razón monómero / polímero en el hinchamiento .

x : conversión .

d_{hp} : diámetro hinchado de partícula .

Para conversiones elevadas ($x > 95 \%$) el hinchamiento puede ser despreciado ($m/p \cong 0$) y ...

$$N_p \cong (6 [M]_0 / \pi d_{pl}) (x / d_{hp}^3) \quad (1.9.a)$$

Obteniéndose , cuando $x = 1$, la ecuación de Gardon (4).

El efectuar mediciones con diámetros hinchados es engorroso debido a que no siempre se dispone de la variación del hinchamiento con la conversión por lo que es preferible efectuar las determinaciones a partir de diámetros " secos " . Para ello se toma una gota del látex , se diluye dentro de un tubo de ensayo con agua desionizada y (a diferencia del método anterior) se introduce en la estufa a 60°C por un periodo de 12 h , asegurándose de este modo de que la mayor parte del monómero residual se evapore y abandone las partículas . Una vez que se ha hecho todo esto , la muestra a temperatura ambiente es introducida en una celda de policarbonato y llevada al aparato .

En este caso el hinchamiento puede ser aproximado a cero a cualquier conversión y se tiene :

$$N_p = (6 [M]_0 / \pi d \rho_l) (x / d p^3) \quad (1.9. b)$$

De no efectuarse la eliminación del monómero y emplearse la ecuación (1.9.a) a cualquier conversión , se observaría un falso incremento en el número de partículas .

1.3.5.2 Determinación del peso molecular promedio (Mw).

El coeficiente de difusividad para macromoléculas en solución puede ser relacionado con el peso molecular ponderal recurriendo a ...

$$D = \alpha M_w^{-\beta} \quad (1.10)$$

en la que los parámetros α y β se calculan con (19) :

$$\log \alpha \cong -7.1 + 6.5 (\beta - 1/2) - \log \eta_s \quad (1.11)$$

$$y \quad \beta = 1/3 (\alpha + 1) \quad (1.12)$$

η_s : viscosidad del solvente .

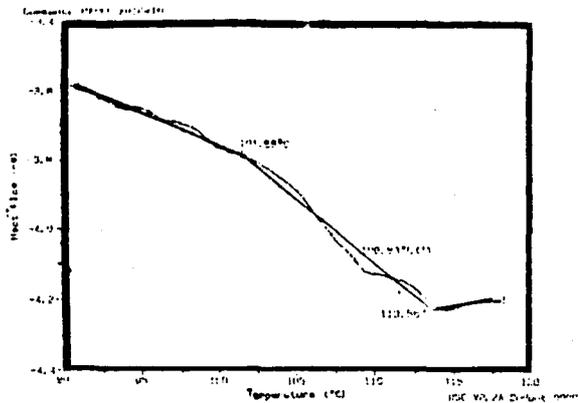
α : exponente de la ley de Mark-Houwink para viscosidad intrínseca .

Las determinaciones se efectuaron disolviendo algunos miligramos de muestra en cloroformo hasta alcanzar el rango de concentración marcado por el aparato . Se utilizaron celdas de cuarzo para dispersión de luz .

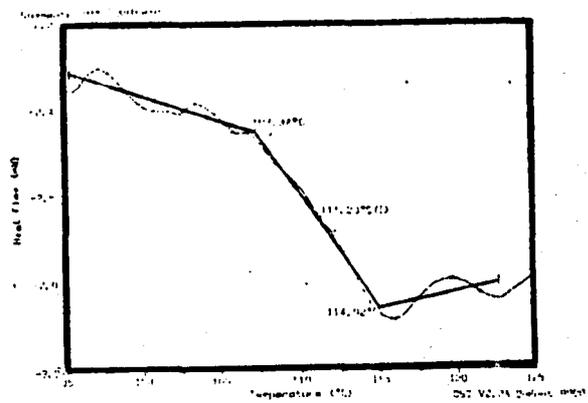
1.3.6 Calorimetría diferencial de exploración (DSC).

La temperatura de transición vítrea (Tg) ha sido determinada en un equipo Dupont 9700 , efectuando el calentamiento desde 40 °C hasta 150 °C y a una velocidad de 10 °C/min a panel abierto con flujo de N₂. Algunos termogramas pueden verse en la figura 1.3.4.

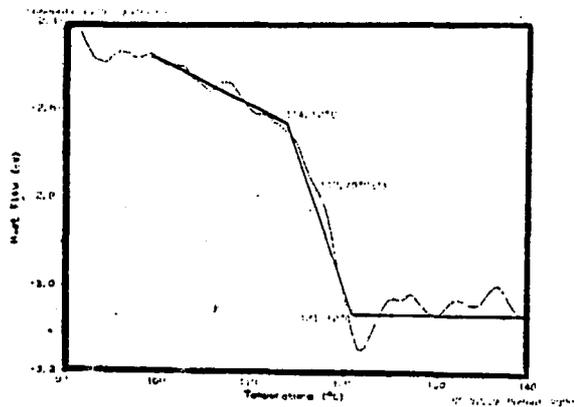
DSC



DSC



DSC



DSC

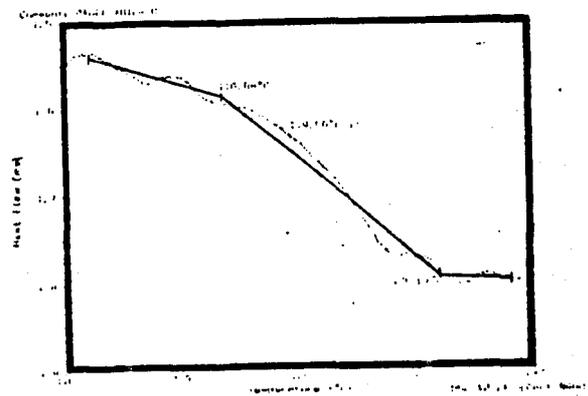


Fig. 1.3.4 Algunos termogramas de copolímeros S-AMS .

**Capítulo 2 . Copolimerización en emulsión con efecto
antepenúltimo .**

2.1 Generalidades .	.17
2.2 Homopolimerización en emulsión .	.19
2.2.1 Expresión de velocidades de reacción .	
2.2.2 Cálculo de la concentración de monómero en la partícula .	
2.2.3 Determinación del número de radicales promedio por partícula .	
2.2.4 Cálculo del número de partículas .	
2.2.5 Estimación de pesos moleculares promedio .	
2.2.5.1 Estimación de pesos moleculares promedio instantaneos .	
2.2.5.2 Estimación de pesos moleculares promedio acumulativos .	
2.2.6 Variaciones de k_p y k_t .	
2.3 Copolimerización en emulsión .	.26
2.3.1 Expresiones de velocidad de reacción .	
2.3.2 Cálculo de la concentración de monómeros en la partícula .	
2.3.3 Determinación del número de radicales promedio por partícula .	
2.3.4 Cálculo de la composición del copolímero .	

2.3.4.1	Cálculo de la composición instantánea .	
2.3.4.2	Cálculo de la composición acumulativa .	
2.3.5	Estimación de pesos moleculares promedio .	
2.3.5.1	Estimación de pesos moleculares promedio instantáneos .	
2.3.5.2	Estimación de pesos moleculares promedio acumulativos .	
2.3.6	Variaciones de k_p y k_t .	
2.4.	El efecto antepenúltimo (E A P) .	.30
2.4.1	Causas del efecto antepenúltimo .	
2.4.2	Ecuación de copolimerización con efecto antepenúltimo .	
2.5.	Copolimerización en emulsión con efecto antepenúltimo .	.37

2.1. GENERALIDADES .

La polimerización en emulsión consiste en la emulsificación de un monómero en un medio acuoso continuo para polimerizarlo utilizando un iniciador soluble en el agua ó en la fase orgánica y así obtener una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua .

A nivel microscópico , pueden observarse en un sistema con una concentración de emulsificante superior a la concentración micelar crítica y al inicio de la reacción :

- a) Gotas de monómero .

b) Micelas inactivas en las cuales no ha ocurrido la polimerización .

c) Partículas de polímero , micelas activas en las que transcurre la polimerización .

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la formación de las partículas de polímero . En el de la *Nucleación micelar* se considera la entrada de radicales (radicales primarios u oligómeros) desde la fase acuosa hasta las micelas . En cambio , el de la *Nucleación homogénea* supone la formación de radicales oligoméricos que precipitan sobre si mismos y que son estabilizados por el emulsificante , absorbiendo finalmente el monómero disuelto en el agua .

Durante el transcurso de la polimerización en emulsión se pueden distinguir un periodo de nucleación y dos periodos de crecimiento (intervalos I, II y III). La transición entre los intervalos II y III esta marcada por la desaparición de las gotas de monómero en la emulsión .

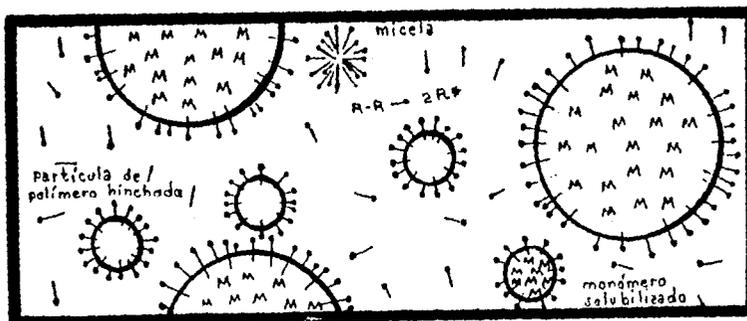


Fig. 2.1 Representación esquemática de la polimerización en emulsión .

2.2 HOMOPOLIMERIZACION EN EMULSION .

2.2.1 Expresión de velocidad de reacción .

Para la polimerización de un solo monómero en emulsión la velocidad de reacción está dada por :

$$r_p = [M]_0 \left(\frac{dx}{dt} \right) = k_p \bar{n} [M]_p N_p / N_A \quad (2.2.1)$$

k_p : constante de homopolimerización .

\bar{n} : número de radicales promedio por partícula .

N_p : número de partículas por cc de agua

N_A : número de Avogadro .

$[M]_0$: moles iniciales de monómero por cc de agua .

$[M]_p$: concentración de monómero en la partícula .

2.2.2 Cálculo de $[M]_p$ y m_p .

Durante la reacción el monómero se encontrará repartido en las gotas de la emulsión , en las partículas de polímero formado y disuelto en el agua . Esto se expresa en un balance de materia :

$$M W_m [M]_0 = m_g + m_p + m_a + M W_m [M]_0 x \quad (2.2.2)$$

$M W_m$: peso molecular del monómero .

m_g : masa de monómero en las gotas .

m_p : masa de monómero en las partículas .

Si consideramos como válida la suposición de aditividad de volúmenes (11) , la concentración del monómero en la partícula

será ...

$$[M]_p = (m_p/MW_m) / (m_p/d_m + MW_m [M]_0 x/d_p) \quad (2.2.3)$$

d_m , d_p : densidades de monómero y polímero .

El hinchamiento de polímero en el monómero puede ser obtenido por diversos métodos (gravimetría , dispersión de luz y ultracentrifugación) por lo que es preferible poner la masa del monómero en las partículas como una función de aquel :

$$m_p = \frac{([M]_p MW_m)}{(1 - [M]_p MW_m / d_m)} (MW_m [M]_0 x / d_p) \quad (2.2.4)$$

Si se considera que el monómero es poco soluble en agua ($m_a \approx 0$) se puede obtener la masa de las gotas sustituyendo (2.2.4) en (2.2.2) :

$$m_g = MW_m [M]_0 \left\{ 1 - x \left[1 + MW_m [M]_p/d_p \right] / \left[1 - MW_m [M]_p / d_m \right] \right\} \quad (2.2.5)$$

El final del intervalo II de la polimerización en emulsión es marcado por la desaparición de las gotas ($m_g = 0$) . La conversión en este punto obtenida de (2.2.5) es ...

$$x_{II} = \frac{[1 + MW_m [M]_p/d_m]}{[1 + MW_m [M]_p (1/d_m + 1/d_p)]} \quad (2.2.6) \quad (t = t_{II})$$

El cálculo de m_p durante el intervalo III se simplifica :

$$m_p = MW_m [M]_0 (1 - x) \quad (2.2.7)$$

($t > t_{II}$)

Sustituyendo en (2.2.3) ...

$$[M]_p = \frac{d_m (1-x)}{MW_m [1 + x (d_m/d_p - 1)]} \quad (2.2.8)$$

2.2.3 Determinación del número de radicales promedio por partícula .

Ugelstad (6) ha logrado expresar el número de radicales promedio por partícula como una función de parámetros adimensionales , lo que puede observarse en la siguiente figura .

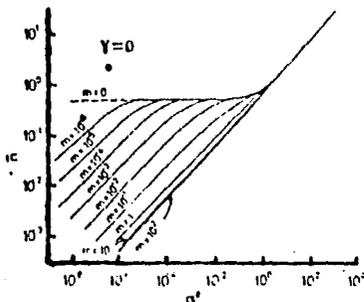


Fig. 2.2. \bar{n} en función de los parámetros α' y m .(11).

$$\alpha' = R_i v_p / k_t N_p$$

$$m = k_f v_p / k_t$$

$$Y = k_t v_p / k_a^2 N_p v_p$$

$$(2.2.9)$$

R_i : velocidad de formación de radicales .

k_t, k_{t_w} : constantes de terminación de los radicales en la partícula y en el agua .

k_a, k_f : coeficientes de adsorción y desorción de radicales desde la partícula .

v_p : volumen promedio de partícula .

$$v_p = (m_p/dm + M W_m [M]_0 x/d\rho_l) / N_p \quad (2.2.10)$$

El coeficiente de desorción está dado por :

$$k_f = 12 D_w \delta / m_p d_{hp} \quad (2.2.11)$$

D_w : difusividad de radicales en el agua .

δ : razón de las resistencias a la transferencia de

radicales .

m_p : masa de la partícula .

d_{hp} : diámetro promedio de partícula hinchada .

Nomura ha propuesto la siguiente correlación para calcular el número de radicales promedio por partícula :

$$\bar{n} = 1/2 [(\omega^2 + 2\omega)^{1/2} - 1/2 + (1/4 + \alpha'/2)^{1/2}]$$
$$\omega = \alpha' + \alpha' / m \quad (2.2.12)$$

Se ha observado que si $\omega > 10^6$ la correlación anterior presenta desviaciones (20) respecto a la solución dada por Ugelstad , por lo que debe utilizarse :

$$\bar{n} = (1/4 + \alpha'/2)^{1/2} \quad (2.2.12.a)$$

Si además (como en los casos del S y αMS) $\alpha' \ll 1/2$, obtenemos el valor correspondiente al caso II de Smith y Ewart .

$$\bar{n} \cong 0.5 \quad \omega > 10^6 , \quad \alpha' \ll 1/2$$

2.2.4 Cálculo del número de partículas .

Nomura (12) ha desarrollado una ecuación para la velocidad de nucleación de partículas tomando en cuenta el efecto de desorción de radicales .

$$d N_p / dt = S_m \rho_a / (S_m + \epsilon N_p) \quad (2.1.13)$$

ρ_a : velocidad total de entrada de radicales a las micelas y a las partículas .

S_m : concentración de emulsificante que aun no recubre partículas de polímero .

$$S_m = S_0 - k_u (M_w m [M]_o \times)^{2/3} N_p$$

S_0 : concentración inicial de emulsificante.

k_u : constante de la velocidad de cubrimiento.

ϵ : razón de eficiencia de captura de las micelas respecto a las partículas .

(para S , $\epsilon = 1.3 \times 10^5$) .

Se ha encontrado , sin embargo , para monómeros poco solubles en agua , que al finalizar el intervalo I de la polimerización en emulsión $S_m \cong 0$ y $dN_p/dt \cong 0$, por lo que es razonable suponer que en los intervalos II y III N_p es casi constante .

2.2.5 Estimación de pesos moleculares promedio .

2.2.5.1 Pesos moleculares promedio instantáneos .

Los pesos moleculares promedio instantáneos se puede calcular mediante las siguientes expresiones (3), (10) :

$$Mn_i = M_w m / (\tau + \beta/2)$$

$$Mw_i = M_w m (2\tau + 3\beta) / (\tau + \beta)^2 \quad (2.2.14)$$

Para la polimerización en emulsión se ha encontrado (20)

que :

$$\tau = (R_i / N_A) (1 - \lambda) / r_p + C_m$$

$$\beta = (R_i / N_A) (\lambda / r_p)$$

λ : fracción de terminación por acoplamiento.

C_m : constante de transferencia al monómero .

R_i : velocidad de descomposición del iniciador .

2.2.6.2. Pesos moleculares promedio acumulativos .

Son determinados mediante (10) :

$$M_n = \frac{x}{\int_0^x \frac{dx}{M_n}}$$

$$M_w = \frac{\int_0^x M_w dx}{x} \quad (2.2.15)$$

2.2.6 Constantes de polimerización y terminación durante los efectos gel y vítreo .

Las polimerizaciones por radicales libres se caracterizan por la presencia de fenómenos de autoaceleración y efecto vítreo . El primero consiste en lo siguiente : al transcurrir la reacción se va dando un mayor entrelazamiento entre las cadenas de polímero , lo que origina una disminución de la difusión translacional de la cadena respecto a la difusión segmental . Esto se traduce en un decremento de la velocidad de terminación de los radicales y en un gran incremento de la velocidad de propagación (13).

En cambio , el efecto vítreo es notoriamente observable en sistemas donde la reacción se desarrolla a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea del polímero . Para cada reacción caracterizada por una velocidad de descomposición de iniciador existe un grado de polimerización crítico X_c . Cuando las cadenas tienen un grado de polimerización $X_w < X_c$ son flexibles y permiten fácilmente tanto

la difusión del monómero a través de ellas como la aproximación de los radicales hacia el monómero . Sin embargo , al rebasarse el grado de polimerización crítico ($X_w \geq X_c$) , las cadenas se vitrifican y forman una malla rígida que impide el paso del monómero hacia los radicales libres . Además , la difusión segmental disminuye hasta hacerse casi nula , por lo que la reacción entre radicales y partículas decrece sensiblemente .

Hamielc ((3),(18)) ha desarrollado ecuaciones para las variaciones de las constantes aparentes de polimerización y terminación durante la autoaceleración y el efecto vítreo en función del volumen y el peso molecular ponderal acumulativo .

$$k_t = k_{t0} (MWC/MW)^{1.75} \exp [-A (1/v_f - 1/v_{fc})]$$

$$k_p = k_{p0} \exp [-B (1/v_f - 1/v_{fc})] \quad (2.2.16)$$

MWC : peso molecular ponderal crítico

MW : peso molecular ponderal acumulativo .

A,B : parámetros ajustables .

El volumen libre se determina usando la ecuación de Beuche

(2) :

$$v_f = [0.025 + \alpha_m (T - T_{gm})] \phi_m$$

$$+ [0.025 + \alpha_{pl} (T - T_{gpl})] \phi_{pl} \quad (2.2.17)$$

ϕ_m , ϕ_{pl} : fracciones volumétricas de monómero y polímero .

α_m , α_{pl} : coeficientes de expansibilidad térmica del monómero y del polímero .

T_{gpl} : temperatura de transición vítrea del polímero .

T_{gm} : temperatura de transición vítrea del polímero a dilución infinita en el monómero .

2.3 COPOLIMERIZACION EN EMULSION .

2.3.1 Expresiones para la velocidad de reacción .

Para cada uno de los monómeros habrá una expresión de velocidad de reacción .

$$r_{p1} = [M1]_0 \left(dx_1/dt \right)$$

$$= k_{p11} [M1]_p \bar{n}_1 N_p / N_A + k_{p21} [M1]_p \bar{n}_2 N_p / N_A$$

$$r_{p2} = k_{p22} [M2]_p \bar{n}_2 N_p / N_A + k_{p12} [M2]_p \bar{n}_1 N_p / N_A$$

$$r_p = r_{p1} + r_{p2} \quad (2.3.1)$$

2.3.2 Cálculo de la concentración de monómeros en la partícula .

En forma similar al caso del homopolímero , se puede efectuar un balance de materia para el monómero 1 .

$$M W_{m1} [M1]_0 = m_{a1} + m_{p1} + m_{a2} + M W_{m1} [M1]_0 x_1 \quad (2.3.2)$$

Suponiendo aditividad de volúmenes , la concentración del monómero en la partícula estará dada por :

$$[M1]_p = (m_{p1}/M W_{m1}) / (m_{p1}/d_{m1} + m_{p2}/d_{m2} + M W_{m1} [M1]_0 x_1 / d_{p1})$$

$M W_{m1}$: peso molecular promedio de los monómeros consumidos .

(2.3.3)

Despejando la masa del monómero 1 en las partículas ...

$$m_{p1} = \frac{M W_{m1} [M1]_p (M W_{m1} [M1]_0 x_1)}{d_{p1} (1 - M W_{m1} [M1]_p / d_{m1} - M W_{m2} [M2]_p / d_{m2})} \quad (2.3.4)$$

En forma semejante , para el monómero 2 ...

$$m_{2p} = \frac{M_{Wm2} [M2]_p (M_{Wm} [M]_0 x)}{d_{pl} (1 - M_{Wm1} [M1]_p/d_{m1} - M_{Wm2} [M2]_p/d_{m2})} \quad (2.3.5)$$

La determinación de las concentraciones de monómeros en la partícula es más compleja que en el caso del homopolímero . Es necesario establecer correlaciones empíricas para relacionar entre si hinchamiento total , composición del copolímero y composición de la mezcla de monómeros .

Una suposición que se ha demostrado válida es considerar que la proporción de los monómeros en la partícula es la misma que en las gotas .

$$\psi_{1g}/\psi_{2g} = \psi_{1p}/\psi_{2p} \quad , \quad \psi_{1g} + \psi_{2g} = 1$$

La masa de monómero en las gotas se calcula con (2.3.4), (2.3.5) y (2.3.2) .

$$m_{1g} = M_{Wm1} [M1]_0 (1 - x_1) - m_{1p}$$

$$m_{2g} = M_{Wm2} [M2]_0 (1 - x_2) - m_{2p}$$

$$m_g = m_{1g} + m_{2g} \quad (2.3.6)$$

Durante el intervalo III $m_g = 0$ y la masa de monómeros en las partículas se determina en forma simple :

$$m_{1p} = M_{Wm1} [M1]_0 (1 - x_1)$$

$$m_{2p} = M_{Wm2} [M2]_0 (1 - x_2) \quad (2.3.7)$$

La concentración de cada monómero en la partícula se calcula con (2.3.3) .

2.3.3 Determinación del número de radicales promedio por partícula .

El número total de radicales promedio es la suma de los radicales 1 y 2 .

$$\bar{n} = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 \quad (2.3.7)$$

Al asumirse el estado estacionario dentro de las partículas las velocidades de reacción cruzadas serán iguales :

$$k_{p12} [M2]_p \bar{n}_1 = k_{p21} [M1]_p \bar{n}_2$$

De ahí que ...

$$\bar{n}_1/\bar{n}_2 = (k_{p21}/k_{p12}) ([M1]_p/[M2]_p) = \mathcal{A} \quad (2.3.8)$$

Recurriendo a (2.3.7) ...

$$\bar{n}_1 = \bar{n} / (1 + \mathcal{A}) \quad \bar{n}_2 = \mathcal{A} \bar{n} / (1 + \mathcal{A}) \quad (2.3.9)$$

El cálculo de \bar{n} se efectúa con (2.2.12) , tan solo que el coeficiente de desorción de radicales y la constante de terminación son sustituidos por valores promedio (11) .

$$k_f = k_{f1} / (1 + \mathcal{A}) + k_{f2} \mathcal{A} / (1 + \mathcal{A}) \quad (2.3.10)$$

$$k_{f1} = K_{O1} \frac{ (r_1 C_{m1} [M1]_p + C_{m2} [M2]_p) }{ r_1 ([M1]_p + K_{O1} \bar{n} / k_{p11} + [M2]_p) }$$

$$K_{O1} = 12 D_{w1} \delta_1 / m_{d1} d_{hp}^2 \quad C_{mij} : \text{constante de transferencia a los monómeros.}$$

k_{f2} se calcula en forma similar .

El diámetro de partícula se obtiene a partir de v_p .

$$v_p = V T_p / N_p = (m_{1p} / d_{m1} + m_{2p} / d_{m2} + M W \bar{n} [M]_0 x / d_{pl}) / N_p$$

La constante de terminación promedio se obtiene de ...

$$k_t = (k_{t11} + \mathcal{A} k_{t12} + \mathcal{A}^2 k_{t22}) / (1 + \mathcal{A})^2 \quad (2.3.11)$$

2.3.4 Cálculo de composiciones instantáneas y acumulativas de copolímero .

2.3.4.1 Composición instantánea de copolímero .

La composición instantánea se expresa utilizando las ecuaciones (2.3.1) .

$$\begin{aligned} y_1 &= [M1]_0 dx_1 / ([M1]_0 dx_1 + [M2]_0 dx_2) \\ &= r_{p1} / r_p \end{aligned} \quad (2.3.12.a)$$

2.3.4.2 Composición acumulativa de copolímero .

Esta composición es simplemente ...

$$Y_1 = [M1]_0 x_1 / ([M1]_0 x_1 + [M2]_0 x_2) \quad (2.3.12.b)$$

2.3.5 Estimación de pesos moleculares promedio .

Se calculan en la misma forma que (2.2.15) con la diferencia de que ...

$$\tau = (R_i/NA) (1 - \lambda) / r_p + r_{mf} / r_p \quad (2.3.13)$$

en la que $r_{mf} = (k_{m11} [M1]_p + k_{m12} [M2]_p) \bar{n}_1 N_p$
 $+ (k_{m21} [M1]_p + k_{m22} [M2]_p) \bar{n}_2 N_p$

k_{mij} : constante de transferencia al monómero.

$$(2.3.14)$$

2.3.6 Constantes de polimerización y terminación durante los efectos gel y vítreo .

Para un copolímero las ecuaciones que nos dan la disminución de las constantes de terminación y polimerización son (3) :

$$k_t = k_{t0} (M_w/M_w)^{1.75} \exp [-A (1/v_f - 1/v_{fc})] \quad (2.3.15)$$

$$k_p = k_{p0} \exp [-B (1/v_f - 1/v_{fcij})] \quad (2.3.16)$$

Los volúmenes libres v_{fc11} y v_{fc22} corresponden a los valores de los homopolímeros mientras que los restantes se calculan recurriendo a :

$$(k_{p11})_0 = (k_{p21})_0 \exp [-B (1/v_{fc11} - 1/v_{fc21})]$$

$$(k_{p22})_0 = (k_{p12})_0 \exp [-B (1/v_{fc12} - 1/v_{fc22})] \quad (2.3.17)$$

El volumen libre se calcula con la ecuación de Beuche (2)

$$v_f = v_{fm1} + v_{fm2} + v_{fpl}$$

$$v_{fm1} = (0.025 + \alpha_{m1} (T - T_{gm1})) \phi_{m1}$$

$$v_{fpl} = (0.025 + \alpha_{pl} (T - T_{gpl})) \phi_{pl} \quad (2.3.18)$$

2.4 EL EFECTO ANTEPENULTIMO (E A P) .

La mayoría de los sistemas de copolimerización por radicales libres a temperaturas inferiores a la temperatura techo T_c obedecen la ecuación normal de copolimerización .

$$m_2 = \frac{r_2 [M_2] + [M_1][M_2]}{r_1 [M_1] + 2 [M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2}$$

Sin embargo , esta ecuación es incapaz de describir aquellos sistemas de reacción donde se presenta la depropagación de algunos monómeros . Por tanto , para obtener una ecuación aplicable a estos sistemas es necesario iniciar su deducción a partir del planteamiento de los posibles mecanismos de reacción .

2.4.1 Causas del efecto antepenúltimo .

La resistencia a la homopolimerización que presentan algunos monómeros etilénicos 1-1 disustituídos (como el

α -metilestireno) es más que nada un efecto estérico . Si bien es posible que el monómero reaccione con su propio radical , el enlace formado es tan debil (debido a las tensiones ejercidas en la molecula) que la depolimerización es altamente favorecida a temperaturas altas .

En la figura 2.4.1 puede observarse este fenómeno : primeramente el monómero se aproxima a una cadena con una secuencia terminal de dos α MS para dar lugar a la formación de un enlace en el que se observan interacciones repulsivas entre los sustituyentes de los carbonos 4 y 6 . Además , el cambio de la configuración sp^2 (coplanar plana) a la sp^3 (tetrahédrica) del carbono 4 no se ve favorecido por los impedimentos estéricos del carbono 2 . Todo esto origina la posible ruptura del enlace .

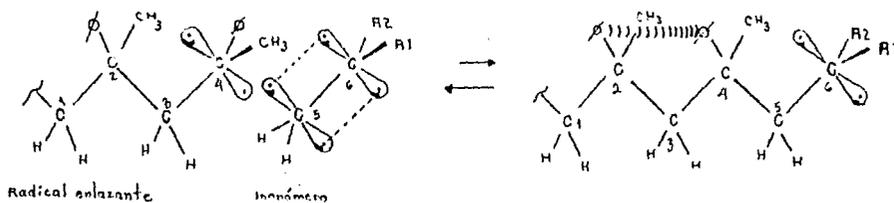


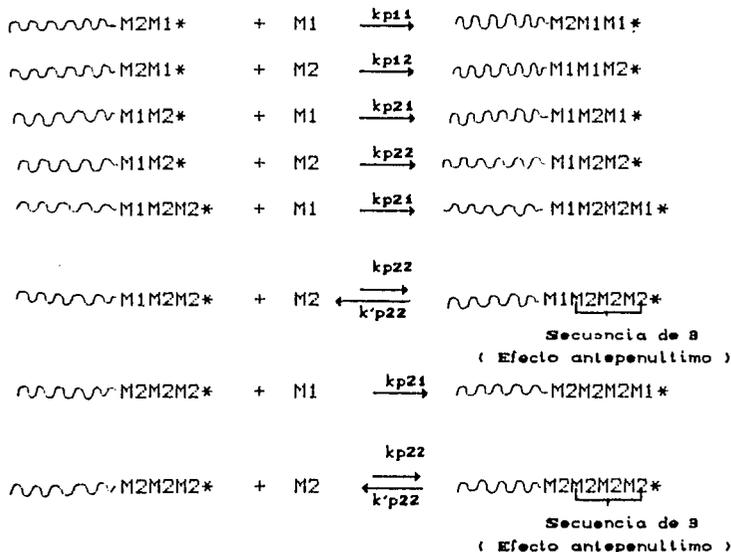
Fig. 2.4.1 Efecto antepenúltimo .

2.4.2 Ecuación de copolimerización con efecto antepenúltimo .

El efecto antepenúltimo se da durante la copolimerización de un monómero normal (M_1) con un monómero

etilénico 1-1 disustituido (M2) y consiste en que , al formarse una secuencia terminal de la cadena de al menos tres monómeros M2 , el penúltimo origina la depropagación del último .

Las posibles reacciones que pueden ocurrir en este tipo de sistema son las siguientes :



A continuación se efectúa un balance de radicales en el estado estacionario , donde $m_{2,j}^*$ representa la concentración de cadenas con una secuencia terminal de j unidades M2 (8).

$$m_1^* \quad k_{p21} m_2^* [M1] - k_{p12} m_1^* [M2] = 0 \quad (2.4.1)$$

$$m_2^* = \sum_{j=1}^{\infty} m_{2,j}^*$$

$$m_{2,1}^* \quad k_{p12} m_1^* [M2] - k_{p21} m_{2,1}^* [M1] - k_{p22} m_{2,1}^* [M2] = 0$$

(2.4.2)

$$m_{2,2}^* \quad kp_{22} m_{2,1}^* [M2] - kp_{21} m_{2,1}^* [M1] - kp_{22} m_{2,2}^* [M2] + k'p_{22} m_{2,9}^* = 0 \quad (2.4.3)$$

$$m_{2,9}^* \quad kp_{22} m_{2,2}^* + k'p_{22} m_{2,4}^* - k'p_{22} m_{2,9}^* - k'p_{22} m_{2,9}^* - kp_{22} m_{2,9}^* [M2] - kp_{21} m_{2,9}^* [M1] = 0 \quad (2.4.4)$$

Se definen los siguientes parámetros :

$$\beta = m_{2,n+1}^* / m_{2,n}^* \quad 1 < n < \infty \quad (2.4.5)$$

$$\gamma = m_{2,1}^* / m_{2,2}^* \quad (2.4.6)$$

$$K = kp_{22} / k'p_{22} \quad (\text{constante de equilibrio}) \quad (2.4.7)$$

$$r_1 = kp_{11}/kp_{12} \quad , \quad r_2 = kp_{22}/kp_{21}$$

(razones de reactividad)

Dividiendo (2.4.4) entre $(kp_{22} m_{2,2}^*)$ y reagrupando se obtiene :

$$\beta^2 - [1 + K [M2] + (K/r_1) [M1]] \beta + K [M2] = 0 \quad (2.4.8)$$

con lo que β es ...

$$\beta = [\delta - (\delta^2 - 4 K [M2])^{1/2}] / 2 \quad (2.4.9)$$

$$\text{donde} \quad \delta = 1 + K [M2] + (K / r_1) [M1]$$

El parámetro γ puede despejarse de la expresión que resulta de dividir (2.4.3) entre $kp_{22} m_{2,1}^*$.

$$\gamma = [(K/r_2) [M1] + K [M2] - \beta] \quad (2.4.10)$$

La cantidad total de cadenas que terminan en M2 es ...

$$m_2^* = \sum_{j=1}^{\infty} m_{2,j}^* = m_{2,1}^* + m_{2,2}^* + m_{2,9}^* + m_{2,4}^* + \dots + m_{2,n}^* + \dots$$

$$= \gamma m_{2,2}^* + m_{2,2}^* + \beta m_{2,2}^* + \beta^2 m_{2,2}^* + \dots + \beta^n m_{2,n}^* + \dots$$

$$= m_{2,2}^* (\gamma + 1 + \beta + \beta^2 + \beta^3 + \dots + \beta^n + \dots)$$

introduciendo igualdades de series de potencias .

$$m_2^* = m_{2,2}^* [\gamma + 1/(1-\beta)] \quad (2.4.11)$$

Ahora m_1^* puede evaluarse a partir de (2.4.1) :

$$\begin{aligned} m_1^* &= k_{p1} [M1] m_2^* / k_{p12} [M2] \quad (2.4.12) \\ &= (k_{p1} [M1] / k_{p12} [M2]) m_{2,2}^* [\gamma + 1/(1-\beta)] \end{aligned}$$

Una vez que se ha obtenido la concentración de radicales se pueden obtener las expresiones para las velocidades de polimerización . La velocidad de desaparición del monómero 2 será

$$\begin{aligned} -d[M2]/dt &= k_{p21}[M1] m_{2,1}^* \\ &+ 2 k_{p22}[M1] m_{2,2}^* + \dots + n k_{p2n}[M1] m_{2,n}^* + \dots \\ &= k_{p21}[M1] \sum_{n=1}^{\infty} n m_{2,n}^* \end{aligned}$$

porque al reaccionar una molécula de M1 con una cadena que contiene n unidades M2 terminales , n moléculas de M2 son captadas y removidas del sistema .

Es necesario evaluar la sumatoria ...

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} n m_{2,n}^* &= m_{2,1}^* + 2 m_{2,2}^* + 3 m_{2,3}^* + \dots \\ &= \gamma m_{2,2}^* + 2m_{2,2}^* + 3\beta m_{2,2}^* + \dots + n\beta^{n-2} m_{2,2}^* + \dots \\ &= m_{2,2}^* (\gamma + \sum_{n=1}^{\infty} (n + 1) \beta^{n-1}) \end{aligned}$$

Es posible demostrar mediante series de potencias que ...

$$1/\beta \left[1/(1-\beta)^2 - 1 \right] = \sum_{n=1}^{\infty} (n+1) \beta^{n+1}$$

Por lo que ... ∞

$$\sum_{n=1}^{\infty} n m_{2,n}^* = m_{2,2}^* \left\{ \gamma + 1/\beta \left[1/(1-\beta)^2 - 1 \right] \right\}$$

De este modo :

$$-d[M2]/dt = k_{p2}[M1] m_{2,2}^* \left\{ \gamma + 1/\beta \left[1/(1-\beta)^2 - 1 \right] \right\} \quad (2.4.13)$$

Para el otro monómero .

$$-d[M1]/dt = k_{p1}[M1]m_1^* + k_{p2}[M1]m_2^*$$

Recurriendo a (2.4.11) y (2.4.12) :

$$-d[M1]/dt = k_{p2}[M1]m_{2,2}^* \left[\gamma + 1/(1-\beta) \right] \left(r_1 [M1]/[M2] + 1 \right) \quad (2.4.14)$$

Dividiendo (2.4.14) entre (2.4.13) .

$$\begin{aligned} m_1/m_2 &= d[M1]/d[M2] \\ &= \frac{[r_1 [M1]/[M2] + 1] [\gamma\beta + \beta/(1-\beta)]}{[\gamma\beta - 1 + 1/(1-\beta)^2]} \quad (2.4.15) \end{aligned}$$

Con lo que la composición instantanea del copolímero será

$$y_2 = \frac{\beta\gamma - 1 + [1/(1-\beta)^2]}{[r_1 [M1]/[M2] + 1] [\beta\gamma + \beta/(1-\beta) + \beta\gamma - 1 + 1/(1-\beta)^2]} \quad (2.4.16)$$

Lowry obtuvo por primera vez esta ecuación (8) pero fueron O'Driscoll y Gasparro (14) quienes estimaron los valores de los parámetros β y γ . Para ello sintetizaron en masa diversos copolímeros . Como los métodos normales de obtención de

reactividades no pueden aplicarse a este sistema obtuvieron r_1 utilizando la ecuación normal de copolimerización en muestras con muy escasa proporción de M2. En cambio, r_2 fue obtenida mediante la teoría de orbitales moleculares.

Disponiendo de datos de composición instantánea de copolímero en función del tiempo a distintas temperaturas para el sistema S- α MS (donde M2 es el α MS) se logró evaluar la magnitud de K como una función de la temperatura.

T (°C)	r_1	r_2	K
0.0	1.3	0.3	1.32
60.0	1.3	0.3	0.095
100.0	1.3	0.3	0.015

Tabla 2.4.

Valores de razones de reactividad y K para el sistema S - α MS.

$$(14) (K (\text{mol/l})).$$

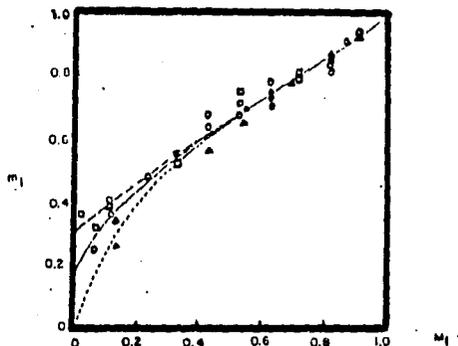
En base a estos valores podría definirse una temperatura techo para el EAP y sería aquella para la que las velocidades de polimerización y depolimerización se igualan (17), es decir, $K=1$ (para el sistema S- α MS $T_{CEAP} \cong 7^\circ\text{C}$). De este modo, para el intervalo de temperaturas comprendido entre T_{CEAP} y T_c , las reacciones de formación de secuencias de tres ó más componentes se tornan reversibles y, para temperaturas superiores a T_c , las reacciones con el monómero M2 son reversibles para cualquier secuencia ($T_{c\alpha MS} = 61^\circ\text{C}$).

O'Driscoll también estableció, en base a los valores calculados de reactividades y de K, la imposibilidad de formar

homopolimeros de α MS v \acute{a} radicales libres , como puede observarse en las curvas de la ecuaci3n de copolimerizaci3n para este sistema (al hacerse reaccionar unicamente el α MS se deber \acute{a} obtener un copol \acute{i} mero con una cierta proporci3n de S , lo cual es absurdo).

A pesar de la obtenci3n de estos resultados O'Driscoll y Gasparro no pudieron , sin embargo , determinar el valor de la constante de homopolimerizaci3n del α MS (k_{p22}) .

Fig. 2.4.2 Ecuaci3n de copolimerizaci3n con EAP .
Sistema S- α MS (\blacktriangle 0 $^{\circ}$ C ,
 \circ 60 $^{\circ}$ C , \square 100 $^{\circ}$ C) .
(14) .



2.5 COPOLIMERIZACION EN EMULSION CON EAP .

Las expresiones de velocidad de reacci3n para la copolimerizaci3n en emulsi3n con EAP son semejantes a las de (2.3.1) aunque hay que incluir un t \acute{e} rmino de depropagaci3n en la ecuaci3n correspondiente a la depropagaci3n en la ecuaci3n correspondiente al α MS .

$$r_1 = [M1]_0 \left(\frac{dx_1}{dt} \right) \\ = k_{p11} [M1]_p \bar{n}_1 N_p / N_A + k_{p21} [M1]_p \bar{n}_2 N_p / N_A$$

$$\begin{aligned}
 r_2 &= [M_2]_0 \left(\frac{dx_2}{dt} \right) \\
 &= k_{p22} [M_2]_p \bar{n}_2 N_p / N_A - k'_{p22} \bar{n}'_2 N_p / N_A \\
 &\quad + k_{p12} [M_2]_p \bar{n}_1 N_p / N_A
 \end{aligned}$$

$$r_p = [M]_0 \left(\frac{dx}{dt} \right) = r_1 + r_2 \quad (2.5.1)$$

donde \bar{n}_2 es el número promedio de radicales por partícula con una secuencia terminal de tres ó más unidades M2 (α MS).

Para el número promedio de radicales 2 tenemos las siguientes ecuaciones :

$$\bar{n}_2 = \bar{n}_{2,1} + \bar{n}_{2,2} + \bar{n}_{2,3} + \dots + \bar{n}_{2,n} + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{n}_{2,n}$$

De (2.4.11) ...

$$\bar{n}_2 = \bar{n}_{2,2} \left[\gamma + 1/(1-\beta) \right] \quad (2.5.2)$$

Además se tiene que :

$$\begin{aligned}
 \bar{n}'_2 &= \bar{n}_{2,3} + \bar{n}_{2,4} + \dots + \bar{n}_{2,n} + \dots = \sum_{n=3}^{\infty} \bar{n}_{2,n} \\
 &= \beta \bar{n}_{2,2} + \beta^2 \bar{n}_{2,2} + \dots + \beta^n \bar{n}_{2,2} + \dots = \bar{n}_{2,2} \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n
 \end{aligned}$$

De (2.5.2) se obtiene ...

$$\begin{aligned}
 \bar{n}'_2 &= (\beta \bar{n}_2 + \beta^2 \bar{n}_2 + \beta^3 \bar{n}_2 + \dots + \beta^n \bar{n}_2 + \dots) / [\gamma + 1/(1-\beta)] \\
 &= \bar{n}_2 / [\gamma + 1/(1-\beta)] (\beta + \beta^2 + \beta^3 + \dots + \beta^n + \dots) \\
 &= \bar{n}_2 / [\gamma + 1/(1-\beta)] \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n
 \end{aligned}$$

De series de potencias .

$$\bar{n}'_2 = \bar{n}_2 [1/(1-\beta) - 1] / [\gamma + 1/(1-\beta)]$$

Rearreglando , obtenemos finalmente ...

$$\bar{n}_2 = \beta \bar{n}'_2 / [\gamma (1 - \beta) + 1] \quad (2.5.3)$$

De esta forma , utilizando esta ecuación y las de (2.3.9) se puede calcular todos los números de radicales promedio que aparecen en (2.5.1) .

Capítulo 3 . Modelamiento de la copolimerización con efecto antepenúltimo .

3.1 Simulación de la homopolimerización en emulsión . .40

3.2 Simulación de la copolimerización en emulsión con efecto antepenúltimo . .42

La implantación de programas de simulación para reacciones de polimerización es de gran utilidad , no solo como medio de contraste y validación de un modelo teórico , sino también como una forma de predecir parámetros , de planificar nuevos experimentos y dar comparativamente explicaciones mecanísticas contra el comportamiento teórico (modelo) .

A continuación se presenta el desarrollo de dos tipos de modelamiento . Primeramente , el de la homopolimerización en emulsión , caso correspondiente a la experimentación tan solo con estireno y que , por ser el caso de reacción más sencillo , contiene elementos de cálculo que sirven como base para establecer el modelamiento de la copolimerización en emulsión con EAP en la siguiente sección .

3.1 Simulación de la homopolimerización en emulsión .

3.1.1. Obtención de la conversión .

La obtención de la conversión se efectúa resolviendo numericamente la ecuación proveniente de (2.2.1) :

$$dx/dt = 60 k_p [M]_p \bar{n} N_p / [M]_0 N_A \quad (3.1.1)$$

lo cual se hace utilizando el método de Runge-Kutta de 4^o orden .

Se ha utilizado un tamaño de paso $\Delta t = 1 \text{ min.}$, debido a que un intervalo mayor originaría grandes errores (el error acumulado es del orden Δt^4 por intervalo de cálculo).

Las cantidades que aparecen en (3.1.1) se calculan en la siguiente forma :

a) $[M]_p$. Durante el intervalo II de la polimerización en emulsión la concentración del monómero en la partícula puede ser considerada igual al hinchamiento máximo del polímero en el monómero. En el caso del S , este valor puede ser encontrado en la literatura ((4), (6)) ó estimado a partir de la teoría de contribución de grupos (19) . Para el intervalo III se recurre a (2.2.3) en combinación con (2.2.7).

b) \bar{n} . Un cálculo riguroso del número promedio de radicales por partícula se puede efectuar con la correlación de Ugelstad - Nomura (2.2.12) aunque en el caso del S este valor no difiere en más de un 1% del valor clásico correspondiente al caso II de Smith-Ewart , como se ha podido observar al utilizar tal correlación . Debido al ahorro en tiempo de cálculo se prefiere utilizar $\bar{n} = 0.5$.

c) N_p . Este valor , considerado constante , se obtiene de datos experimentales de dispersión de luz .

d) k_p . Para calcular la disminución de la constante de homopolimerización durante el efecto vitreo se utiliza la ecuación (2.2.16) , desarrollada por Hamielec . Para cada conversión se calcula el volumen libre v_f con el fin de conocer el momento en

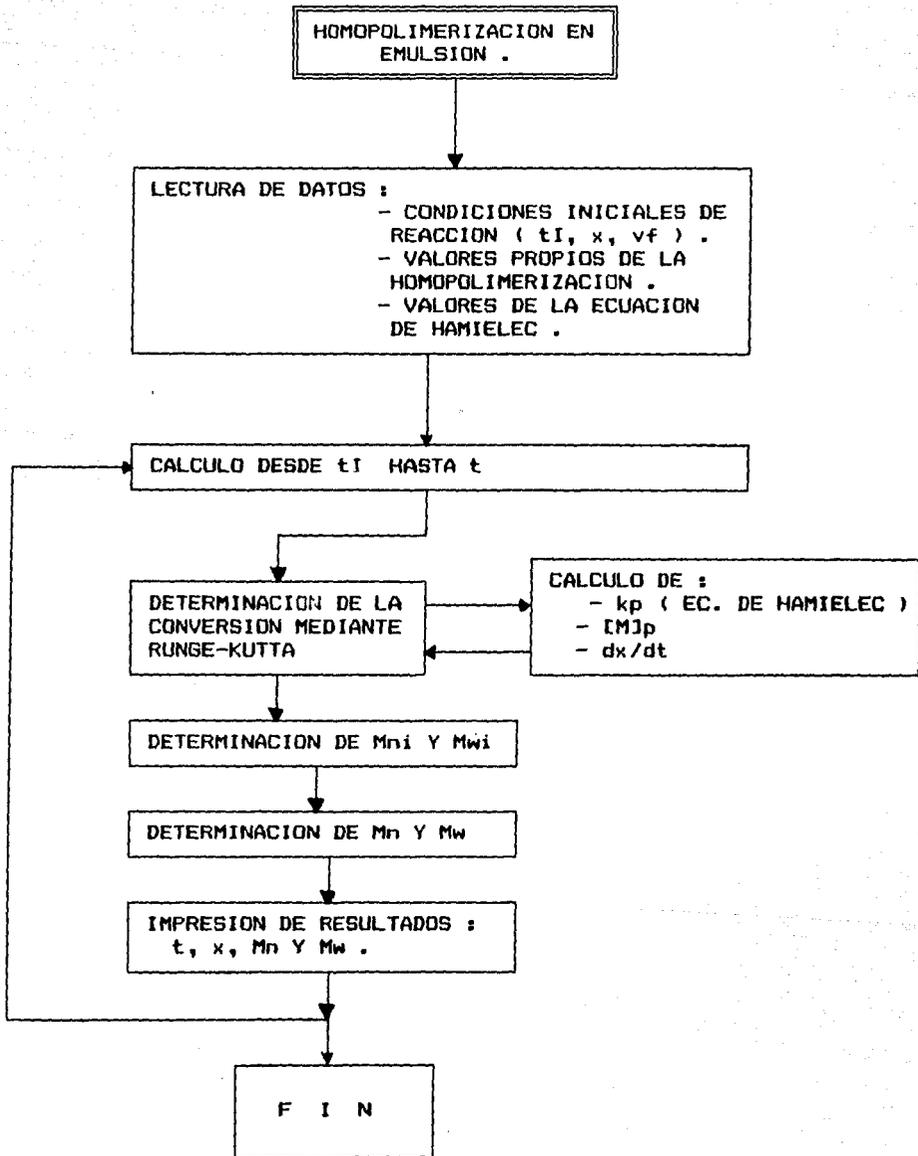


Fig . 3.1.1 Diagrama de bloques del modelamiento de la Homopolimerización en emulsión .

que se inicia la vitrificación de las cadenas y calcular la reducción de k_p .

El cálculo de la reducción de k_t solo tiene sentido si se utiliza la correlación de Ugelstad-Nomura. Además, para el caso del estireno, la autoaceleración es muy pobre (18).

3.1.2 Estimación de pesos moleculares promedio.

Se obtiene con las ecuaciones (2.2.15). Dado que el tamaño de paso Δt es muy pequeño dentro del cálculo por el método de Runge-Kutta para las conversiones, es posible efectuar las siguientes aproximaciones:

$$\int_0^x \frac{dx}{M_{ni}} \cong \sum_0^i \Delta x / M_{ni}$$

$$\int_0^x M_{wi} dx \cong \sum_0^i M_{wi} \Delta x$$

(3.1.2)

con los que se efectúa la determinación de pesos moleculares acumulativos en la simulación.

3.2 Modelamiento de la copolimerización en emulsión con efecto antepenúltimo.

3.2.1 Obtención de las conversiones.

Las conversiones parciales de cada monómero son el resultado de la resolución numérica de las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$dx_1/dt = \frac{60 \text{ kp}_{11} [\text{M1}]_p \bar{n}_1 N_p}{[\text{M1}]_0 N_A} + \frac{60 \text{ kp}_{21} [\text{M1}]_p \bar{n}_2 N_p}{[\text{M1}]_0 N_A} \quad (3.2.1)$$

$$dx_2/dt = \frac{60 \text{ kp}_{22} [\text{M1}]_p \bar{n}_2 N_p}{[\text{M2}]_0 N_A} - \frac{60 \text{ kp}'_{22} \bar{n}_2 N_p}{[\text{M2}]_0 N_A} + \frac{60 \text{ kp}_{12} [\text{M2}]_p \bar{n}_1 N_p}{[\text{M2}]_0 N_A} \quad (3.2.2)$$

Mientras que la conversión total es simplemente ...

$$x = ([\text{M1}]_0 x_1 + [\text{M2}]_0 x_2) / [\text{M}]_0 \quad (3.2.3)$$

El método numérico empleado en la estimación de x_1 y x_2 es el mismo que el de la reacción anterior : el de Runge-Kutta de 4^o orden . Los valores necesarios para el cálculo de cada paso son :

a) $[\text{M}]'_p$. Para establecer una ecuación de hinchamiento y composición monomérica dentro de las partículas se requieren los valores de hinchamiento de los homopolímeros en sus monómeros . Mientras que para el poliestireno la obtención de este valor no representa problema alguno , en el caso del poli (α -metilestireno) no se dispone de hinchamientos reportados en la literatura y la obtención de muestras del homopolímero es difícil . Por ello se ha recurrido a la estimación mediante la teoría de contribución de grupos (19) . Para estos dos homopolímeros se tiene :

$$[\text{M1}]_{p, hp} = 5.1 \text{ M} \quad [\text{M2}]_{p, hp} = 5.3 \text{ M}$$

El enorme parecido entre los valores de hinchamiento permite calcular las concentraciones de monómero en la partícula simplemente como :

$$[\text{M}]_p = [\text{M1}]_{p, hp} \psi_{ig} \quad (3.2.4)$$

en la que w_{ij} es la composición del monómero i en las gotas .

Durante el intervalo III de la polimerización en emulsión las concentraciones de monómero en la partícula son determinadas utilizando (2.2.20) con (2.2.24) . La transición del intervalo II al III se da cuando la masa de monómero en las gotas de (2.3.6) se hace cero .

b) \bar{n} . El α MS , dado su carácter no polar , tiene un valor de la constante de desortividad similar al del S , por lo que podemos suponer que su copolimerización también corresponde al caso II de Smith-Eward , pudiéndose tomar $\bar{n} = 0.5$. Los números de radicales \bar{n}_1 , \bar{n}_2 y \bar{n}'_2 se calculan con (2.3.9) y (2.5.3) .

c) Constantes de polimerización . Estas constantes son obtenidas de la literatura ((13), (16), (14)) a excepción de k_{pzz} que se ha determinado mediante ajustes a datos experimentales (ver sección 4.4) .

En todas las reacciones de copolimerización aquí presentadas se ha observado que el alcance de una conversión final se debe exclusivamente a la baja reactividad del α MS ó al EAP . Al alcanzarse estas conversiones finales se encuentran siempre valores de volumen libre superiores a los valores críticos , por lo que no es necesario incluir dentro del modelamiento de este sistema las ecuaciones de Hamielec para el efecto vítreo .

d) N_p . Esta cantidad procede de mediciones de dispersión de luz (DL) .

3.2.2 Estimación de composición del copolímero .

La composición del copolímero es calculada simplemente como una función de las conversiones individuales introduciendo en el programa (2.3.12 b).

3.2.3. Estimación de temperaturas de transición vítrea (Tg).

Las variaciones de la Tg con la conversión son estimadas en el programa gracias al modelo de Fox . (la utilización de este modelo para este sistema es recomendada en (15) , vease apéndice A) .

3.2.4 Estimación de pesos moleculares promedio Mn y Mw.

Se introducen las mismas aproximaciones para el cálculo de las integrales de la sección 3.1.2. Además se consideran los cambios en r para la copolimerización (ecuación 2.3.13 y (20)). Las constantes de transferencia del α MS se suponen iguales a las del S .

Tabla 3.1 Parámetros para el modelamiento de la copolimerización en emulsión del sistema S- α MS. (50 °C).

Cantidad	Estireno (M1=S)	α -Metilestireno (M2= α MS)	
M _w n (g/mol)	104.14	118.18	ref. (1)
d _m (g/cc)	0.905	0.9106	(16)
d _{pl} (g/cc)	1.05	1.08	(1)
k _p (l/mol s)	125	6.5	(11)
k _t (l/mol s)	300	300 (supuesto)	(11)
r ₁ y r ₂	1.3	0.3	(14)
C _m × 10 ⁵	1.2	1.2	(10)
R _i × 10 ¹⁸ (redox) (radicales/s)	0.75	0.75	experimental
[M ₁] _p (mol/l)	5.0	5.3	(16), (19)
λ	1.0	1.0	supuestos.
α_{m} (K ⁻¹)	1.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻³	(10), (17)
α_{pl} (K ⁻¹)	2.5 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻⁴	(19)
T _{gm} (°C)	-88.2	-82.24	(17)
T _{gpl} (°C)	101	176	(15)
v _f cr	0.052	-	experimental
B	1.0	1.0	supuestos.

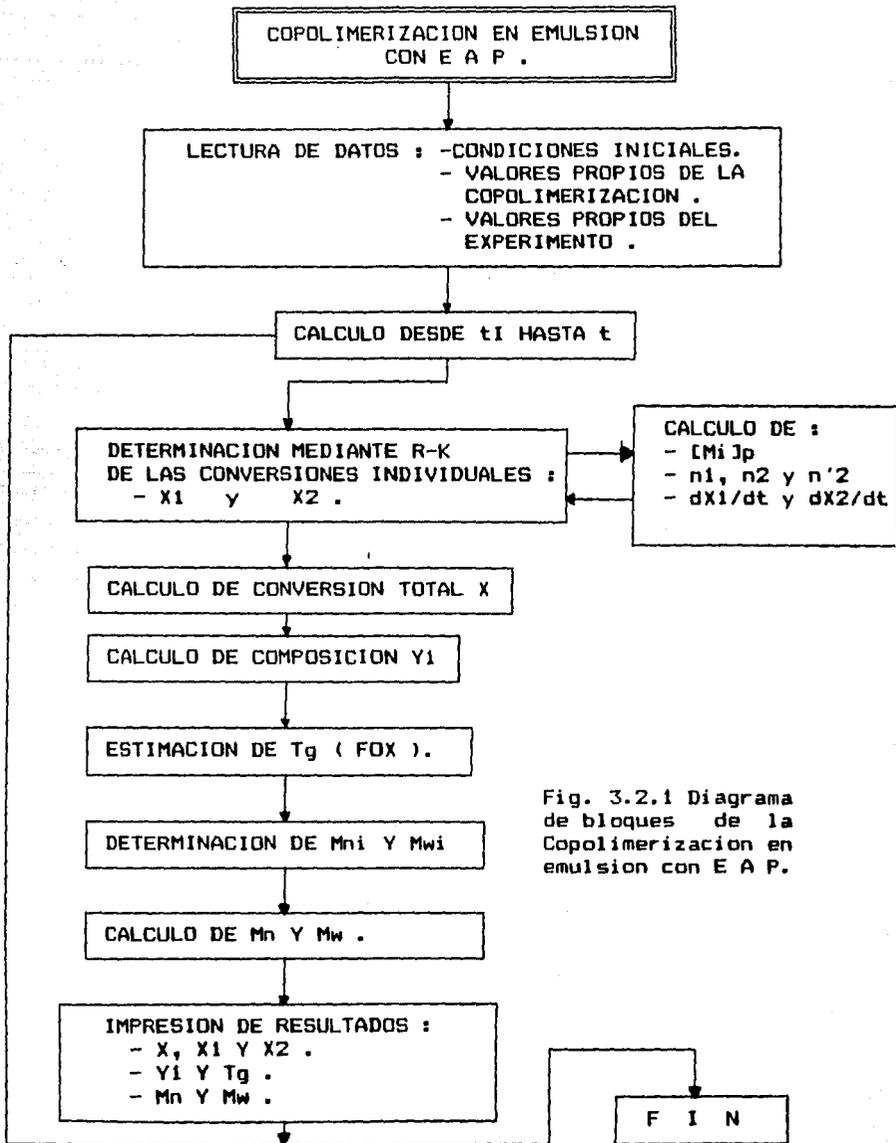


Fig. 3.2.1 Diagrama de bloques de la Copolimerización en emulsion con E A P.

Capítulo 4 . Desarrollo experimental .	
4.1 Experimentación en reactor por lotes .	.48
4.2 Caracterización de copolímeros mediante espectroscopía de IR y RMN .	.49
4.3 Efecto del tipo de iniciador .	.51
4.4 Efecto de la composición de la alimentación .	.52
4.4.1 Homopolimerización de α MS .	
4.4.2 Homopolimerización de S .	
4.4.3 Copolimerización S/ α MS : 90/10 .	
4.4.4 Copolimerización S/ α MS : 75/25 .	
4.4.5 Copolimerización S/ α MS : 65/35 .	
4.4.6 Copolimerización S/ α MS : 50/50 .	
4.5 Efecto de la temperatura .	.61
4.6 Efecto de la proporción de emulsificante .	.62
4.7 Cuantificación del efecto antepenúltimo .	.63

4.1 Experimentación en reactor por lotes .

Dentro de los procesos de polimerización el más simple es el proceso por lotes que consiste en agregar al reactor todos los componentes (monómeros , agua , emulsificante e iniciador) al principio de la reacción .

Se ha estudiado experimentalmente la influencia de las siguientes variables en la copolimerización del S con el α MS :

- 1) Tipo de iniciador (iniciación térmica y redox) .
- 2) Proporción de monómeros en la alimentación .

3) Temperatura .

4) Proporción de emulsificante .

Las reacciones efectuadas están dadas en las tablas 4.1.1 y 4.1.2 .

Tabla 4.1.1 Copolimerización en emulsión de S- α MS .

Iniciación térmica .				
Experimento	T.1	T.2	T.3	T.4
Monómero (g) S	150.0	112.5	75.0	0.0
α MS	0.0	37.5	75.0	150.0
Emulsificante (g)				
(DSS)	2.5	2.5	2.5	2.5
Iniciador (g) PSP	0.4	0.4	0.4	0.4
Agua				
desionizada (g)	600	600	600	600
Electrolito (g)	2.0	2.0	2.0	2.0
Na_2CO_3				
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50.0	50.0	50.0	50.0

4.2. Caracterización de copolímeros mediante espectroscopía de IR y RMN .

Aunque en una reacción de copolimerización de este sistema se obtengan conversiones elevadas no se puede asegurar que los productos sean sean copolímeros S- α MS , sino que se deben considerar las siguientes tres posibilidades :

Tabla 4.1.2 Copolimerización en emulsión de S- α MS.
(Iniciación Rédox)

Experimento \	1	2	3	4	5	6	7 (S)	8 (S)	9 (S)	10 (S)
Monómeros (g) : S	0.00	150.00	135.00	112.50	97.50	75.00	112.50	112.50	112.50	112.50
MS	150.00	0.00	15.00	37.50	52.50	75.00	37.50	37.50	37.50	37.50
Emulsificante (g) : DSS	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	5.00	7.50
Iniciador (g) : S	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MS	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Agua desionizada (g)	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00
Electrolito (g) : Na_2CO_3	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	40.00	50.00	50.00

a) Que dada su baja reactividad el α MS actúe únicamente como un inhibidor, negándose a reaccionar con cualquier monómero; solo se obtendrían cadenas de poliestireno con un α MS terminal.

b) Que solo se obtengan mezclas de homopolímeros.

y c) Que se forme el copolímero con una cantidad considerable de α MS.

4.2.1 Análisis por espectroscopía de IR.

El recurrir a técnicas de caracterización de polímeros como IR y RMN permite saber que hipótesis es real. De darse el primer caso, los espectros de todos los productos no presentarían diferencias entre sí pues todos corresponderían al espectro del poliestireno. Esto no ocurre (ver figuras 4.2.1). Una de las principales diferencias se observa en la zona entre 1400 y 1500 cm^{-1} , donde para el poliestireno se hallan tan solo dos señales mientras que en el caso de los copolímeros se observan tres. A 550 cm^{-1} en el espectro del PS se tiene una señal y en los de los copolímeros se tienen dos. La señal que marca la presencia de un grupo metilo se percibe a 2900 cm^{-1} aunque no muy claramente debido al traslape con otras señales correspondientes a enlaces en la cadena polimérica. Todo lo anterior bastaría para deshechar la primera hipótesis.

La segunda hipótesis debe ser rechazada considerando que los intentos de homopolimerizar al α MS han resultado infructuosos por lo que solo se podrían esperar cadenas de PS, es decir, esta hipótesis se reduce a la primera.

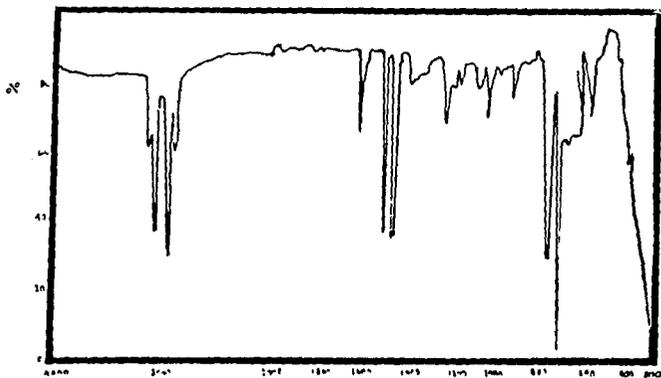


Fig. 4.2.1.1 Espectro de IR . Poliestireno .
(experimento 2).

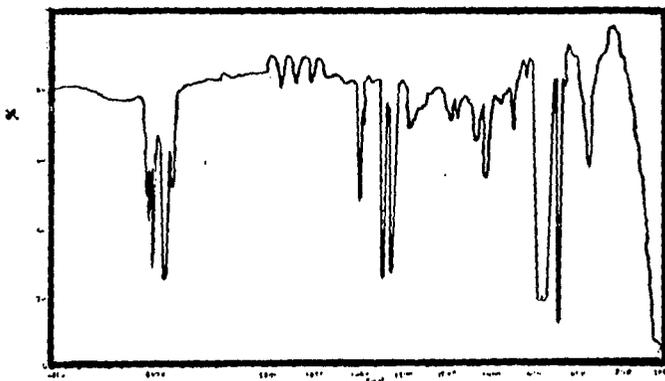


Fig. 4.2.1.2. Espectro de IR . Copolímico S- α MS .
(experimento 3).

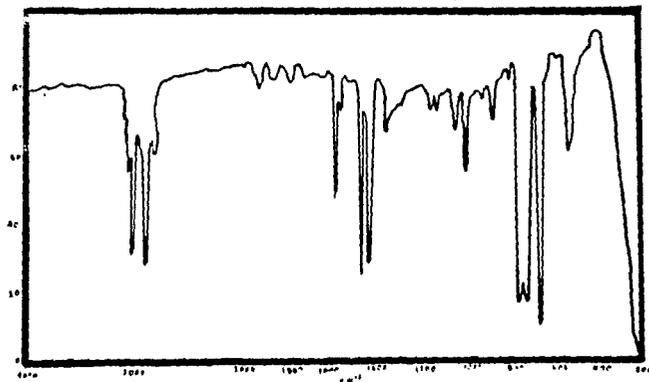


Fig. 4.2.1.3 Espectro de IR . Copolimero S-AMS .
(experimento 4) .

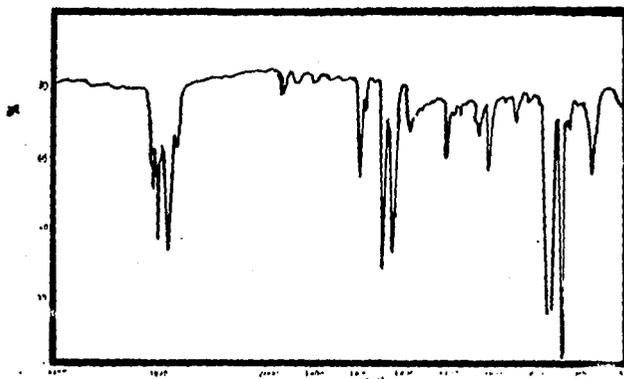


Fig. 4.2.1.4 Espectro de IR . Copolimero S-AMS .
(experimento 5) .

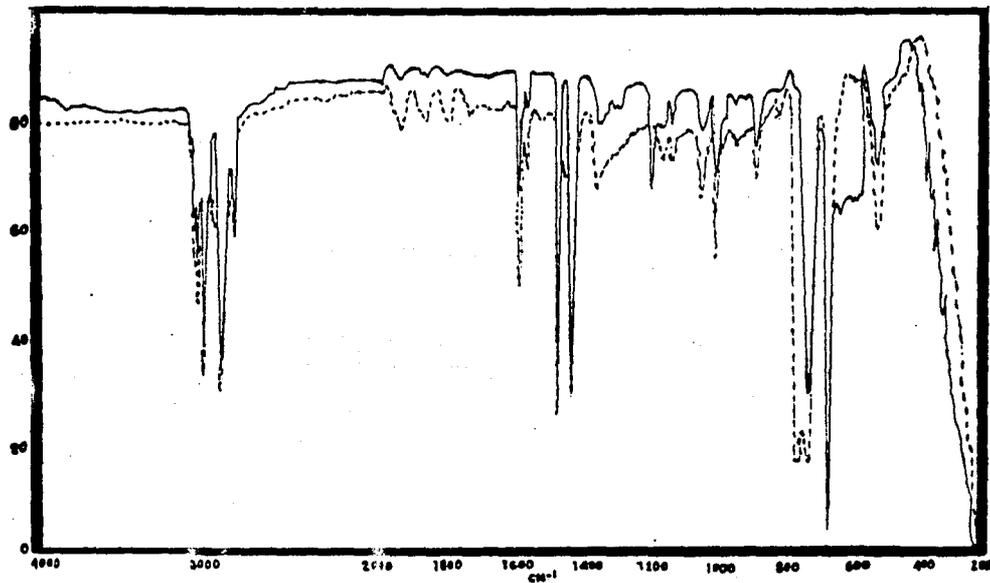


Fig. 4.2.1.5 Superposición de Espectros de IR .

(— PS (exp. 2) , ---- P (S-AMS) (exp 4)) .

De este modo , la Única hipótesis que se sostiene es la tercera . Incluso la espectroscopía de IR señala en forma cualitativa un incremento en la composición de α MS en el copolímero conforme se enriquece la proporción de este monómero en la alimentación : puede observarse un crecimiento continuo de las señales a 1380 y 2900 cm^{-1} relacionado con el enriquecimiento en α MS de la mezcla inicial de monómeros . (ver tabla 4.1.2).

4.2.2 Análisis por espectroscopía de RMN 1 H.

Este análisis no solo es una prueba contundente de la formación de los copolímeros sino que también permite calcular su composición . En la figura 4.2.5 se muestra el espectro de RMN de PS . Se observa claramente la presencia de las señales correspondientes a los hidrógenos $-\text{CH}_2-$ y a los hidrógenos α (señales B y C). La señal característica de los hidrógenos $-\text{CH}_3$ (A) esta totalmente ausente . Al irse incrementando la proporción de α MS en la alimentación (por tanto en los copolímeros también) esta señal va creciendo y haciéndose más evidente . (Figs. 4.2.2)

4.3. Efecto del tipo de iniciación .

Se probaron dos tipos de iniciación : por disociación térmica y rédox . En el primer caso se utilizó como iniciador PSP y las conversiones obtenidas fueron muy bajas siempre que estuvo presente el α MS en la polimerización . Esto se muestra en la siguiente tabla :

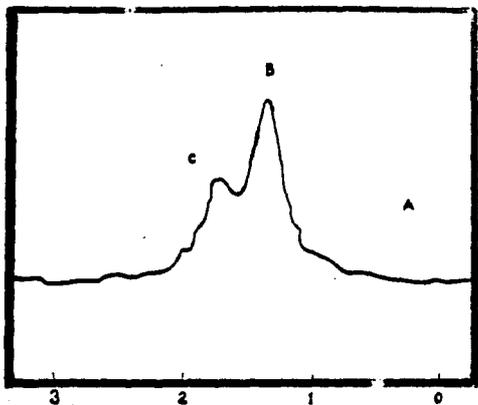


Fig. 4.2.2.1 Espectro de RMN . Poliestireno
(experimento 2)

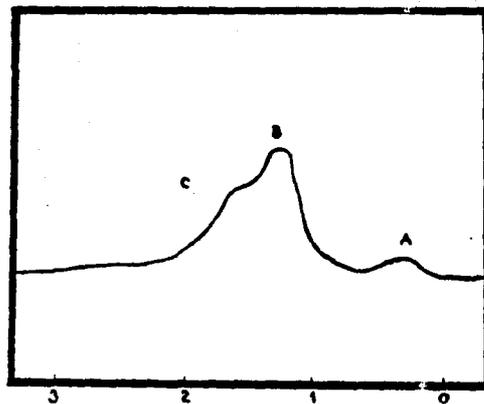


Fig. 4.2.2.2 Espectro de RMN . Copolímero S-AMS .
(experimento 3)

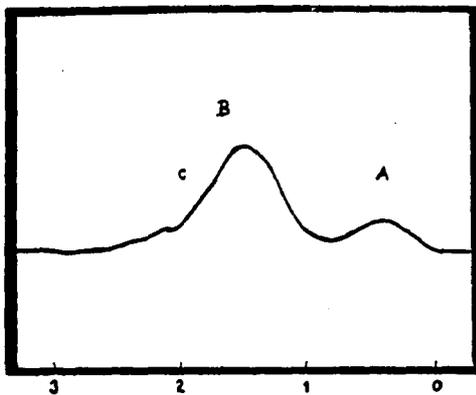


Fig. 4.2.2.3 Espectro de RMN . Copolímero S-AMS .
(experimento 4).

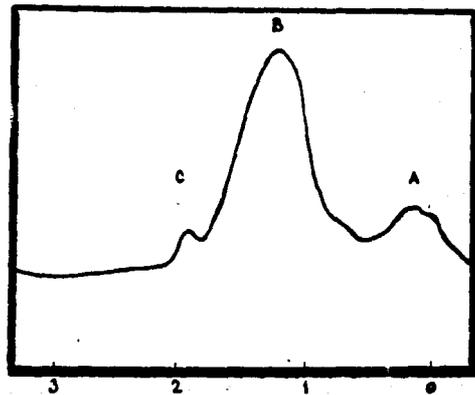


Fig. 4.2.2.4 Espectro de RMN . Copolímero S-AMS .
(experimento 5).

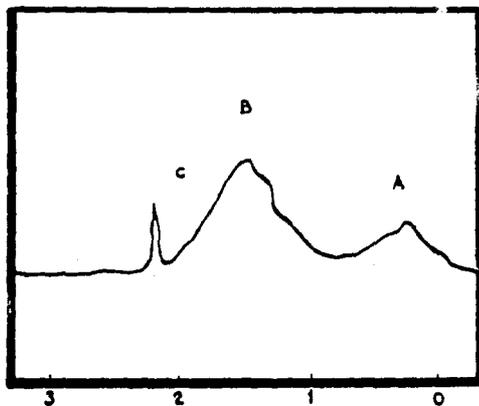


Fig. 4.2.2.5 Espectro de RMN . Copolímero S-AMS .

(experimento 6) .

Tabla 4.3.1 Conversión (%) para un tiempo de 4 horas de reacción . Iniciación térmica .

Experimento	razón S/αMS	$x_{t=4h}$ (%)
T.1	150 / 0	98.0
T.2	75 / 25	9.0
T.3	50 / 50	6.0
T.4	0 / 100	0.0

Estas conversiones tan bajas para este tiempo se deben a la baja reactividad del αMS , por lo que se requiere un sistema de iniciación más vigoroso (para PSP $Ri \cong 2.8 \times 10^{12}$ rads/s). Los intentos de homopolimerizar al αMS resultaron negativos , tal como se esperaba .

En cambio la iniciación redox dio buenos resultados , siendo posible alcanzar conversiones elevadas . El modelamiento de los pesos moleculares (ec. 2.2.15) permitió estimar la velocidad de descomposición del par PSP/MBS a 50 °C ($Ri = 7.5 \times 10^{12}$ rads./s , condiciones tabla 4.1.2). Todos estos resultados pueden verse en la sección siguiente .

4.4 Efecto de la composición de la alimentación .

El efecto de la composición inicial de la mezcla de monómeros (S/αMS en fracción másica) para un volumen de agua constante ha sido estudiado utilizando la iniciación redox a 50 °C (ver tabla 4.1.2) . Las proporciones de S/αMS consideradas son : 100/0 , 90/10 , 75/25 , 65/35 , 50/50 y 0/100 .

4.4.1 Homopolimerización de α MS (experimento 1). A pesar de que la reacción se siguió a lo largo de 5 h no se detecta conversión , lo cual confirma la imposibilidad de homopolimerizar al α MS.

4.4.2 Homopolimerización de S (experimento 2). Tras tres horas de reacción se alcanza una conversión límite de 85 % y en general se observa una muy buena correspondencia entre las conversiones determinadas por gravimetría y la curva del modelamiento . La predicción correcta del valor de la conversión límite , debida al efecto vítreo , se debe a la utilización de las ecuaciones de Hamielec (3).

En las figuras 4.4.2.2 y 4.4.2.3 se observa la evolución del diámetro de partícula a partir de dispersión de luz (DL) y el número de partículas obtenido . La suposición de que el número de partículas es constante resulta razonable .

Los pesos moleculares ponderales M_w determinados mediante DL han sido utilizados para determinar el valor de R_i del par redox. En la figura 4.4.2.4 se muestran las curvas de evolución de M_w (línea superior) y de M_n (línea inferior) en función de la conversión dadas por la simulación . Las variaciones en el peso molecular de una zona de pesos moleculares constantes a otra de pesos moleculares decrecientes se debe a la transición del intervalo II de la polimerización en emulsión al III (de la zona de velocidades constantes a la zona de velocidades que disminuyen debido a la caída de la concentración de monómero en la partícula).

Hpolim. de Est.

Info. redox

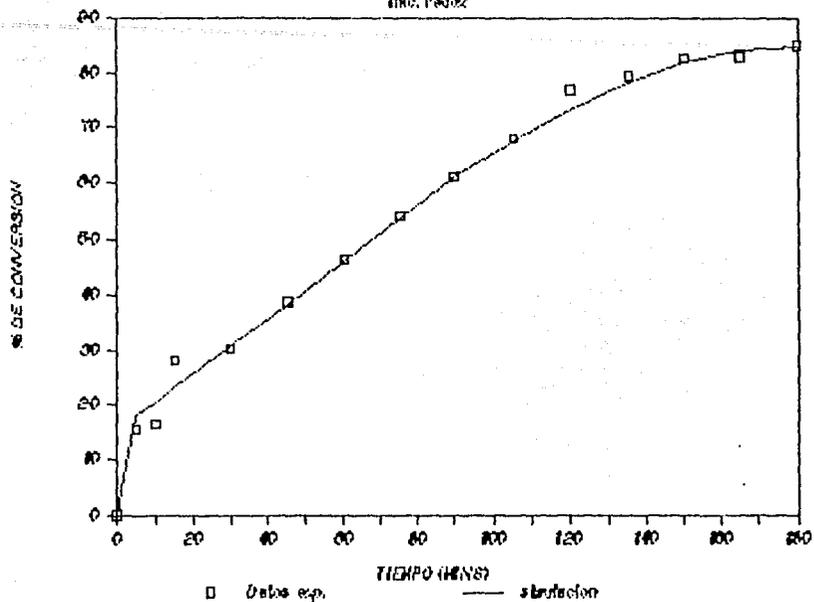


Fig. 4.4.2.1 Conversión en función del tiempo
Homopolimerización de Estireno . (experimento 2) .

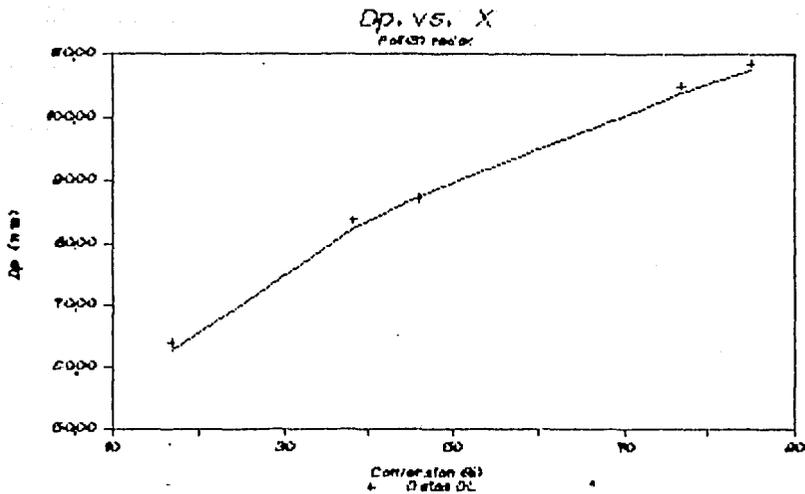


Fig. 4.4.2.2 Evolución del diámetro de partícula .
Homopolimerización de Estireno . (experimento 2) .

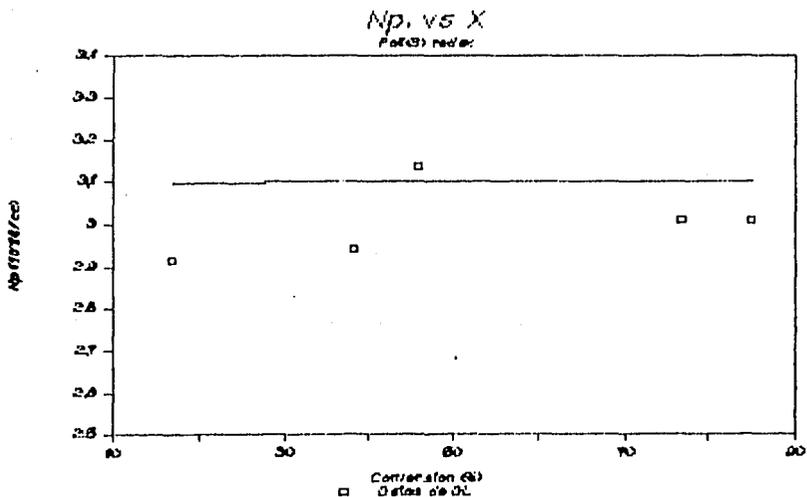


Fig. 4.4.2.3 Número de partículas en función de la
conversión . Homopolimerización de Estireno .

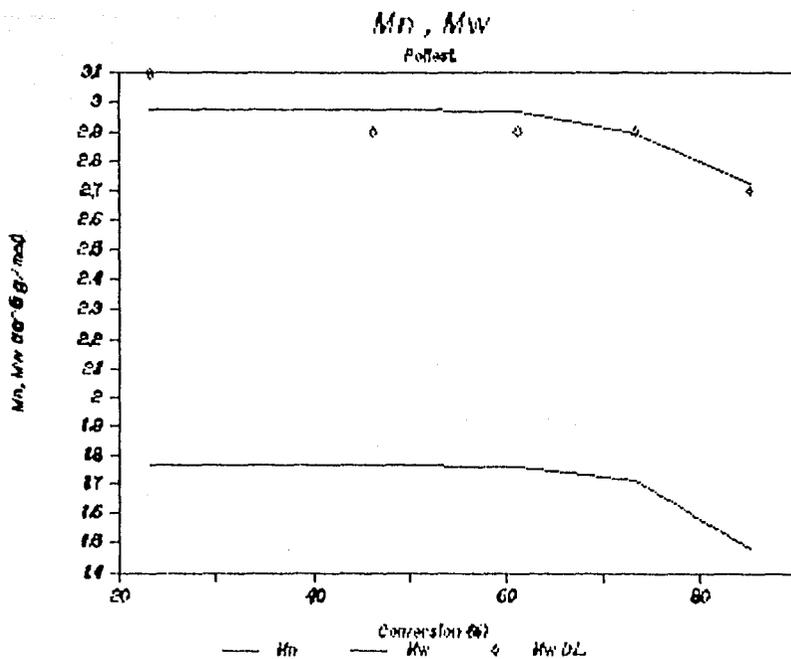


Fig. 4.4.2.4 Evolución de pesos moleculares M_n (línea inferior) y M_w (línea superior). Homopolimerización de estireno (experimento 2).

4.4.3 S/ α MS : 90/10 (experimento 3) .

En general puede observarse una muy buena concordancia entre los valores de conversión en función del tiempo y los predichos por el modelo . La velocidad de reacción ha disminuido respecto a la de la homopolimerización del S y al transcurrir el tiempo va mostrando un descenso en la magnitud cada vez más tenue , hasta hacerse casi nula , lo cual se debe al enriquecimiento de la mezcla residual de monómeros en α MS . Este estancamiento final de la conversión puede explicarse unicamente en base al escaso poder reaccionante del α MS ; en la simulación no ha sido necesario , por tanto , recurrir a las ecuaciones de Hamielec para la vitrificación de las cadenas. (fig. 4.4.3.1) .

Los datos de crecimiento del diámetro de partícula presentan menos desviaciones de las líneas correspondientes a la suposición de un número de partículas constante (figs 4.4.3.2 y 4.4.3.3) .

La evolución de los pesos moleculares M_n y M_w en la fig. 4.4.3.8 , correspondientes a este experimento , muestran la transición de los intervalos II al III de polimerización en emulsión como un cambio abrupto de pendiente . Entre los datos de M_w procedentes de DL y los determinados por el modelamiento se da una buena concordancia , incluso en su evolución .

Los valores de T_g predichos en la simulación gracias al modelo de Fox concuerdan bastante bien con los de DSC .

Cop. Est. 90%

Redox

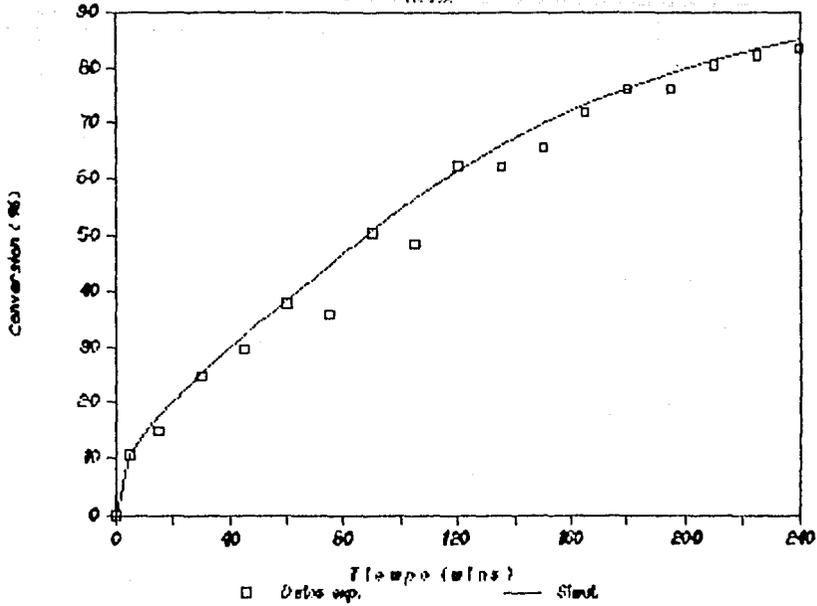


Fig. 4.4.3.1 Conversión en función del tiempo .

S/oMS : 90/10 (experimento 3) .

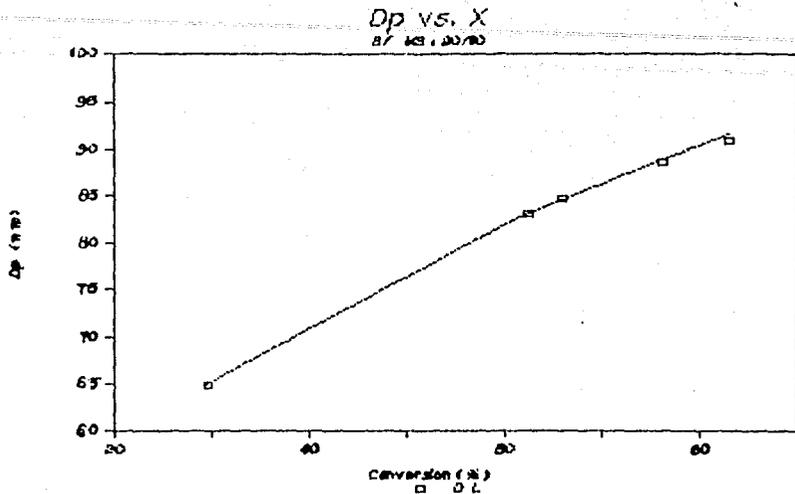


Fig. 4.4.3.2 Evolución del diámetro de partícula .

S/αMS : 90/10 (experimento 3).

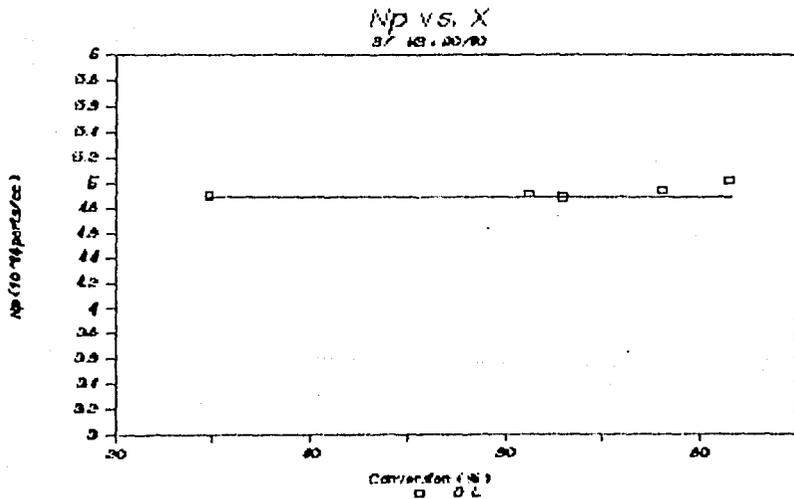


Fig. 4.4.3.3 Número de partículas vs. conversión .

S/αMS : 90/10 .

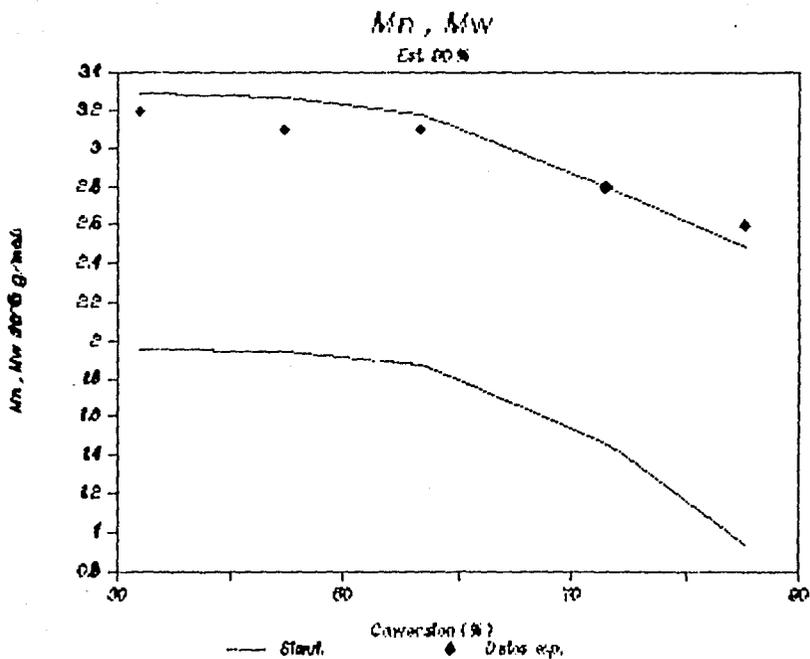


Fig. 4.4.3.4 Evolución de pesos moleculares Mn (línea inferior) y Mw (línea superior) . S/ANS : 90/10 (experimento 3) .

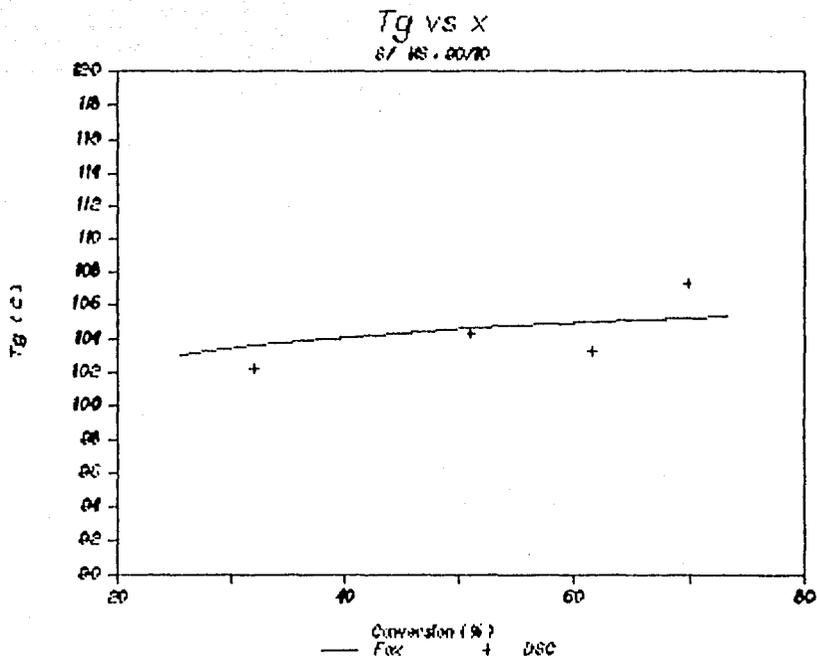


Fig. 4.4.3.5 Evolución de la temperatura de transición vítrea con la conversión . S/ANIS : 90/10 (experimento 3) .

4.4.4 S/oMS : 75/25 (experimento 4) .

La figura 4.4.4.1 muestra los valores de conversión determinados por gravimetría y mediante el modelamiento de la reacción efectuada en reactor por lotes . Existe una concordancia aceptable salvo al final , donde se observa una creciente desviación negativa de la gravimetría respecto a la simulación . Esto puede explicarse como un problema de coalescencia entre las gotas de monómero para dar lugar a la formación de grandes masas capaces de disolver las partículas de polímero . Físicamente este fenómeno se manifiesta por la aparición de flóculos de polímero hinchado con monómero en las paredes del reactor (discusión más amplia en la sección 4.4.6) .

Sin embargo , las curvas de comportamiento de N_p no reflejan este fenómeno debido a que el cálculo en base al diámetro de las partículas no hinchadas no toma en cuenta esta disminución de la tasa de sólidos por floculación . De hecho , el diámetro de las partículas que permanecen en la emulsión parece no ser afectado por este fenómeno anómalo , lo cual indicaría una colisión de gotas de monómero a lo largo de la etapa II y no de las propias partículas .

Las composiciones molares determinadas por RMN no presentan diferencias de más de un 3 % de las calculadas por el programa , si bien estos datos de RMN parecerían sugerir una variación de Y_1 con la conversión más pronunciada (fig. 4.4.4) . Por otra parte , la línea del modelamiento presenta un comportamiento bastante

regular .

Una regularidad similar (debida en buena medida al intervalo de conversión más reducido que el de los anteriores experimentos) se observa también en las curvas teóricas de M_n y M_w . Sin embargo , la concordancia entre valores de DL y simulados no es tan buena como en los anteriores casos .

En el caso de las temperaturas de transición vítrea se encuentran desviaciones positivas de los datos de DSC respecto a los generados por la simulación . Sin embargo , estas desviaciones no son muy grandes .

Cop. Est. 75 %

Redox

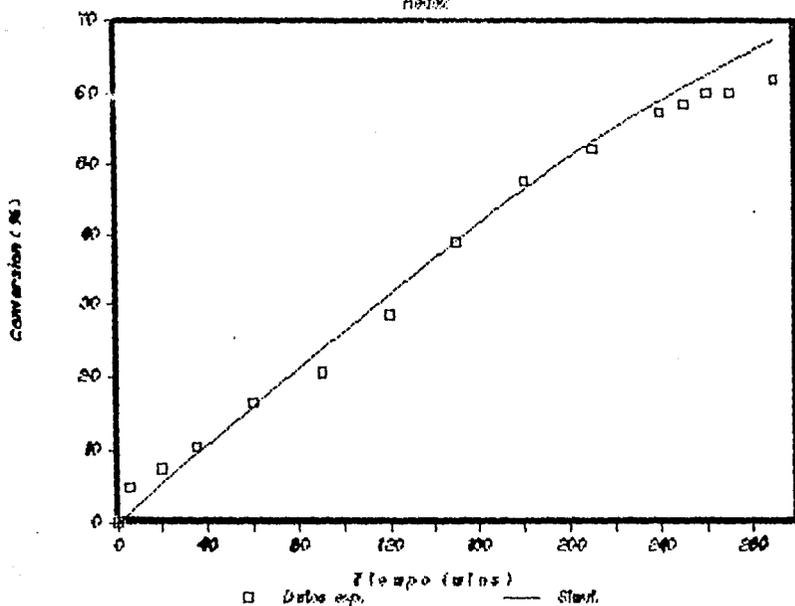


Fig. 4.4.4.1 Conversión en función del tiempo .

S/aMS : 75/25 . (experimento 4) .

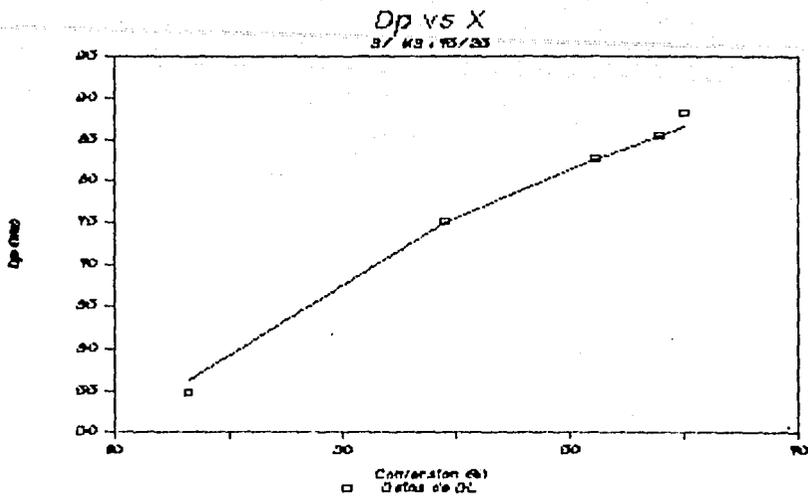


Fig. 4.4.4.2 Evolución del diámetro de partícula .
S/MS : 75/25 . (experimento 4) .

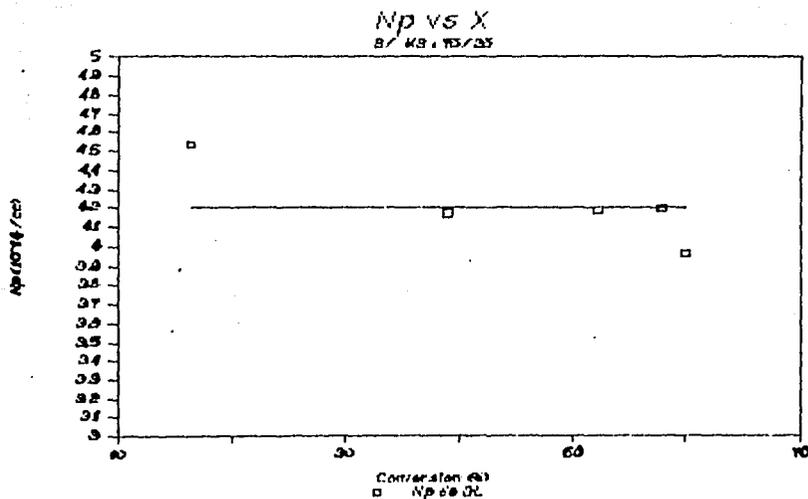


Fig. 4.4.4.3 Número de partículas vs. conversión .
S/MS : 75/25 (experimento 4) .

Comp. molar de Cop. Est. 75%
(M/N)

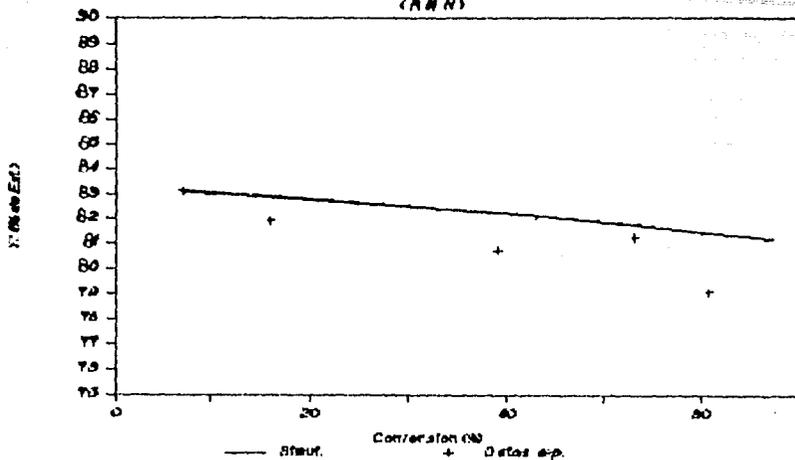


Fig. 4.4.4.4 Composición molar de copolimero .

S/aMS : 75/25 (experimento 4) .

Mn , Mw
75% Est

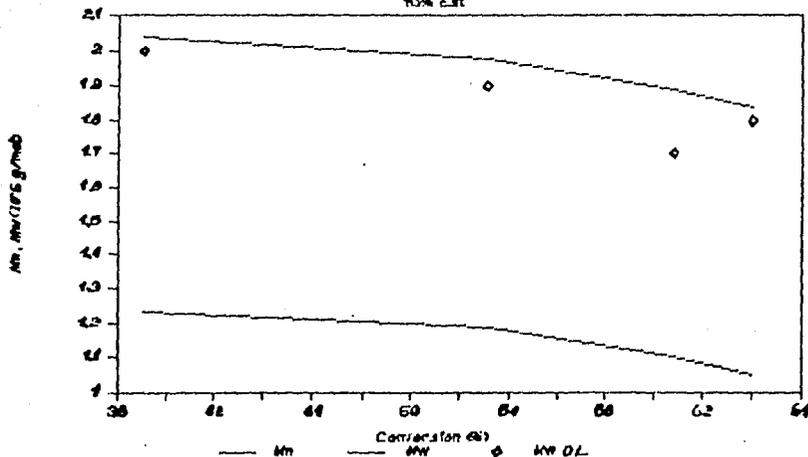


Fig. 4.4.4.5 Evolución de pesos moleculares Mn (línea inferior) y Mw (línea superior). S/aMS : 75/25 (experimento 4).

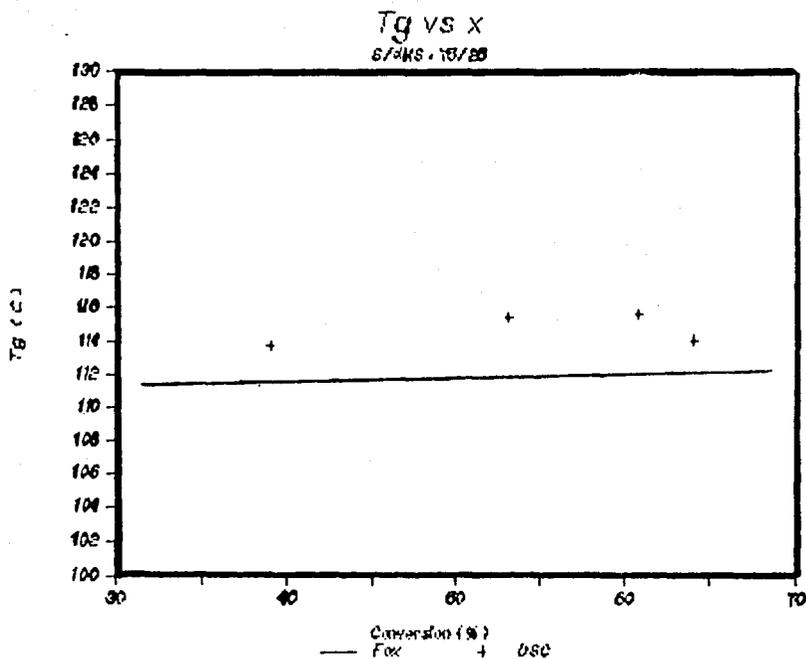


Fig. 4.4.4.6 Evolución de la temperatura de transición vítrea con la conversión . S/aMS : 75/25 (experimento 4).

4.4.5 S/ α MS : 65/35 (experimento 5) .

La gravimetría de esta reacción ha permitido determinar datos de conversión bastante parecidos a los predichos por el modelo , aunque con ligeras desviaciones al final . Nuevamente se comprueba que la disminución de la velocidad de reacción se debe a la escasa reactividad del α MS y no a un posible efecto vítreo pues el modelamiento ha predicho este descenso sin cálculos de vitrificación de las cadenas . Incluso , es necesario afirmar que el efecto vítreo no ocurre porque el α MS impide el crecimiento necesario para que se manifieste .

También es interesante notar la extensión de los tiempos de reacción respecto a la homopolimerización del S (en aquel caso se requerían tan solo 3 h para observar una conversión límite y en este son necesarias 9 h) .

El crecimiento del diámetro de partícula es bastante regular y se manifiesta en un N_p casi constante , aunque hay que notar que variaciones mínimas de D_p se traducen en desviaciones mucho mayores del número de partículas (figs 4.4.5.2 y 4.4.5.3) .

Las composiciones de copolímero provenientes de RMN siguen sin presentar desviaciones notables de los valores calculados . La proporción de α MS se ha incrementado hasta casi un 72% , mientras que en el experimento anterior solo se había alcanzado un 80 % .

Las curvas de evolución de pesos moleculares se presentan como bastante sensibles a los cambios en la velocidad de reacción (sobretodo la correspondiente a M_n , fig. 4.4.5.5 , línea

inferior). El primer punto de inflexión observado corresponde a la transición del intervalo II al III y el segundo a un mayor enriquecimiento en la mezcla residual de monómeros con α MS . La correspondencia con los datos de DL es bastante buena y se observa más ó menos la misma tendencia de cambio del modelamiento . Los pesos moleculares presenta una disminución general si tomamos como referencia los correspondientes al S .

La concordancia entre datos de Tg procedentes de DSC y los calculados en la simulación gracias al modelo de Fox es aceptable

Cop. Est. 65%

reflex

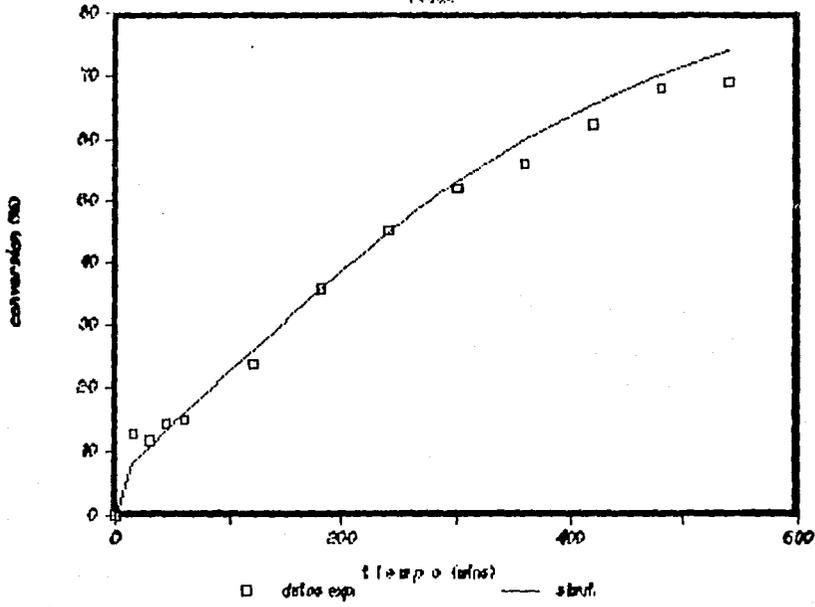


Fig. 4.4.5.1 Conversión en función del tiempo .

S/aMS : 65/35 (experimento 5)

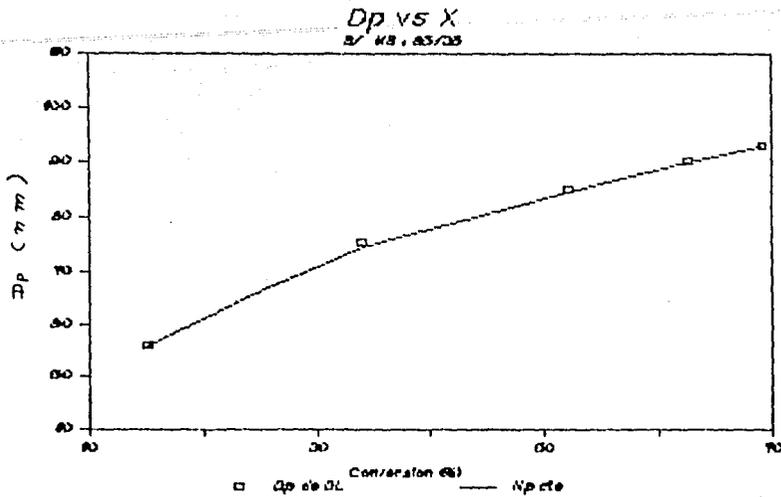


Fig 4.4.5.2 Evolución del diámetro de partícula .
S/aMS : 65/35 (experimento 5) .

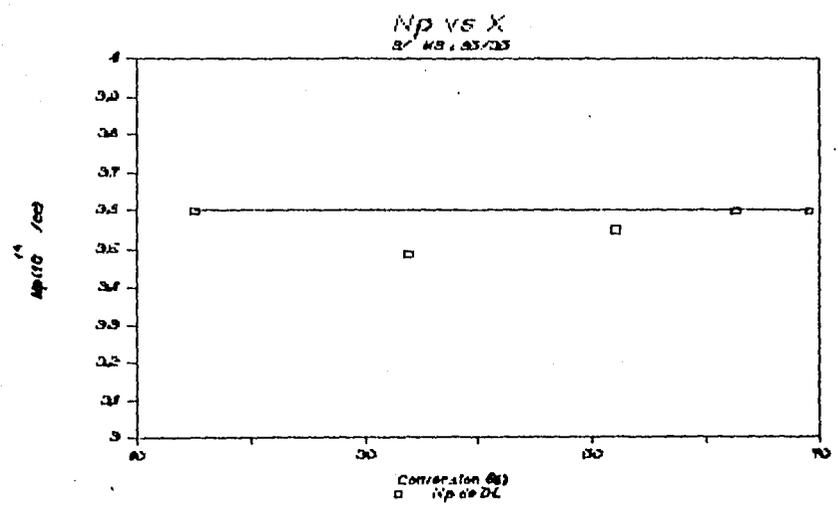


Fig. 4.4.5.3 Número de partículas vs. conversión
S/aMS : 65/35 (experimento 5) .

Comp. molar de Cop. Est. 65%
(AMK)

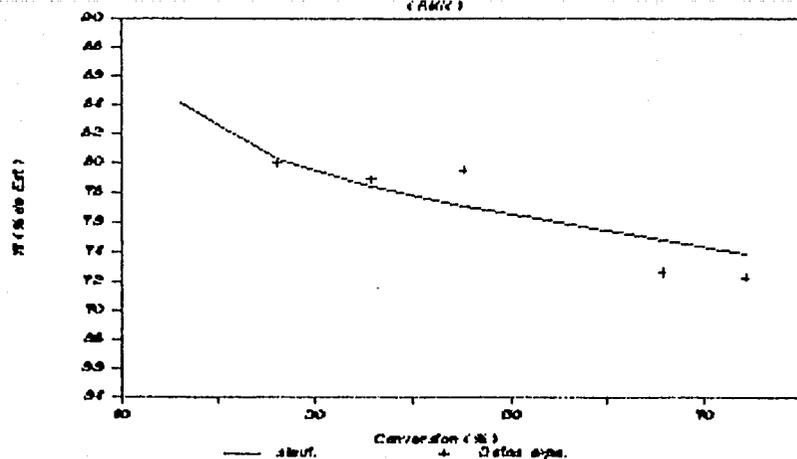


Fig. 4.4.5.4 Composición molar de copolímero .

S/aMS : 65/35 (experimento 5) .

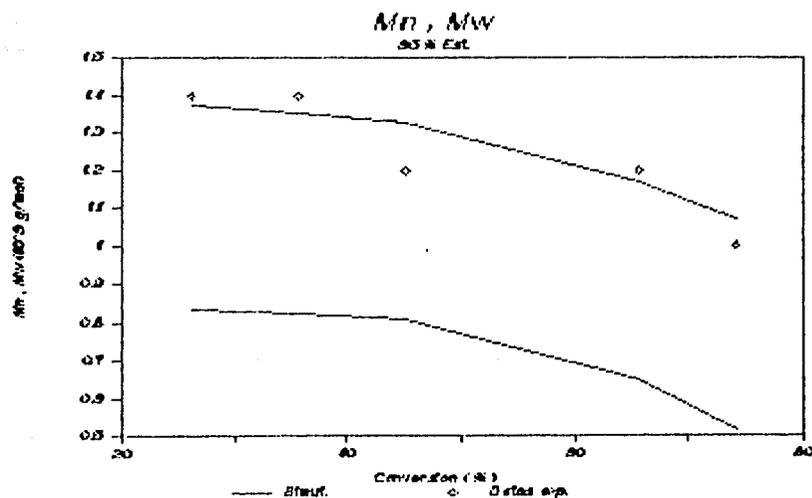


Fig. 4.4.5.5 Evolución de pesos moleculares M_n (línea inferior) y M_w (línea superior) . S/aMS : 65/35 (experimento 5) .

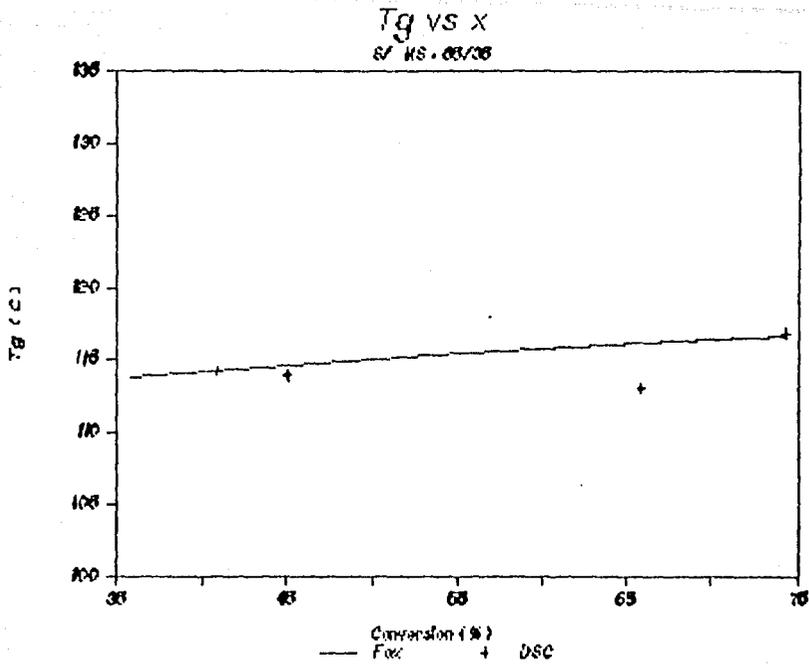


Fig. 4.4.5.6 Evolución de la temperatura de transición vítrea con la conversión . S/MS : 65/35 (experimento 5) .

4.4.6 S/aMS : 50/50 (experimento 6) .

En esta reacción se observa una concordancia mala entre valores gravimétricos y simulados pero esta concordancia desaparece totalmente despues de las cinco horas de reacción pues en este momento se observo físicamente la destrucción de la emulsión por floculación (fig. 4.4.6.1) . Lo que ha ocurrido en este sistema (y en menor grado en otros experimentos) es que al incrementarse el tiempo de reacción y al haber cantidades considerables de monómeros residuales , se da una coalescencia de las gotas para crear grandes masas de monómero capaces de disolver las partículas en las que transcurre la polimerización . El acelerado crecimiento de masas inestables de polímero hinchado en monómero da lugar a la floculación , y con ella , a la caída drástica de la velocidad de reacción (fig. 4.4.6.5) . Esta pérdida en la homogeneidad del sistema ocasiona un falseamiento en la determinación gravimétrica ; aparentemente , las conversiones disminuyen .

La evolución del número de partículas es bastante irregular pero es más lógico atribuir este comportamiento a errores en la precisión del método que a una disminución del número de partículas puesto que el cálculo de N_p (1.3.4 a) no incluye efectos de cambio en la tasa de sólidos . Una causa probable del falseamiento del diámetro es la presencia de conglomerados de polímero formados durante la disolución en el monómero .

En el caso de la evolución de la composición del copolímero la curva de simulación muestra muy poco carácter lineal y se observa una cierta tendencia a alcanzar una composición límite de S. Esto se debe al EAP que, conforme transcurre el tiempo, va disminuyendo las velocidades de reacción y de incorporación de α MS al copolímero; aunque se dispongan alimentaciones muy ricas en α MS el EAP impedirá gradualmente la obtención de copolímeros ricos en este monómero. (una discusión más profunda sobre la presencia del EAP en esta reacción puede encontrarse en 4.7).

Cop. Est 50%

Redox

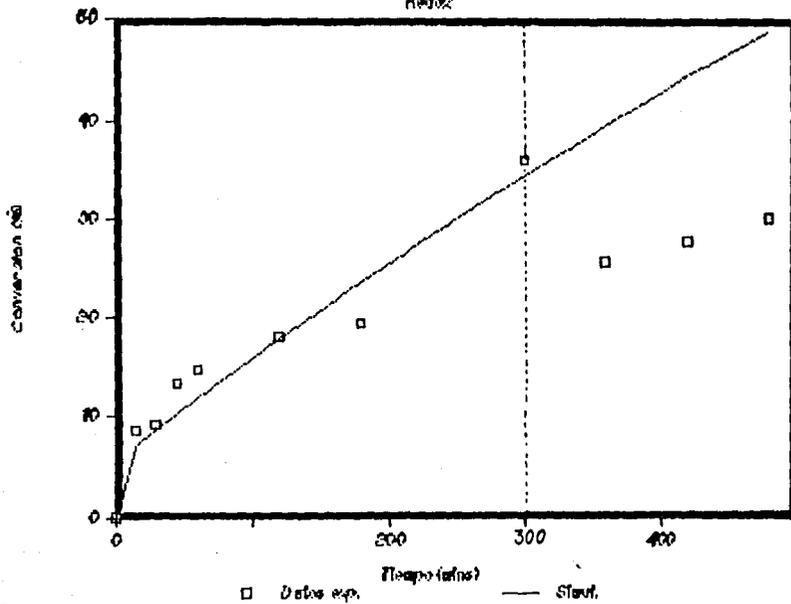


Fig. 4.4.6.4 Composición molar de copolímero .

S/oMS : 50/50 (experimento 6) .

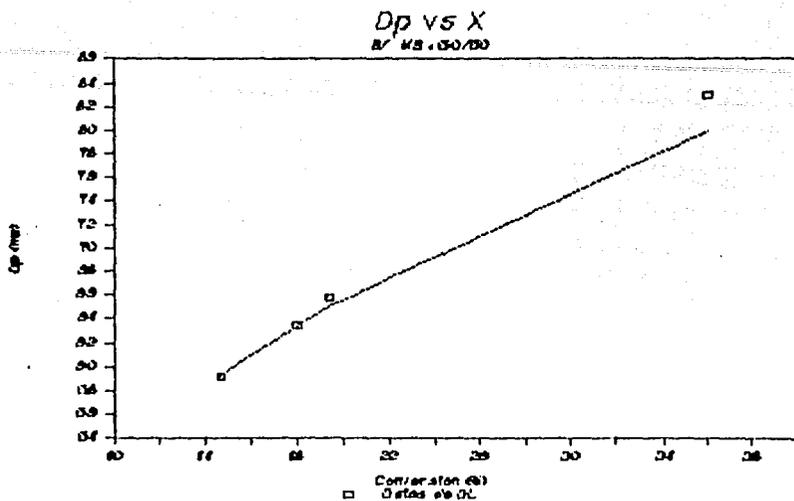


Fig. 4.4.6.2 Evolución del diámetro de partícula .

S/MS : 50/50 (experimento 6) .

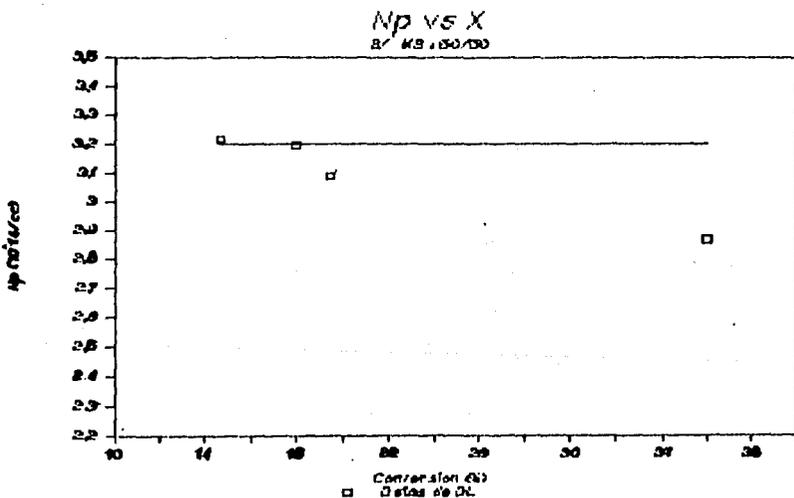


Fig. 4.4.6.3 Número de partículas vs. conversión .

S/MS : 50/50 (experimento 6) .

Comp. molar de Cop. Est. 50%

AMN

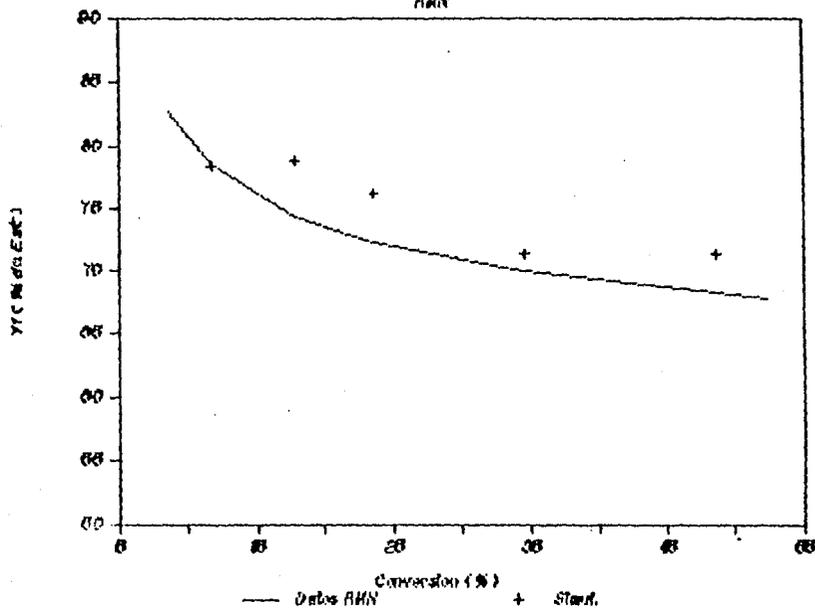
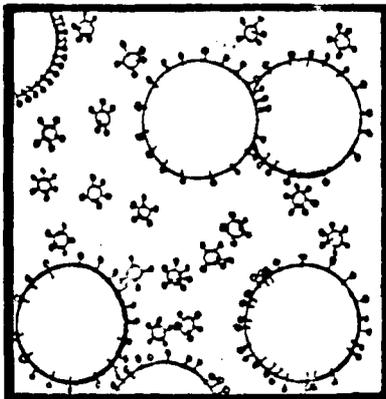
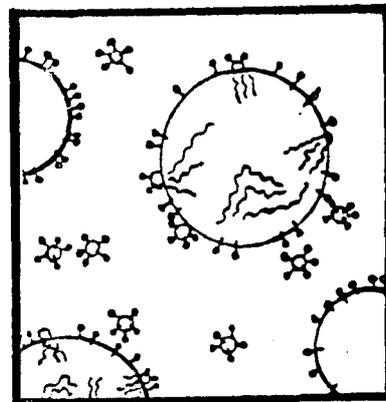


Fig. 4.4.6.1 Conversión en función del tiempo .

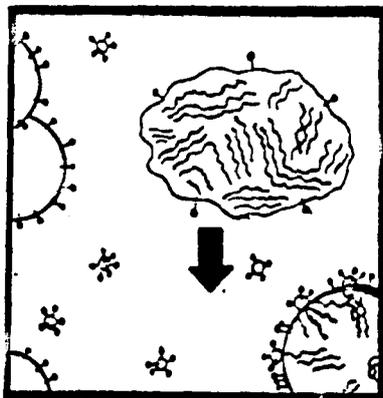
S/aMS : 50/50 (experimento 6) .



a.



b.



c.

Fig. 4.4.6.5 Formación de flóculos en la emulsión :

- a) Coalescencia de gotas .
- b) Absorción de partículas de polímero .
- c) Floculación de polímero hinchado .

4.5 Efecto de la temperatura .

Al disponerse de datos (9) de copolimerización a 55 y 60°C con una proporción S/AMS : 75/25 ha sido posible la determinación de valores de la constante de homopolimerización a estas temperaturas . Además , ya se disponía del valor correspondiente a 50 °C .

Tabla 4.5.1 k_{p22} a distintas temperaturas .

T (° C)	k_{p22} (li/mol s)
50.0	6.30
55.0	6.55
60.0	6.80

Si se utilizan los valores anteriores de k_{p22} la energía de activación obtenida es :

$$E_{apl} = 8.22 \pm 0.314 \text{ kJ / mol}$$

Valor extraordinariamente bajo comparado con el de otros monómeros (p. ej . para S , $E_{apl} = 26 \text{ kJ / mol}$) .

A temperaturas inferiores a 50 ° C el descenso en las constantes de polimerización y en la velocidad de iniciación impide alcanzar conversiones considerables (corrida (8)) . Esto ha impedido la determinación de k_{p22} a temperaturas más bajas que las presentadas . (fig. 4.5.1)

EFFECTO DE LA TEMPERATURA .

S/aMS - 10/28

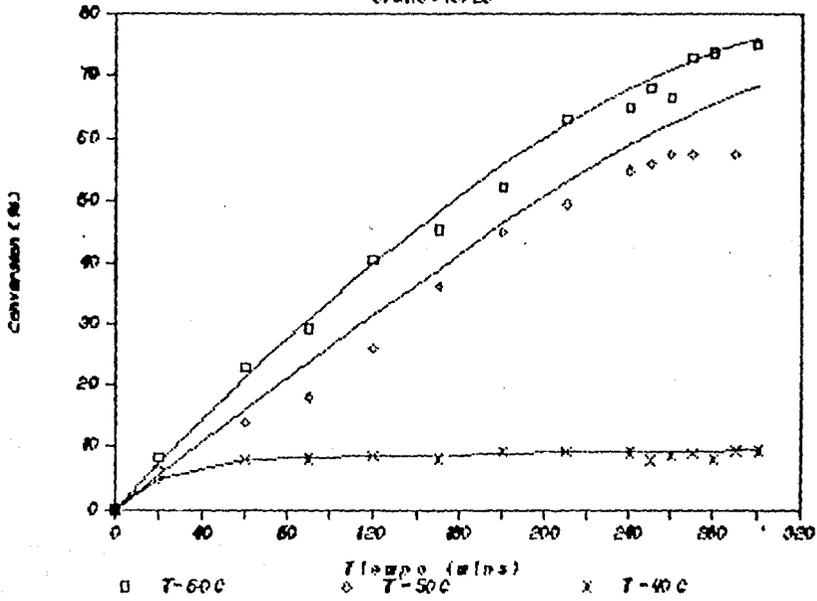


Fig. 4.5.1 Influencia de la temperatura .

S/aMS : 75/25 .

4.6 Efecto de la proporción de emulsificante .

Al aumentar el nivel de emulsificante para una proporción S/AMS : 75/25 a 50 ° C se observa , lógicamente , un incremento en el número de partículas .

Experimento	Proporción de emulsificante	Np (10 ¹⁴ parts/cc)
4	1 em.	4.20
9 (9)	2 em.	5.95
10 (9)	3 em.	7.00

(* 1 em : 2.5 g DSS / 600 g agua)

Se podría pensar que el problemas de floculación del polímero y del monómero se resolvería añadiendo al sistema mas emulsificante . Por lo general esto no es así (ver fig. 4.6.1) ; a tiempos de reacción inferiores a 240 mins. se observa una buena correspondencia experimental con la simulación pero a tiempos mayores se da un estancamiento de la conversión y se observa floculación . Aproximadamente en este tiempo se ha dado lugar a una coalescencia apreciable de las gotas (fig. 4.4.6.5) . El fenómeno es bastante complejo y poco reproducible , pero parece ser la única explicación posible a la pérdida de estabilidad en la emulsión .

Efecto del emulsificante .

S/MS : 70/30

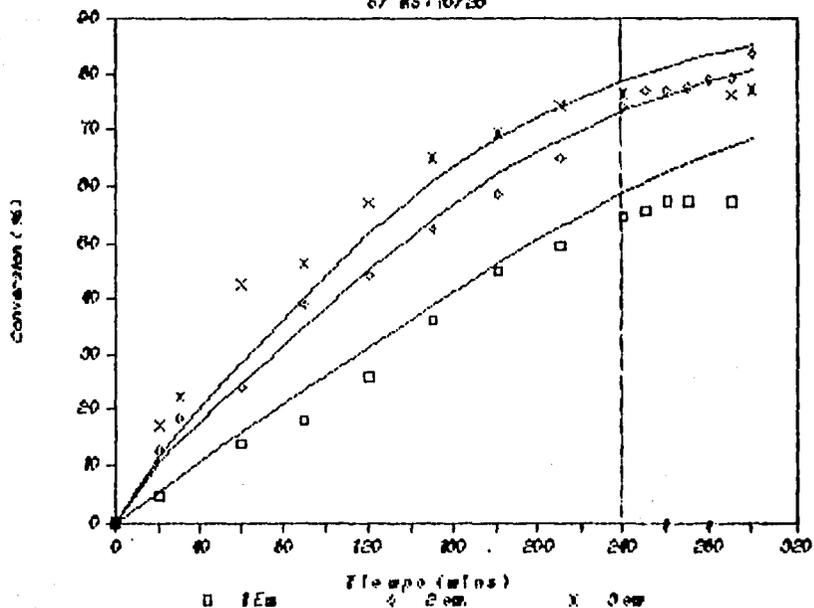


Fig. 4.6.1 Influencia de la proporción de emulsificante .

S/oMS : 75/25 .

4.7. Cuantificación del efecto antepenúltimo .

Al analizar diversas reacciones de copolimerización en emulsión del sistema S- α MS se han encontrado dificultades de tipo cinético y coloidal que impiden alcanzar conversiones altas en tiempos razonables . Si lo que importa es obtener copolímeros ricos en α MS entonces las dificultades cinéticas deberán considerarse como factores de mayor peso durante la evolución de la reacción . Sin embargo , de estos problemas cinéticos ¿Cuál es el más determinante : la baja reactividad del α MS ó el EAP ? . En otras palabras ¿ Es posible describir a este sistema simplemente como una copolimerización normal en la que uno de los monómeros es extremadamente poco reactivo ? y , de no ser así , a partir de que rango de la composición de la alimentación comienza a hacerse el EAP y en que medida ? Es posible saber esto si se analiza una variable clave de la polimerización en emulsión ; la velocidad de reacción r_p , que es la suma de las velocidades parciales y de la que dependen la conversión , la composición del copolímero y los pesos moleculares .

Una copolimerización normal puede ser descrita como una reacción en la que la constante K es infinita , en otras palabras , en la que no hay EAP y que se puede cuantificar unicamente con el modelamiento de Nomura . Denotemos a la velocidad total de esta reacción como $r_{p,K=\infty}$ y a la velocidad que se obtiene cuando el EAP no es nulo como $r_{p,K}$ (que se obtiene en el modelamiento presentado en este trabajo) . Entonces la reducción porcentual de

rp por EAP sería :

$$\Delta r_p (\%) = [(r_{p,K=\infty} - r_{p,K}) / r_{p,K}] \times 100 \quad (4.7.1)$$

.Esta reducción de rp es una medida de la influencia del EAP .

En la figura 4.7.1 correspondiente a S/ α MS : 65/35 (experimento 5) se muestran las curvas de velocidad de reacción considerando y sin considerar la influencia del EAP . Casi no hay diferencia entre los dos tipos de modelamiento ; las reducciones por EAP no llegan al 3 % . Por tanto , se debe concluir que el EAP no tiene una gran influencia hasta esta composición de α MS en la alimentación .

Observese , en cambio , el gráfico correspondiente a una alimentación S/ α MS : 50/50 (experimento 6 , fig. 4.7.2) . En este caso las diferencias son notables y la disminución de la velocidad de reacción por EAP alcanza el 12 % (fig. 4.7.4) . Los dos tipos de modelamiento para este sistema no son equivalentes (como podría hacer pensar el caso anterior) y el que describe mejor al sistema es el que considera el EAP (gráficas en 4.4.6) .

Al aumentar todavía más la proporción de α MS en la alimentación seguramente no se podría contar con conversiones elevadas debido a problemas de coalescencia . Sin embargo , la simulación es capaz de proporcionar la información sobre este caso . En la figura 4.7.3 se presentan las velocidades de reacción rp modeladas con $K = \infty$ y $K = 0.113$ ($T = 50^\circ\text{C}$) para una alimentación para una alimentación S/ α MS : 35/65 . Np ha sido supuesto igual al del experimento 6 . En este caso las diferencias son enormes (

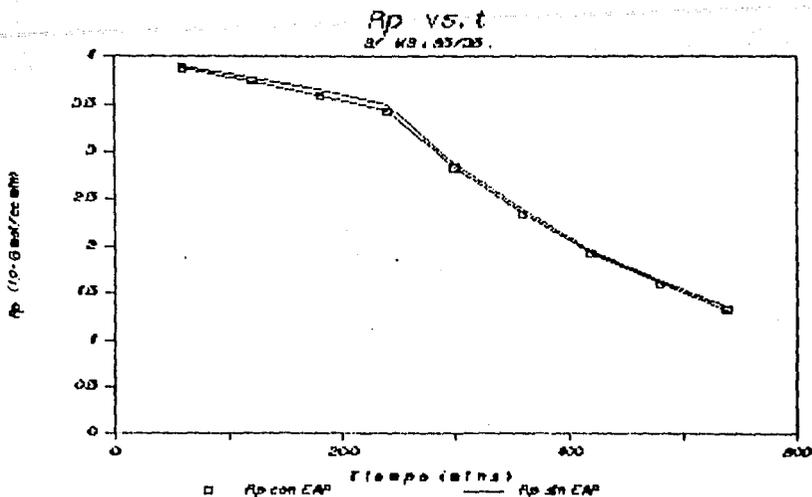


Fig. 4.7.1 Velocidades de reacción r_p con y sin EAP.

S/aMS : 65/35 . $T = 50^\circ\text{C}$.

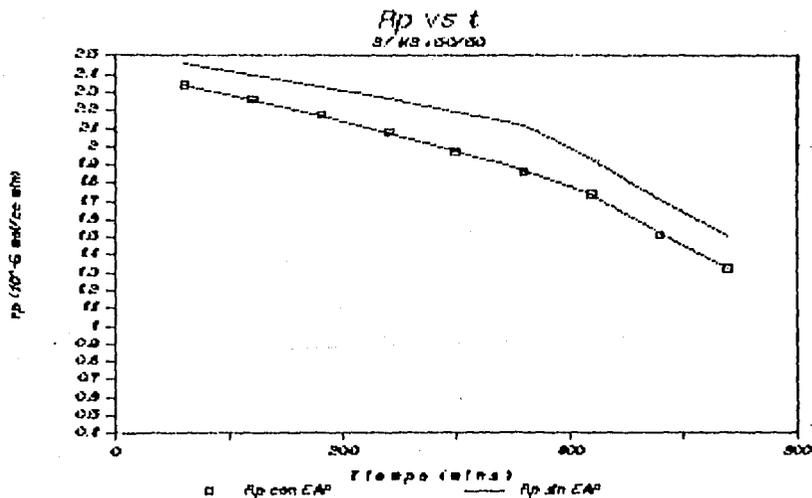


Fig. 4.7.2 Velocidades de reacción r_p con y sin EAP.

S/aMS : 50/50 . $T = 50^\circ\text{C}$.

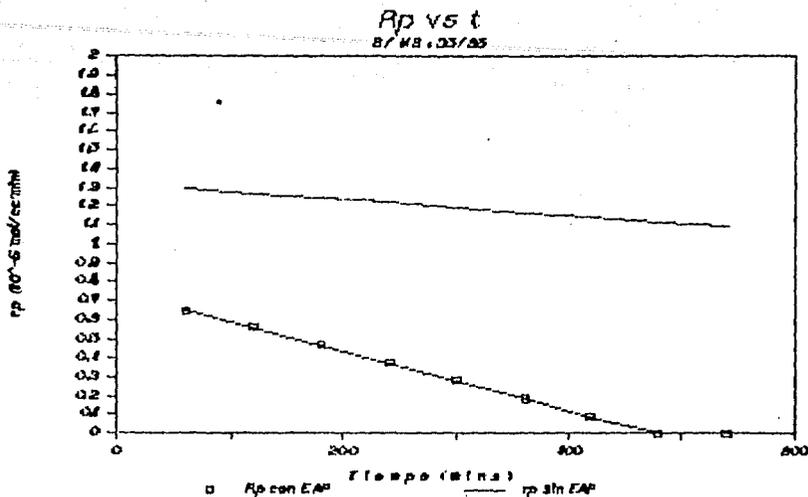


Fig. 4.7.3 Velocidades de reacción rp con y sin EAP.

S/aMS : 35/65 . $T = 50^{\circ}C$.

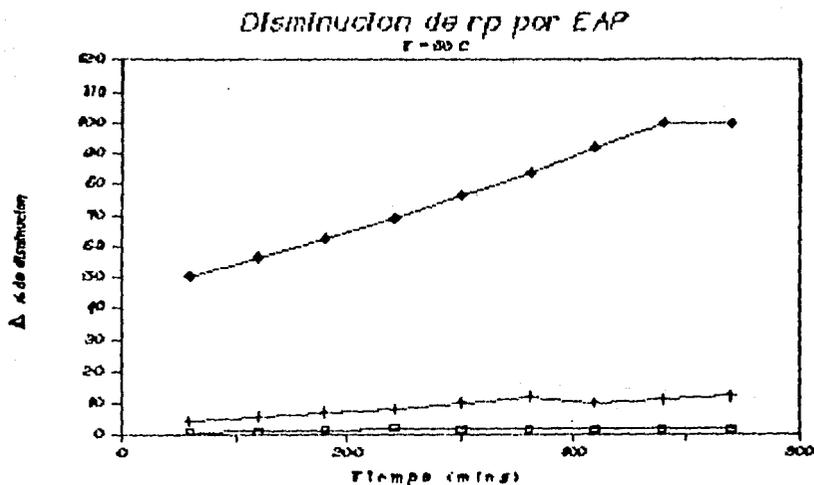


Fig. 4.7.4 Disminución (%) de la velocidad de reacción rp por EAP . (□ S 65% , + S 50% , ◆ S 35%) .

fig. 4.7.4) y a grado tal que el EAP es capaz de detener la reacción a los 480 mins. (en estas condiciones la conversión sería apenas de un 12 %) . Mientras que los modelos de copolimerización normal en emulsión no imponen un límite a la composición de la alimentación (de hecho , el límite es la homopolimerización) , el modelamiento con EAP indica que no es conveniente rebasar el 50 % de α MS en la alimentación y señala la imposibilidad de homopolimerizar al α MS en estas condiciones .

5. CONCLUSIONES .

La copolimerización en emulsión del S y del α MS es un sistema de reacción de gran complejidad pues en él ocurren diversos tipos de problema a los que hay que identificar y cuantificar . El primero de ellos es el concerniente a la baja capacidad de reacción del α MS pues este monómero posee una constante de homopolimerización extremadamente baja (alrededor de $1/20$ de la del S a 50°C) así como una energía de activación muy reducida . Además , las relaciones de reactividad no favorecen su adición a la cadena durante la copolimerización con el S .

La pérdida en la magnitud de la velocidad de reacción a través del tiempo hasta alcanzarse una conversión casi constante es en gran medida una consecuencia de esta baja reactividad y no una influencia del efecto vítreo , como en la mayor parte de las polimerizaciones por radicales libres . De hecho , no ha sido necesario recurrir a ecuaciones de disminución de las constantes de polimerización por vitrificación de las cadenas para explicar este comportamiento .

El reducido poder de reacción del α MS se observa también al hacerse descender la temperatura del sistema pues a temperaturas inferiores a 50°C las conversiones finales alcanzadas son sumamente bajas , con lo que al límite superior de reacción de 61°C (T_c) se añade este límite inferior .

Otra consecuencia de la baja capacidad de reacción del α MS es que para hacerlo reaccionar en emulsión y poder formar un número

de partículas suficiente grande , es necesario recurrir a un sistema muy activo de iniciación , lo cual no se logra utilizando tan solo un iniciador térmico sino empleando un par redox .

Sin embargo , la baja reactividad del α MS no basta para explicar el comportamiento de este sistema de copolimerización . Al irse incrementando la proporción de α MS en la alimentación la influencia del efecto antepenúltimo va haciéndose cada vez más fuerte y se manifiesta en crecientes reducciones de la velocidad de reacción . Esto hace poco recomendable efectuar reacciones con alimentaciones que contengan más de un 50 % de α MS pues el EAF puede incluso detener la reacción , lo que concuerda con la principal evidencia de la existencia de este fenómeno : la imposibilidad de hacer homopolimerizar al α MS .

A estos dos fenómenos se añade un tercero menos cuantificable y poco reproducible , por tanto más problemático : la pérdida de estabilidad de la emulsión . Al transcurrir tiempos considerables de reacción y habiendo cantidades grandes de monómero residual en el sistema se observa la floculación de masas de polímero hinchado en el monómero . Esto se ha explicado como el resultado de la coalescencia de gotas de monómero durante el intervalo II de la polimerización en emulsión y la posterior disolución de las partículas polimericas en su seno hasta formar un conglomerado inestable . Todo ello se manifiesta en una drástica caída de las velocidades de reacción .

Para predecir y comprender la evolución de este sistema ha

sido necesario desarrollar un programa de simulación basado en un modelo que considere tanto la baja reactividad del α MS como el EAP . Para ello se se ha procurado establecer un mínimo de suposiciones razonables en la descripción del comportamiento de la reacción y en la obtención de los parámetros de de cálculo . Los resultados han sido satisfactorios al confrontar los valores predichos para los productos con los determinados por diversas técnicas de caracterización (gravimetría , DL , RMN y DSC).

Además , el modelamiento ha permitido no sólo la predicción de propiedades y la planeación experimental sino también una comprensión más profunda de los fenómenos que ocurren durante la copolimerización en emulsión con efecto antepenúltimo .

APENDICE A .

Ecuaciones para la predicción de la temperatura de transición vítreas .

Actualmente se dispone de diversos modelos para el cálculo de la T_g , algunos muy sencillos , otros más complicados pero que intentan ser más exactos . Entre los de uso común se tiene a los siguientes .

A.1 . Ecuación de Fox .

Esta ecuación , la más utilizada , considera a la T_g del copolímero como una función de la composición molar y de las temperaturas de transición vítreas de los homopolímeros .

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} \quad (A.1)$$

A.2 . Ecuación de Johnston .

Se trata de una ecuación con la que se establece que el valor de T_g depende no solo de las composiciones molares y de las temperaturas de transición vítreas de los homopolímeros sino además de la temperatura de transición vítreas del copolímero perfectamente alternado T_{g12} y de las probabilidades condicionales de formación de diadas (P_{11} , P_{12} , P_{21} y P_{22}) .

$$1/T_g = W_1 P_{11}/T_{g1} + W_2 P_{22}/T_{g2} + (W_1 P_{12} + W_2 P_{21}) / T_{g12} \quad (A.2)$$

Para el sistema S- α MS (S:M1 , α MS:M2) se tiene :

$$P_{12} = 1 / (1 + r_1 [M1]/[M2]) \quad (A.3)$$

$$P_{11} = 1 - P_{12} \quad (A.4)$$

$$P_{21} = \frac{1}{1 + r_2[M2]/[M1] \{ 1 + (\beta/K) / [\gamma(1-\beta) + 1] \}} \quad (A.5)$$

$$P_{22} = 1 - P_{21} \quad (A.6)$$

A.3 Ecuación de Barton .

Esta teoría propone una ecuación en términos de la distribución secuencial de diadas n'_{ij} e introduciendo el número de enlaces rotables (α_{ij}) de los grupos atómicos más pesados que el hidrógeno .

$$Tg = n'_{11} Tg_1 + n'_{22} Tg_2 + (n'_{12} + n'_{21}) Tg_{12} \quad (A.7)$$

La distribución secuencial de diadas es :

$$n'_{ij} = (F_{ij} \alpha_{ij}) / (\sum_{i,j} F_{ij} \alpha_{ij}) \quad (A.8)$$

donde : $F_{11} = P_{21} P_{11} / (P_{12} + P_{21}) \quad (A.9)$

$$F_{22} = P_{12} P_{22} / (P_{12} + P_{21}) \quad (A.10)$$

$$F_{12} = P_{21} P_{12} / (P_{12} + P_{21}) \quad (A.11)$$

Para el sistema S- α MS los valores de α_{ij} son los siguientes :

$$\alpha_{11} = 6$$

$$\alpha_{22} = 7$$

$$\alpha_{22} = 8$$

La figura A.1 ilustra el cálculo de α_{ij} .

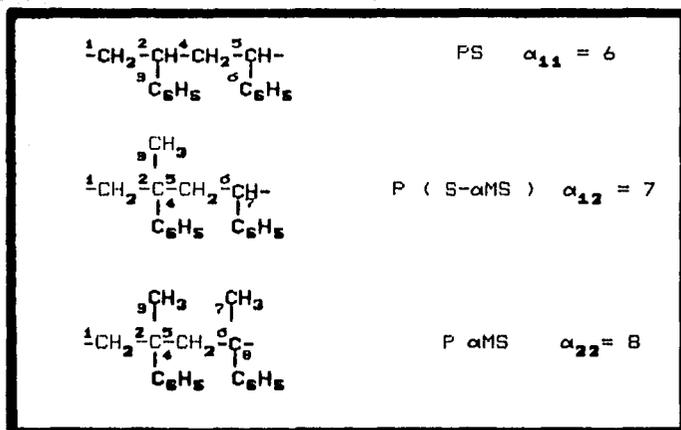


Figura A.1 Número de enlaces rotables α_{ij} para el sistema de copolimerización S- α MS.

En la figura A.2 se han graficado algunas determinaciones de la temperatura de transición vítrea para diversas composiciones másicas de copolímero. También se han trazado las curvas generadas por los modelos de Fox, Johnston y Barton. Como se puede observar, la mayor parte de los datos experimentales se aproximan a la línea de la ecuación de Fox.

Tg vs W2

S/G/W6

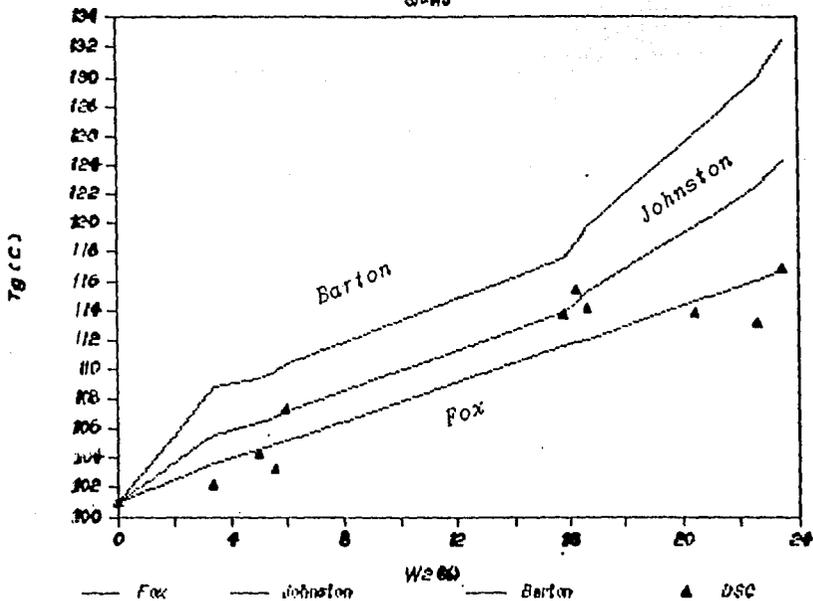


Fig A. 2 Modelos para Temperatura de transición vítrea .

APENDICE B .

Listados de programas de simulación .

a) Homopolimerización en emulsión .

b) Copolimerización en emulsión con EAP.

NOMENCLATURA : HOMOPOLIMERIZACION EN EMULSION .

Programa	Variable	
NA	NA	: número de Avogadro .
DT	Δt	: tamaño de paso (R - K) .
NR	\bar{n}	: número de radicales promedio por partícula .
T	t	: tiempo .
X	x	: conversión .
VF	Vf	: volumen libre .
MM	MWm	: peso molecular del monómero .
DM , DP	dm , dpl	: densidades del monómero y del polímero .
CP , CP1	[M]p	: concentración del monómero en la partícula .
KPO , KP	kp	: constante de polimerización .
KM	km	: coeficiente de transferencia al monómero .
B	B	: parámetro de la ec. de Hamielec .
VC	Vc	: volumen libre crítico .
ALM ,ALP	α_m , α_p	: coeficientes de expansibilidad térmica del monómero y del polímero .

Nomenclatura : Homopolimerización en emulsión .

(Continuación ...)

Programa	Variable .
TM	T : temperatura .
TGM , TGP	T_m , T_g : temperaturas de transición vítrea del monómero y del polímero .
RW	R_i : velocidad de descomposición del iniciador .
MO	$[M]_0$: razón m/a inicial .
NP	N_p : número de partículas .
CM	C_m : constante de transferencia al monómero .
BT	β : parámetro de cálculo de la longitud cinética media .
MN1 , MW1	M_n^i , M_w^i : pesos moleculares promedio instantáneos .
MN , MW	M_n , M_w : pesos moleculares promedio acumulativos .
MG	m_g : masa de las gotas .
FI	ϕ_m : fracción de monómero en la partícula .
DX	dx/dt : derivada de la conversión respecto al tiempo .

```

10 REM PROGRAMA DE HOMOPOLIMERIZACION
20 REM EN EMULSION
30 REM ( HPLM )
40 REM FUNCION DE REDONDEO A 2 DECIMALES
50 DEF FNR(X) = INT (100*X + .5 )/100
60 IN1=0
70 IN2=0
80 DT = 1
90 NA= 6.023E+23
100 NR= .5
110 REM CONDICIONES AL INICIO DEL INTERVALO II
120 T =5
130 X = .18154
140 VF= .11
150 REM VALORES DE PLM DEL MONOMERO
160 READ MM,DM,DP
170 READ CF1,KPO,KM
180 REM VALORES DE ECS DE HAMIELEC
190 READ B,VC
200 READ ALM,ALP
210 READ TM,TGM,TGP
220 REM VALORES DE LA CORRIDA
230 READ RW
240 READ MO, NP
250 REM RUNGE-KUTTA
260 FOR J= 1 TO 180
270 T=T
280 XC= X
290 GOSUB 620
300 KX1=DX
310 XC= X + DT/2*KX1
320 GOSUB 620
330 KX2 = DX
340 XC = X + DT/2*KX2
350 GOSUB 620
360 KX3= DX
370 T = T + DT
380 XC = X + DT*KX3
390 GOSUB 620
400 KX4 = DX
410 X = X + DT/6*(KX1+ 2*(KX2+KX3) + KX4)
420 REM CALCULO DE PESOS MOLECULARES
430 CM = KM/KP
440 BT = 60*RW/(NA*MO*KX4)
450 REM PESOS MOLECULARES INSTANTANEOS
460 MN1 = MM/(BT/2 + CM)
470 MW1 = MM*(2*CM+ 3*BT)/(CM + BT)^2
480 IN1 = (X-X1)/MN1 + IN1
490 IN2 = (X-X1)*MW1 + IN2
500 REM PESOS MOLECULARES ACUMULATIVOS
510 MN = X/IN1
520 MW = IN2/X
530 X1= X
540 REM IMPRESION DE RESULTADOS
550 IF INT(T/15)<> (T/15) THEN 590
560 PRINT "T=";T;" X (%)=";FNR(X*100)
570 PRINT "MN=";MN;" MW=";MW
580 PRINT
590 NEXT J
600 END

```

```

610 REM HOMOPOLIMERIZACION EN EMULSION
620 REM SUBROUTINA DE CALCULO DE (DX/DT)
630 IF (VF<= VC) THEN 660
640 KP = KPO
650 GOTO 680
660 REM CALCULO DEL EFECTO VITREO
670 KP = KPO*EXP(-B*(1/VF - 1/VC))
680 MG = MO*MM*((1-XC) - XC*MM*CP1/(DP*(1-MM*CP1/DM)))
690 IF MG >0 THEN 740
700 REM CP EN EL INTERVALO III
710 CP = DM*(1-XC)/MM/(1 + XC*(DM/DP -1))
720 GOTO 750
730 REM CP EN EL INTERVALO II
740 CP = CP1
750 FI = CP*MM/DM
760 REM CALCULO DEL VOL. LIBRE
770 VF = (.025 + ALM*(TM-TGM))*FI + (.025+ ALP*(TM-TGP))*(1-FI)
780 REM DX/DT
790 DX = 60*KP*CP*NR*NP/(MO*NA)
800 RETURN
810 REM DATOS DE HPLM DE EST REDOX
820 DATA 104.14, 0.905,1.05
830 DATA 5E-3,1.25E5,2.52
840 DATA 1.00,0.052
850 DATA 1E-3,2.5E-4
860 DATA 50,-88.2,101
870 DATA 0.75E 13
880 DATA 1.897E-3,3.093311E14

```

NOMENCLATURA : COPOLIMERIZACION EN EMULSION .

Programa	Variable	
NA	NA	: número de Avogadro .
NR	\bar{n}	: número de radicales promedio por partícula .
NR1 , NR2	\bar{n}_1, \bar{n}_2	: número de radicales promedio por partícula de tipo 1 y 2 .
ND2	\bar{n}'_2	: número de radicales promedio con una secuencia terminal de 3 ó más AMS .
T	t	: tiempo .
X, X1, X2	x, x1, x2	: conversiones total y parciales .
KP (I,J)	$k_{p_{ij}}$: constante de polimerización ij.
R1,R2	r1, r2	: razones de reactividad .
R	K	: constante de equilibrio del EAP .
KD22	k'_{22}	: constante de depolimerización .
KM	k_m	: coeficiente de transferencia al monómero .
RW	Ri	: veloc. de descomp. del inic.

Nomenclatura : Copolimerización en emulsión .

(Continuación ...)

Programa	Variable .	
MO1, MO2	$[M1]_0, [M2]_0$: tasas iniciales de monómero .
MM1, MM2	MW_{m1}, MW_{m2}	: pesos moleculares de monómeros .
DM1, DM2	d_{m1}, d_{m2}	: densidad de monómeros .
DP	d_{pl}	: densidad de polímero .
F11, F12	ϕ_{g1}, ϕ_{g2}	: fracciones de monómeros en las gotas .
MG1, MG2	m_{g1}, m_{g2}	: masas de monómero en las gotas .
CM , CM1, CM2	$[M]_p, [M1]_p, [M2]_p$: concentraciones en la partícula .
NP	N_p	: número de partículas .
TG1, TG2	T_{g1}, T_{g2}	: Temperaturas de Transición vítrea .
Y1	Y_1	: composición molar de copolímero .
W1	W_1	: composición m \acute{a} sica de copolímero .
CTM	C_m	: constante de tranf. al monóm.

Nomenclatura : Copolimerización en emulsión .

(Continuación ...)

Programa	Variable .
BT	β : parámetro de cálculo de la longitud cinética media .
PMM	$\overline{M_{Wn}}$: peso molecular promedio de la mezcla de monómeros .
MN1, MW1	M_{ni} , M_{wi} : pesos moleculares promedio instantáneos .
MN, MN	M_n , M_w : pesos moleculares promedio acumulativos .
MPM	\bar{M} : peso molecular promedio de la unidad de cadena .
BET, GM	β, γ : parámetros del EAP .
DX1, DX2	dx_1/dt dx_2/dt : derivadas de la conversión respecto al tiempo .

```

10 REM COPOLIMERIZACION EN EMULSION CON EAP
20 REM PROGRAMA DPLM
30 REM VERSION CON PESOS MOLECULARES
40 REM Y CALCULO DE TG (FOX)
50 DEF FNR(X)= INT (X*1000! + .5)/1000!
60 NA= 6.023E+23
70 DT =1
80 NR= .5
90 REM CONDICIONES INICIALES INTERV. II
100 T=0
110 X1=0
120 X2= 0
130 REM VALORES GRALES DE LA COPOLIM.
140 READ MM1,MM2,DM1,DM2,DF
150 READ CM
160 READ KP(1,1),KP(2,2),R1,R2,R
170 KP(1,2)= KP(1,1)/R1
180 KP(2,1) = KP(2,2)/R2
190 KD22= KP(2,2)/(R*1000)
200 READ KM
210 READ RW
220 REM VALORES DE LA CORRIDA
230 READ MO1,MO2
240 MO= MO1+ MO2
250 MM= MO1*MM1 +MO2*MM2
260 REM CALC. DE CONC. DE ALIM.
270 CM1= CM*F11
280 CM2= CM*F12
290 MG1= MO1*MM1
300 MG2= MO2*MM2
310 READ NP
320 REM VALORES DE TG
330 READ TG1,TG2
340 REM RUNGE-KUTTA
350 FOR J= 1 TO 310
360 XC1= X1
370 XC2= X2
380 GOSUB 880
390 K1=DX1
400 L1= DX2
410 XC1= X1 +DT/2*K1
420 XC2= X2 +DT/2*L1
430 GOSUB 880
440 K2= DX1
450 L2= DX2
460 XC1= X1 + DT/2*K2
470 XC2= X2 + DT/2*L2
480 GOSUB 880
490 K3= DX1
500 L3= DX2
510 XC1= X1 + DT*K3
520 XC2= X2 + DT*L3
530 GOSUB 880
540 K4= DX1
550 L4= DX2
560 X1= X1 + DT/6*(K1+2*K2+2*K3+K4)
570 X2= X2 + DT/6*(L1 +2*L2+2*L3+L4)
580 REM CALCULO DE LA CONVERSION TOTAL
590 X =(MO1*X1+MO2*X2)/MO
600 REM CALCULO DE LA COMPOSICION DE COPOLIMERO
610 Y1= MO1*X1/(MO*X)
620 Y2= T + DT

```

```

630 REM CALCULO DE PESOS MOLECULARES
640 CTM= 30*KM*CM*NP/NA/(MO1*DX1 + MO2*DX2)
650 BT= 60*RW/NA/(MO1*DX1+MO2*DX2)
660 PMM= (MM1*CM1+MM2*CM2)/CM
670 REM PESOS MOLECULARES INSTANTANEOS
680 MN1= PMM/(BT/2 + CTM)
690 MW1= PMM*(2*CTM+3*BT)/(CTM+ BT)^2
700 REM PESOS MOLECULARES ACUMULATIVOS
710 IN1=(X-XA)/MN1 + IN1
720 IN2 = (X-XA)*MW1 + IN2
730 MN =X/IN1
740 MW = IN2/X
750 XA= X
760 REM CALCULO DE TG (FOX )
770 MFM = MM1*Y1 + MM2*(1-Y1)
780 W1 = Y1*MPM/MM1
790 TGP = (W1/TG1 + (1-W1)/TG2)^-1
800 REM IMPRESION DE RESULTADOS
810 IF (T/30)< > INT (T/30) THEN 860
820 PRINT " T =";T; "MINS           X(%)= ";FNR(X*100)
830 PRINT " X1(%)= ";FNR(X1*100);"           X2(%)= "; FNR(X2*100)
840 PRINT " Y1 (% MOL) = ";FNR(Y1*100);" TG , FOX = ";FNR (TGP -273.16);" C"
850 PRINT " MN = ";FNR(MN);" G/MOL MW =";FNR(MW); " G/MOL "
860 NEXT J
870 END

```

```

880 REM SUBROUTINA DE CALCULO DE DX1/DT Y DX2/DT
890 XC= (MO1*XC1 +MO2*XC2)/MO
900 IF MG2 < = 0 THEN 1080
910 IF MG1 < = 0 THEN 1020
920 FI1 = MO1*(1-XC1)/(MO*(1-XC))
930 FI2 = 1 -FI1
940 CM1= CM*FI1
950 CM2= CM*FI2
960 MP1= (MM1*CM1*MM*XC/DP)/((1- MM1*CM1/DM1 - MM2*CM2/DM2)
970 MP2= MP1*MM2*CM2/(MM1*CM1)
980 MG1= MO1*MM1*(1-XC1) - MP1
990 MG2= MO2*MM2*(1-XC2) - MP2
1000 GOTO 1130
1010 REM INTERVALO III
1020 MP1= MO1*MM1*(1-XC1)
1030 MP2= (CM*(MP1/DM1 + MM*X/DP)- MP1/MM1)/(1/MM2 - CM/DM2)
1040 CM1= (MP1/MM1)/(MP1/DM1 + MP2/DM2 + MM*X/DP)
1050 CM2= CM - CM1
1060 MG2 = MO2*MM2*(1-XC2) - MP2
1070 GOTO 1130
1080 MP1= MO1*MM1*(1-XC1)
1090 MP2= MO2*MM2*(1-XC2)
1100 CM1= (MP1/MM1)/(MP1/DM1 + MP2/DM2 + MM*X/DP)
1110 CM2= CM1*(MP2/MM2) / (MP1/MM1)
1120 REM CALC. DE NUM. DE RADIC.
1130 A= KP(2,1)*CM1/(KP(1,2)*CM2)
1140 NR1= A*NR/(1+A)
1150 NR2= NR-NR1
1160 REM EFECTO ANTEPENULTIMO
1170 B= 1 +R*1000!*CM2+ R/R1*CM1*1000!
1180 BET= (B-SQR(B^2 -4*R*CM2*1000!))/2
1190 GM= (R/R2*CM1*1000!+ R*CM2*1000!- BET)/(R*CM2*1000!)
1200 ND2= BET/(GM*(1-BET)+1) *NR2
1210 REM CALCULO DE DX1/DT Y DX2/DT
1220 DX1= 60*(KP(1,1)*CM1*NR1 + KP(2,1)*CM1*NR2)*(NF/(NA*MO1))
1230 DX2= 60*(KP(2,2)*CM2*NR2- KD22*ND2 + KP(1,2)*CM2*NR1)*(NF/(NA*MO2))
1240 RETURN
1250 DATA 104.14,118.18,0.903,0.91,1.15
1260 DATA 5E-3
1270 DATA 1.25E5,6.30E3,1.3,.3,.1130
1280 DATA 1.5
1290 DATA .75E13
1300 DATA 1.80E-3,5.33E-4
1310 DATA 4.200E14
1320 DATA 374.66,449.16

```

BIBLIOGRAFIA .

1. Bandrupt F., POLYMER HANDBOOK ,E.H. Immergut , II (1975).
2. Bueche F., PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS , Wiley , N. Y. (1962) .
3. García Rubio L.H., Mac Gregor J.F. y Hamielec A.E. , ADV. CHEM. SERIES , 203, 311 (1983) .
4. Gardon J.L. , J. POLYM. SCI. A1 , 11 , 241 (1973).
5. Gómez A.S., Soares B.G. J. POLYM SCI. A : POLYM. CHEM . 353 ,63 (1987) .
6. Hansen F.K. , Ugelstad J. "PARTICLE EMULSION MECHANISMS " , en Irja Piirma , " EMULSION POLYMERIZATION " , Academic Press , Londres (1982) .
7. Kirk-Othmer , ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY , 3^a ed., Vo. 21 , J. Wiley , N.Y. (1983) .
8. Lowry G.G. , J. POLYM. SCI. , 42, 463 (1960) .
9. Luna F. , TESIS , Facultad de Química , UNAM , México (1990) .
10. Marten F.L. , Hamielec A.E. , J. APPL. POLYM. SCI., 27, 489 (1982) .
11. Nomura M. , Fujita K. , MAKROMOL. CHEM. SUPPL., 25 (1985).
12. Nomura M. , " DESORPTION AND REABSORPTION OF FREE RADICAL IN EMULSION POLYMERIZATION " , en Irja Piirma , EMULSION POLYMERIZATION , Academic Press , Londres (1982) .

13. Odian G. PRINCIPLES OF POLYMERIZATION , J. Wiley , N.Y. (1970). P. 270 .
14. O'Driscoll K.F. , Gasparro F.P., J. MACROMOL. SCI. CHEM., A1, 643 (1967) .
15. Phalip P.Y. et alt. , POLYM. BULL. 12,331 (1984).
16. Ramírez W., TESIS , Universidad Claude Bernard , Lyon I .
17. Sawada H., THERMODYNAMICS OF POLYMERIZATION , cap. 9 y 10 , Marcel Dekker , N.Y. (1976).
18. Soh S.K., Sundberg D.C., J. OF POLYM. SCI. : C, 20, 1345 (1982) .
19. Van Krevelen D.W. , PROPERTIES OF POLYMERS , Elsevier , Amsterdam (1986).
- 20 Vázquez F.S. , Ramírez W , Cruz M.A. MEMORIAS . IV SIMPOSIO NACIONAL DE POLIMEROS , SPM , México (1989).