

300618

8
2e
1



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

**SIMULACION DE LA CINETICA DE
COPOLIMERIZACION VIA RADICALES LIBRES DEL:**

**2-HIDROXIETIL METACRILATO - CO - METIL
METACRILATO**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

ALICIA GUTIERREZ CABRERA

DIRECTOR DE TESIS: M.C. JOSE LUIS GONZALEZ D.

MEXICO, D. F.

1990



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.

INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCION

- I.1 Objetivos
- I.2 Metodología
- I.3 Generalidades
- I.4 Esquema Cinético
- I.4.1 Iniciación
- I.4.2 Propagación
- I.4.2.1 Reactividad
- I.4.3 Transferencia de cadena
- I.4.4 Terminación
- I.5 Microestructura
- I.6 Monómeros

CAPITULO II: BASES TEORICAS

- II.1 Polímeros y Polimerización
- II.2 Copolimerización
- II.2.1 Esquemas Cinéticos de Copolimerización
- II.2.1.1 Polimerización en Cadena
- II.2.1.2 Polimerización en Etapas
- II.3 Copolimerización por Radicales Libres
- II.3.1 Iniciación por Peróxidos y Azocompuestos
- II.3.1.1 Azo-bis-isobutironitrilo
- II.3.1.2 Otros Azocompuestos
- II.3.1.3 Peróxido de Benzoino
- II.3.1.4 Otros peróxidos
- II.3.2 Propagación por Modelo Terminal
- II.3.2.1 Balances de Materia
- II.3.2.2 Reactividad
- II.3.2.3 Tipo de Comportamiento en la Copolimerización
- II.3.3 Transferencia de Cadena
- II.3.4 Terminación
- II.3.5 Expresiones de Velocidad
- II.4 Microestructura
- II.4.1 Peso Molecular
- II.4.2 Longitud Cinética de Cadena
- II.4.3 Grado de Polimerización (DP)
- II.4.3.1 Efectos de la Transferencia de Cadena en el DP
- II.4.4 Probabilidad de Formación de Diadas y Triadas

CAPITULO III: PROPIEDADES DE LOS MONOMEROS

- III.1 Generalidades
- III.2 Propiedades Físicas y Termodinámicas
- III.3 Propiedades Químicas
 - III.3.1 Reacciones de Preparación
 - III.3.2 Reacciones del Doble Enlace
 - III.3.3 Reacciones Específicas del 2-HEMA
- III.4 Temperatura de Transición Vítreas
- III.5 Peso Molecular y Propiedades Mecánicas
- III.6 Polimerización por Radicales Libres
- III.7 Aplicaciones
 - III.7.1 Aplicaciones No Rígidas
 - III.7.2 Aplicaciones Rígidas

CAPITULO IV: MODELO CINETICO

- IV.1 Obtención de las Derivadas
 - IV.1.1 Derivadas de Concentración
 - IV.1.2 Procedimiento de Solución
 - IV.1.3 Cálculo de las Derivadas de Temperatura
 - IV.1.3.1 Balances de Energía
 - IV.1.4 Procedimiento de Solución
- IV.2 Cálculo de la Microestructura
 - IV.2.1 Obtención del Peso Molecular
 - IV.2.2 Procedimiento de Solución
 - IV.2.3 Cálculo de la Longitud Promedio de Secuencias
 - IV.2.3.1 Probabilidad de Formación de Díadas y Tríadas
 - IV.2.3.2 Cálculo de la Concentración de Díadas y Tríadas
 - IV.2.3.3 Longitud Promedio de Secuencias
 - IV.2.4 Procedimiento de Solución
- IV.3 Método Numérico del Runge-Kutta
 - IV.3.1 Ecuaciones Generales
 - IV.3.2 Secuencia
 - IV.3.3 Procedimiento de Solución

CAPITULO V: IMPLEMENTACION DEL PROGRAMA

- V.1 Manual del Usuario
- V.2 Diagrama de Flujo
- V.3 Variables Involucradas

CAPITULO VI: RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

- VI.1 Variación del Peso Molecular
 - VI.1.1 Con Respecto a la Concentración de Monómeros
 - VI.1.2 Con Respecto a la Concentración de Iniciador
 - VI.1.3 Con Respecto a la Temperatura de Reacción
- VI.2 Variación de la Velocidad de Propagación y de Transferencia a Monómeros
 - VI.2.1 Con Respecto a la Concentración de Monómeros
 - VI.2.2 Con Respecto a la Concentración de Iniciador
 - VI.2.3 Con Respecto a la Temperatura de Reacción
- VI.3 Variación de la Longitud de Secuencias
 - VI.3.1 Con Respecto a la Concentración de Monómeros
 - VI.3.2 Con Respecto a la Concentración de Iniciador
 - VI.3.3 Con Respecto a la Temperatura de Reacción
- VI.4 Variación de la Concentración de Diadas y Triadas
 - VI.4.1 Concentración de Diadas con Respecto a la Concentración de Monómeros
 - VI.4.2 Concentración de Triadas con Respecto a la Concentración de Monómeros
 - VI.4.3 Concentración de Diadas con Respecto a la Concentración de Iniciador
 - VI.4.4 Concentración de Triadas con Respecto a la Concentración de Iniciador
 - VI.4.5 Concentración de Diadas con Respecto a la Temperatura de Reacción
 - VI.4.6 Concentración de Triadas con Respecto a la Temperatura de Reacción
- VI.5 Variación del Calor Desprendido y del Tiempo de Reacción
 - VI.5.1 Con Respecto a la Concentración de Monómeros
 - VI.5.2 Con Respecto a la Concentración de Iniciador
 - VI.5.3 Con Respecto a la Temperatura de Reacción
- VI.6 Análisis de los Resultados
 - VI.6.1 Peso Molecular
 - VI.6.2 Velocidad de Propagación
 - VI.6.3 Velocidad de Transferencia a Monómero
 - VI.6.4 Longitud de Secuencias
 - VI.6.5 Concentración de Diadas y Triadas
 - VI.6.6 Calor Desprendido y Tiempo de Reacción

CAPITULO VII: CONCLUSIONES

ANEXO (LISTADO DEL PROGRAMA)

BIBLIOGRAFIA

C A P I T U L O I

I. INTRODUCCION

En este capítulo se tratarán los objetivos, metodología y antecedentes del presente trabajo.

I.1 OBJETIVOS

El presente trabajo se enfoca a la validación de un modelo cinético de copolimerización de radicales libres, del 2-hidroxietil metacrilato - co - Metil metacrilato, comparando los resultados teóricos con los obtenidos experimentalmente por Varma Indra K. y Choudhary Manjeet S... en su trabajo publicado en 1985 (26), así como los obtenidos por el Químico Jorge Sierra en el Laboratorio de Fisicoquímica de la División de Posgrado de la U.N.A.M. (70) en el presente año.

Este modelo toma en cuenta:

- i) Iniciación por azocompuestos (Azo-bis-iso-butironitrilo) o peróxidos; estudiada por Bevington J.C. en 1987 (18).
- ii) Propagación por modelo terminal; estudiada por Mayo, Lewis, Alfrey y Goldfinger en 1944 (2 y 56) y comprobada por Harwood en 1987 (34).
- iii) Transferencia de cadena a iniciador y monómeros; estudiada por Maric Farina en 1987 (28).
- iv) Terminación por desproporción y acoplamiento; estudiada por Russo y Manari en 1968 (69).

Dentro de los resultados se obtendrá la longitud de secuencias, la distribución de diadas y triadas (34), las velocidades de transferencia, así como el grado de copolimerización (54) y el peso molecular numeral y acumulado.

1.2 METODOLOGIA

La metodología seguida para alcanzar los objetivos antes mencionados fué:

Establecer en el primer capítulo los antecedentes del presente trabajo.

En el segundo capítulo se tratarán las bases teóricas;

- Polímeros
- Copolimerización
- Tipos de copolimerización
- Esquema cinético de copolimerización por radicales libres
- Inicialización por peróxidos y azocompuestos
- Propagación por modelo terminal
- Transferencia de cadena
- Terminación
- Microestructura
- Díadas y Triadas

y otros conceptos importantes para el entendimiento de la tesis.

En el tercer capítulo se establecen las propiedades físicas, químicas, termodinámicas y mecánicas de los metacrilatos.

En el cuarto capítulo se desarrollan las ecuaciones a utilizar en el programa y el orden que seguirán dentro de éste.

En el quinto capítulo se establece el programa que se a utilizado para lograr los objetivos antes mencionados así como las variables que se utilizan dentro de dicho programa.

En el sexto capítulo se verán los resultados del programa y se compararán estos con los resultados experimentales obtenidos por Varma Indra K. y por el Químico Jorge Sierra en el Laboratorio de Fisicoquímica de la División de Posgrado de la U.N.A.M. mediante el uso de gráficas.

En el séptimo capítulo se presentan las conclusiones a las que se llevo a través del estudio desarrollado en el presente trabajo.

1.3 GENERALIDADES

La polimerización por radicales libres comenzó a ser estudiada en 1879 por E. Simon (1) que fué el primero en reportar este tipo de reacción. Pero fué hasta 1920, con Staudinger (2) que se plantea la hipótesis de la presencia de radicales en cadena en la reacción.

La confirmación experimental de la iniciación por radicales libres fue realizada por Taylor y por W.H. Jones (76), con la descomposición del dimetilmercurio para la iniciación de la polimerización del estireno.

En 1937 Flory (29) realiza el primer tratado teórico-cinético del proceso, enunciando dos conceptos muy importantes:

- i) La idea de que los radicales son formados y destruidos por pares. y
- ii) La idea de que el peso molecular está controlado por transferencia de cadena.

En 1941 C.C. Price (66) desarrolla y publica la ecuación cinética básica para la reacción vía radicales libres:

$$-\frac{d(M)}{dt} = k(I)^{1/2} (M) = k_p \frac{(I)^{1/2} (M)}{k_t}$$

En 1945 es ya universalmente aceptada la teoría de la iniciación de polimerizaciones vía radicales libres por azocompuestos y peróxidos.

1.4 ESQUEMA CINETICO

Después de numerosos trabajos de investigación (29, 55, 46 y 57) se ha llegado a comprobar que las reacciones vía radicales libres proceden de acuerdo con los siguientes pasos fundamentales:

- i) Iniciación
- ii) Propagación
- iii) Transferencia de cadena
- iv) Terminación

1.4.1 INICIACION

Se han realizado numerosos estudios encaminados a esclarecer el mecanismo de reacción de este paso del esquema cinético, entre estos tenemos:

C.C. Price (44) y J.W. Breitenbach (22), que en 1942 mostraron que los fragmentos del iniciador se incorporan a las cadenas poliméricas.

F.F. Mayo (46 y 55), quien posteriormente estableció que existen dos procesos competitivos de segundo orden en la iniciación térmica del estireno para la generación de radicales.

En los años setentas (31 y 42) se realizan estudios dedicados a la evaluación directa de la velocidad de iniciación de la copolimerización como una función de la composición de los monómeros y la alimentación.

Bavington estudia en 1977 (18) el efecto de la presión y temperatura en los diferentes iniciadores y en la reacción misma.

En 1984 (17, 59 y 60) ya se han alcanzado resultados muy prometedores en las reacciones de iniciación con respecto a su mecánica y cinética.

Actualmente (16, 21 y 59) es aceptado que para polimerizaciones las combates de disociación del iniciador y la eficiencia del radical son afectadas, no sólo por la naturaleza química del iniciador, sino también por el medio de reacción.

1.4.2 PROPAGACION

Existen varios modelos que pretenden explicar las reacciones que se involucran en la propagación de los radicales para la formación del polímero, entre estos tenemos:

El de "copolimerización ideal", que es el caso más simple de cinética porque solo considera las velocidades relativas de adición de los monómeros creciendo en radicales poliméricos, solo involucra dos velocidades de propagación y puede ser caracterizada por una reactividad.

El "modelo terminal" (2 y 56), que involucra cuatro pasos de propagación y se caracteriza por dos reactividades.

Con respecto al modelo de "copolimerización ideal" y al "modelo terminal" tenemos que Bavington (34) establece en su artículo publicado en 1987 que: "Por lo menos un 90% de las copolimerizaciones conocidas pueden ser representadas adecuadamente por los modelos ideal o terminal".

El "modelo penúltimo", propuesto en 1946 por Alfrey y Goldfinger (58) considera la formación de cuatro radicales y necesita cuatro reactividades para ser caracterizado.

El "modelo penúltimo o antipenúltimo", desarrollado en 1960 por Ham (53), este modelo involucra ocho diferentes radicales y ocho reactividades.

Posteriormente se van desarrollando modelos más complejos para la cinética del paso de propagación: uno de ellos, propuesto por Bartlett y Nozaki (1-4) considera la participación de un complejo comonomérico en la propagación de cadena.

Esta hipótesis fué comprobada en forma experimental en 1971 por Litt (70) y en 1979 por Cais (23).

El "modelo clásico" para las copolimerizaciones binarias fué desarrollado por Melville, Noble y Watson en 1947 (57); este modelo se basa en la aceptación de que la reactividad del radical creciente está controlada por la reactividad del componente terminal de la cadena.

Algunas simplificaciones del "modelo clásico" fueron propuestas por Abkin (1), este autor asume que la velocidad de terminación es constante para varias composiciones de la alimentación de monómeros y por lo tanto solo se requiere de las velocidades de iniciación.

Otro modelo propuesto es el de North y Postlethwaite (62) en 1959; este modelo considera un control difusional de los radicales libres de la reacción en el paso de propagación de cadena. En 1962 North desarrolla una ecuación de velocidad para copolimerizaciones basada en este esquema (28).

La teoría del "radical caliente", propuesta en 1975 (79) para explicar las desviaciones de la cinética simple en la generalidad de las copolimerizaciones.

Actualmente (37 y 41) se ha visto que hay un efecto significativo del medio de reacción en la constante de velocidad de propagación y en las reactividades de los radicales.

1.4.2.1 REACTIVIDAD

Una de las propiedades más importantes dentro del paso de propagación es la reactividad del monómero o monómeros involucrados en la reacción. La reactividad puede determinar la forma y el acomodo de los monómeros en el copolímero formado y por lo tanto las propiedades de dicho copolímero.

Uno de los primeros intentos semi-teóricos para encontrar la reactividad de los radicales poliméricos fué la "teoría Q-e", primero desarrollada por Alfrey y C.C. Price en 1947 (4).

Posteriormente aparece el método de "Patrones de Reactividad" (11 a 13, 39 y 40) para la interpretación de los datos de reactividad radical.

En 1967, Jenkins (38) estudia la influencia de los factores polares en la reactividad de los radicales de propagación.

1.4.3 TRANSFERENCIA DE CADENA

Este tercer paso del esquema cinético fué el último en ser introducido; su estudio se debe al descubrimiento hecho por Flory en 1937, que observó el gran efecto que tenía la naturaleza del solvente utilizado en la reacción con la masa molecular de los productos obtenidos en las polimerizaciones vía radicales libres; también descubrió que este fenómeno no solo era propiedad particular del solvente, sino de cualquier otra sustancia involucrada en la reacción (29).

Posteriormente W.V. Smith (73), T. Alfrey y V. Hardy (3) estudiaron la transferencia de cadena en las copolimerizaciones.

En 1981 Tung (80) estudia la transferencia de cadena a monómeros en la copolimerización y observa que ésta produce especies que poseen dos tipos de reactividades:

- i) Como un compuesto insaturado que puede insertarse en la cadena macromolecular, y
- ii) Como un radical que puede promover la polimerización, este efecto se conoce como reiniciación.

También descubre que un polímero ramificado se forma cuando ambos procesos ocurren en la misma molécula. Este efecto también puede ser inducido adicionando un comonomero que actúe como un agente de transferencia de cadena.

1.4.4 TERMINACION

Este es el paso que da por concluida la reacción de polimerización vía radicales libres. También han sido realizados numerosos estudios con respecto a su cinética más probable, entre los que tenemos:

A Benson y North (15) quienes fueron los primeros en considerar la terminación como un proceso consecutivo de tres etapas, en el cual las primeras dos son controladas difusionalmente. Ellos descubren y analizan los primeros ejemplos con anomalías en la reacción de terminación, para ello sugieren modelos difusionales basados en el coeficiente de terminación (6), en estos modelos la constante de terminación se encuentra controlada por difusión segmental relacionada con la flexibilidad de la cadena polimérica así como con su composición.

A Russo y Munari (69), que en 1968 proponen el "esquema penúltimo", en el cual toman en cuenta la difusión segmental, así como, la estructura química para la determinación de la velocidad de terminación.

En el modelo Russo-Munari se asume que la movilidad del final de la cadena es mucho más grande que la de la cadena total, y que la longitud de segmentos está determinada por las dos últimas unidades monoméricas. Estos autores crean una ecuación cinética basada en parámetros físicos y químicos que controlan la terminación bimolecular por acoplamiento.

Posteriormente Mahabadi estudia el efecto de la difusión del radical (52) tomando en cuenta la difusión translacional y la segmental para determinar la velocidad de terminación.

En 1983 Prochazka y Kratochvil (67) confirman que el modelo de difusión controlante es el más adecuado para describir la cinética de copolimerización de varios pares de monómeros.

Y por último tenemos a Mahabadi, que en 1987 (51, 65 y 77) estudia el efecto de la complejidad de la reacción de terminación bimolecular, así como el efecto de la diferentes estructuras monoméricas en la constante de terminación.

1.5 MICROESTRUCTURA

Otro punto muy importante en el estudio de los copolímeros es su tipo de microestructura la cual determinará sus propiedades físicas, mecánicas y químicas, así como sus usos y aplicaciones. La microestructura de un copolímero puede quedar determinada con la medición o cálculo matemático de parámetros como el grado de copolimerización, la longitud promedio de segmentos, la concentración de diadas y triadas, y sobre todo, la determinación de su peso molecular, ya sea acumulado o instantáneo. Entre los autores que han estudiado estas propiedades se encuentran:

F. R. Mayo (54), que es el primero en realizar la descripción cuantitativa del efecto de transferencia de cadena en el grado de polimerización. La validez de su ecuación se encuentra sujeta a las siguientes condiciones:

- i) La velocidad de iniciación no se afecta por las reacciones de transferencia,
- ii) La reacción de reiniciación es rápida,
- iii) Ni los radicales primarios (del iniciador), ni los radicales de transferencia (del agente de transferencia de cadena) están involucrados en la reacción de terminación, y
- iv) Las constantes de velocidad no son dependientes de la longitud de cadena.

Para casos en los que no se verifican estas condiciones se han desarrollado ecuaciones más complejas (7, 27, 31 y 48).

Merz, T. Alfrey y G. Goldfinger (58) desarrollan en 1946 un modelo que asume que la longitud de un segmento, así como su distribución, dependen de los últimos cuatro átomos de carbono, con esta simplificación desarrollan una ecuación para determinar la composición copolimérica. La ecuación de velocidad correspondiente fué desarrollada por Russo y Munari (19 y 69).

Bamford (10), que en 1958 realiza el primer sumario de métodos para estimar las distribuciones del peso molecular en condiciones de estado estacionario con parámetros de reacción variables, como: concentración del iniciador, de monómeros, transferencia de cadena a monómeros, etc.

Posteriormente Flory (30 y 74) que establece una ecuación de distribución del grado de polimerización instantáneo cuando el crecimiento radical es terminado por la combinación de las reacciones de desproporción y acoplamiento.

Ray (68), que en 1972 establece el llamado "método de momentos"; éste es un proceso para la estimación de la distribución del peso molecular que no requiere del estado estacionario o de restricciones isotérmicas. La distribución del peso molecular no se genera, sólo se caracteriza por algunos de los principales pesos moleculares promedio.

Allen y Patrick (5), que en 1974 establecen la técnica más simple para la estimación de la distribución del peso molecular, ésta se desarrolla a partir de la cinética involucrada, asumiendo estado cuasi-estacionario y tomando como despreciable el cambio de concentraciones de los radicales a través del tiempo, lo cual implica que la velocidad de iniciación es constante, hay condiciones isotérmicas, la constante de velocidad de reacción es invariable con la conversión y la velocidad de reacción global alcanza un valor estable antes de haberse consumido cantidades apreciables de reactivos.

Posteriormente se descubrió que en condiciones isotérmicas el peso molecular es un indicador de la transferencia de radicales entre fases (47). A medida que la reacción procede la fase monomérica decrece y una proporción creciente de la polimerización ocurre en la fase gel, la velocidad de terminación es menor en esta fase que en la monomérica, como consecuencia el peso molecular aumenta con la conversión si no hay transferencia de radicales o moléculas de iniciador entre fases. La comprobación experimental fué realizada por Hallsall y Martland en 1983 (45).

En los años setentas se estudia la influencia del medio de reacción en la composición copolimérica. dicha influencia ha sido demostrada por varios autores (20, 49 y 50).

Mahabadi (53), que en 1977 establece que la constante de terminación es una función decreciente de la dimensión del radical reactante porque aparentemente las reacciones de terminación son siempre controladas por difusión, este modelo fué propuesto para bajas conversiones del radical de polimerización para ser incorporada en esquemas cinéticos que predigan la distribución del peso molecular.

En el mismo año tenemos a Harwood, Kodaira y Neumann (35) quienes establecen un método general para calcular la composición copolimérica y la distribución de unidades monoméricas a partir de las reactividades y la alimentación de monómeros para un sistema de copolimerización dado.

Bamford y Basrael (8 y 9) establecen en 1978 la validez de la ecuación integral Mayo-Lewis para describir copolimerizaciones a altas conversiones.

En 1987 tenemos a Hill y O'Donnell (37) quienes establecen que la composición y distribución de secuencias varía con la conversión y la extensión de esta variación depende del mecanismo y las velocidades de las reacciones de copolimerización.

Actualmente (32, 61, 64 y 78) han sido desarrollados muchos métodos analíticos para determinar la composición copolimérica.

1.6 MONOMEROS

Los monómeros sobre los cuales se desarrolla el presente trabajo son:

- i) 2-Hidroxietil Metacrilato.
- ii) Metil Metacrilato.

Los estudios realizados con respecto a su cinética de copolimerización han sido pocos, los más sobresalientes son los realizados por:

Varma Indra K. y Pathaik (81), quienes en 1976 estudian la copolimerización del 2-hidroxietil metacrilato con otros alquil metacrilatos, y en 1979 (82) estudian la distribución del peso molecular y el comportamiento térmico de dichos copolímeros.

Posteriormente tenemos los trabajos realizados por el mismo Varma Indra K. con Choudhary Manjeet S., que en 1979 realizan un estudio sobre los copolímeros del 2-hidroxietil metacrilato con alquil metacrilatos (25), en 1980 (24) estudian el comportamiento térmico del 2-hidroxietil metacrilato - co - metil metacrilato, y en 1985 (26) estudian la síntesis y caracterización de dicho copolímero.

CAPITULO II

II. BASES TEORICAS

II.1 POLIMEROS Y POLIMERIZACION

Un polímero es una macromolécula constituida por la repetición de una unidad más simple llamada monómero.

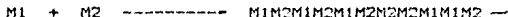
La polimerización es el proceso de unir entre si estas unidades llamadas monómeros, y puede ser llevada a cabo en formas muy diferentes. Se puede clasificar de la siguiente manera:

- i) Por el número de enlaces que cada monómero puede formar en la reacción (funcionalidad).
- ii) Por el esquema cinético que gobierne la reacción de polimerización (en cadena o por etapas).
- iii) Por la reacción química que se usa para producir nuevos enlaces (adición eténica, esterificación, amidación, etc.).
- iv) Por el número de monómeros utilizados (homopolímero, copolímero, terpolímero, etc.).
- v) Por la forma física (en masa, en solución, en suspensión o en emulsión).

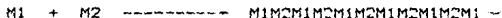
II.2 COPOLIMERIZACION

Cuando más de un tipo de monómero se polimeriza al mismo tiempo se tiene un copolímero, éstos pueden presentar una gran variedad de estructuras; entre las que tenemos:

- i) Copolímero de estructura periódica:
Tiene una periodicidad relativa de las dos unidades monoméricas a lo largo del copolímero.



- ii) Copolímero de estructura alternada:
Contiene las dos unidades monoméricas en cantidades equimolares y en una distribución estructural regular alternada.



- iii) Copolímero de estructura reticulada:
Puede ser representado por la baquelita.



iv) Copolímero de estructura en bloque:
 Tiene una gran secuencia de cada monómero en la cadena del copolímero lineal.



v) Copolímero de estructura ramificada:
 Contiene grandes secuencias de uno de los monómeros unido a la cadena lineal del otro monómero.



11.2.1 ESQUEMAS CINÉTICOS DE COPOLIMERIZACIÓN

Existen dos tipos principales de esquemas cinéticos de copolimerización:

- i) Por etapas
- ii) Por cadena

En la copolimerización por etapas cada copolímero que se forma puede seguir reaccionando con los monómeros o con otras macromoléculas.

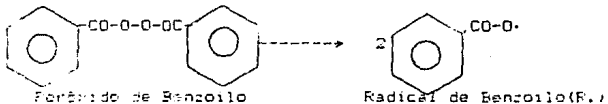
En las copolimerizaciones de cadena cada copolímero se forma en un tiempo comparativamente corto y entonces se "muere" y permanece sin cambio aunque reaccionen los monómeros remanentes. Los monómeros o el copolímero en crecimiento y el copolímero "muerto" son completamente diferentes en su reactividad.

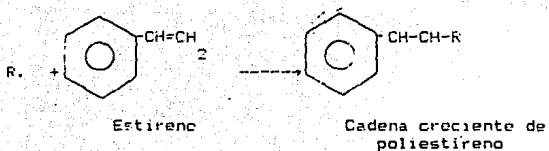
11.2.1.1 POLIMERIZACIÓN EN CADENA

Generalmente son esenciales tres etapas para la formación de un copolímero útil de alto peso molecular:

- i) La iniciación:

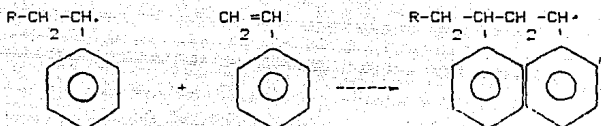
Que es la creación de un centro activo, tal como un radical libre, un ión carbanio o un carbonio. Por ejemplo los radicales de la disociación térmica del peróxido de benzoilo que pueden iniciar la cadena de polimerización del estireno.





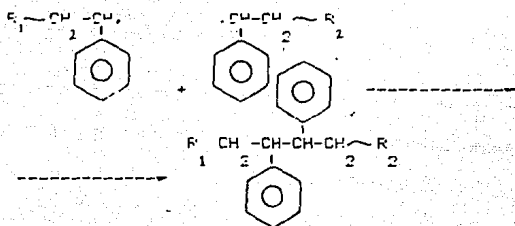
ii) La propagación:

Es la adición de más monómero en el extremo de una cadena en crecimiento, generalmente muy rápida, hasta alcanzar un peso molecular final.

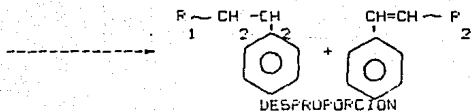


iii) La terminación:

Es la desaparición del centro activo.



ACOPAMIENTO



11.2.1.2 COPOLIMERIZACION POR ETAPAS

Es importante tomar en cuenta que la propagación hasta un peso molecular final, en las reacciones en cadena, es muy rápida. Ordinariamente no se puede hacer un polímero de bajo peso molecular con la polimerización por etapas y después aumentar su peso molecular. Este es un punto de diferencia importante entre los dos tipos de copolimerización.

Generalmente los polímeros que se forman en las primeras etapas de conversión no están "muertos", sino que pueden reaccionar tan fácilmente como los monómeros. El principio de reactividad igual a pesar del peso molecular es fundamental en la copolimerización por etapas.

Cuando se involucran monómeros polifuncionales, la conversión sucesiva de éstos a polímero, aumenta la probabilidad de formar una red (gel).

Las reacciones por etapas pueden ofrecer problemas especiales en el control de la velocidad de reacción y el peso molecular.

11.3 COPOLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

La copolimerización por etapas puede darse vía radicales libres o por otros mecanismos, dependiendo de las reactividades y funcionalidad de los monómeros involucrados en la reacción.

El esquema cinético de la reacción por radicales libres se compone de los siguientes pasos.

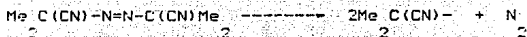
11.3.1 INICIACION POR PEROXIDOS Y AZOCOMPUUESTOS.

Los radicales capaces de iniciar la copolimerización pueden ser generados en gran variedad de formas: por interacciones químicas como la disociación, por sistema redox y también por sistemas consistentes en carbonilos y derivados similares de metales de transición con compuestos orgánicos, pero para el esquema de radicales libres los más utilizados son los azocompuestos y los peróxidos.

11.3.1.1 AZO-BIS-ISOBUTIRONITRIL (AIBN)

El AIBN es comunmente el iniciador más utilizado para copolimerizaciones en medio acuoso entre 45 y 55°C.

Su disociación se realiza en la forma siguiente:



En donde Me = $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$

Su completa descomposición en un solvente inerte, como el tolueno da grandes cantidades de tetrametilsuccinodinitrilo formado por la combinación de radicales 1-ciano - 1-metiletil.

La velocidad de producción de radicales se expresa como (16):

$$R = 2fk_1 (\text{AIBN})^{1/2}$$

Donde k_1 es la constante de iniciación del AIBN.

f es la eficiencia, que generalmente toma el valor de 0.7 para este iniciador.

II.3.1.2 OTROS AZOCOMPUESTOS

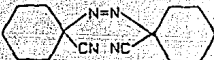
Algunos otros compuestos son útiles como iniciadores por su contenido de grupos hidrofílicos que les dan suficiente solubilidad en agua para aquellas reacciones en sistemas acuosos.

INICIADOR (Nombre)	MEDIO	TEMPERATURA OPTIMA (°C)
$2 \text{ NH}_2 - \text{C}(\text{Me})_2 - \text{N=N} - \text{C}(\text{Me})_2 - \text{NH}_2$	Agua	44
$2 \text{ NH}_2 - \text{C}(\text{Me})_2 - \text{N=N} - \text{C}(\text{Me})_2 - \text{NH}_2$	Metanol	61
$2 \text{ NH}_2 - \text{C}(\text{Me})_2 - \text{N=N} - \text{C}(\text{Me})_2 - \text{NH}_2$	Agua	56

AZO-619 (2-2-DIMETIL-ACETAMIDINA)

HOOC-CH₂-CH₂-CMe(CN)-N=N-CMe(CN)-CH₂-CH₂-COOH
 Agua 69

AZO-BIS(1-CIANO-1-METIL-3-CARBOXI)PROPANO
 Me C(CN)-N=N-CO-NH
 2 2
 Tolueno 104

AZO(N-CARBOXIAMIDA-N(2-METIL-1-CIANO)ETANO)

 Tolueno 88

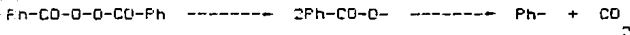
AZO-BIS(1-CIANO-1-CICLOHEXILO)
 MeO-CMe-CH₂-CH₂-CMe(CN)-N=N-CMe(CN)-CH₂-CMe-OMe
 2 2 2 2
 Tolueno 30

AZO-BIS(1-CIANO-1-METIL-3-METOXI)PROPANO
 Me CH-CH₂-CMe(CN)-N=N-CMe(CN)-CH₂CHMe
 2 2 2 2
 Tolueno 51

AZO-BIS(1-CIANO-1-METIL-3-METIL)BUTANO

11.3.1.3 PEROXIDO DE BENZOILO

El BFO es convenientemente utilizado como iniciador en sistemas no acuosos en el rango de 60 a 80°C. Su disociación térmica da radicales benzoyloxicos, que posteriormente se disocian en radicales fenilos.



En donde Ph = C₆H₅

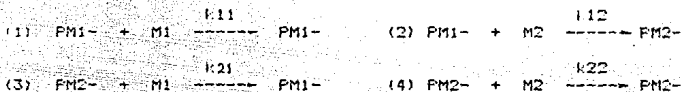
Cuando el BFO se utiliza en sistemas poliméricos, la iniciación se realiza en parte por el Ph-CO-O- y en parte por el Ph-.

En algunos solventes (éteres, alcoholes y aminas) hay una rápida descomposición del peróxido debido a una reacción inducida causada por el ataque sobre el peróxido de radicales formados por la reacción del Ph-CO-O- con el solvente.

Cuando se utilizan iniciadores de este tipo, el polímero formado al principio de la reacción tiene grupos terminales que contienen sitios activos que posteriormente forman radicales y renuevan el crecimiento, así se hace innecesario añadir nuevo iniciador durante la polimerización a altas conversiones, o el tener que comenzar la reacción con un "coctel" de iniciadores; pero la distribución del peso molecular final será muy compleja.

11.3.2. PROPAGACION POR MODELO TERMINAL

Este modelo es el más utilizado; involucra cuatro pasos de propagación y se encuentra caracterizado por dos reactividades.



En donde M1 y M2 son los monómeros, PM1- y PM2- son las cadenas en crecimiento con grupos terminales M1 y M2, y k_{ij} son las constantes de velocidad de propagación de la cadena terminada en el monómero i adicionada al monómero j.

Para la utilización de este modelo se tienen que llevar a cabo ciertas suposiciones:

1. Durante un tiempo corto la concentración de los radicales libres no cambia apreciablemente; esto es:

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

2. La reactividad de la cadena de un polímero en crecimiento sólo se determina por la última unidad de monómero que se adicionó. Esta reactividad es independiente del peso molecular.

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

La propagación de un centro reactivo para la adición del mismo monómero se denomina homopropagación y el caso contrario es la propagación cruzada.

11.3.2.1 BALANES DE MATERIA

A partir de las suposiciones hechas tenemos:

1. Velocidad de creación de radicales (t = tiempo):

$$\frac{d(PM1^-)}{dt} = k_{21}(PM2^-)(M1) - k_{12}(PM1^-)(M2) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{(FM1^-)}{(PM2^-)} = \frac{k_{21}(M1)}{k_{12}(M2)} \quad (6)$$

2. Velocidad de consumo (desaparición) de los monómeros:

$$-\frac{d(M1)}{dt} = k_{11}(PM1^-)(M1) + k_{21}(PM2^-)(M1) \quad (7)$$

$$-\frac{d(M2)}{dt} = k_{12}(FM1^-)(M2) + k_{22}(PM2^-)(M2) \quad (8)$$

La ecuación de composición instantánea del copolímero se obtiene dividiendo la ecuación (7) entre la (8).

$$\frac{d(M1)}{d(M2)} = \frac{k_{11}(FM1^-)(M1) + k_{21}(PM2^-)(M1)}{k_{12}(FM1^-)(M2) + k_{22}(PM2^-)(M2)} \quad (9)$$

Sustituyendo podemos obtener:

$$\frac{d(M1)}{d(M2)} = \frac{(M1)(r_1(M1) + (M2))}{(M2)(r_2(M2) + (M1))} \quad (10)$$

Ya que las reactividades r_1 y r_2 se definen como:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad (11) \quad r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (12)$$

La fracción del monómero M1 que se está adicionando al copolímero en este instante es F1:

$$F1 = \frac{d(M1)/dt}{d(M1)/dt + d(M2)/dt} \quad (13)$$

Y la fracción del monómero M₂ que se está adicionando al copolímero es este instante será F₂:

$$F_2 = \frac{d(M_2)/dt}{d(M_1)/dt + d(M_2)/dt} \quad (14)$$

Por lo tanto:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{d(M_1)}{d(M_2)} \quad (15)$$

Las fracciones de los monómeros en la alimentación se expresan como f_1 y f_2 , de la siguiente forma:

$$f_1 = \frac{(M_1)}{(M_1) + (M_2)} \quad (16)$$

$$f_2 = \frac{(M_2)}{(M_1) + (M_2)} \quad (17)$$

o

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \quad (18)$$

Así sustituyendo las ecuaciones (7), (8), (11), (12) y (18) en la (13) obtenemos:

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

Estas ecuaciones son las utilizadas principalmente en el modelo terminal y que posteriormente serán desarrolladas para el Metil metacrilato-co-2-hidroxietil metacrilato.

11.3.3.2 REACTIVIDAD

De acuerdo con Alfrey y Price (32) cada monómero puede caracterizarse por dos valores: Q y e , estos valores están relacionados con las reactividades de la forma siguiente:

$$\ln(r_1) = \ln(Q_1/Q_2) - e \left(\frac{e_1 - e_2}{1 + e_1} \right) \quad (20)$$

$$\ln(r_1 r_2) = - \left(\frac{e_1 - e_2}{2} \right)^2 \quad (21)$$

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

Los monómeros estabilizados por resonancia, tales como el butadieno 1,3, es de esperarse que tengan valores altos de Q_i , mientras que los monómeros no conjugados, como el etileno, tienen valores bajos de Q_i .

El parámetro e refleja la polaridad del monómero y del polímero resultante de la adición de ese monómero. Un sustituyente donador de electrones en el extremo de un radical polimérico, como el β -metoxiestireno, disminuye el valor de e , mientras que un sustituyente ávido de electrones, como el p -nitroestireno, aumenta el valor de e .

En general, el esquema $Q-e$, es sólo moderadamente exitoso, pero es útil cuando los datos experimentales son escasos.

11.3.3.3 TIPO DE COMPORTAMIENTO EN LA COPOLIMERIZACIÓN

Se ha observado diferentes tipos de comportamientos en la copolimerización dependiendo de los valores de las reactividades de los monómeros involucrados en la reacción.

1. Copolimerización ideal: donde $r_1 r_2 = 1$.

$$r_1 r_2 = 1$$

Este tipo de copolimerización ocurre cuando las especies propagantes PM_1 y PM_2 muestran la misma preferencia por la adición de uno u otro monómero; de esta forma tenemos:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_{12}}{k_{21}} = \frac{k_{11}}{k_{22}} = \frac{1}{1}$$

y las velocidades relativas de adición de los monómeros en el copolímero son independientes de la unidad terminal del radical propagante, por lo tanto la ecuación de copolimerización será:

$$\frac{d(M1)}{d(M2)} = \frac{r_1 (M1)}{(M2)} \quad (23)$$

y

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (24)$$

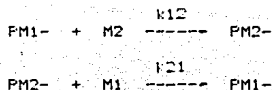
La mayoría de las copolimerizaciones iónicas se caracterizan por el comportamiento ideal.

En el caso que $r_1 > 1$ y $r_2 < 1$ ó $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$, uno de los dos monómeros es más reactivo que el otro, por lo tanto el copolímero tendrá inicialmente mayor proporción del monómero más reactivo.

2. Copolimerización alternada: donde $r_1 = r_2 = 0$.

En este tipo de copolimerización encontramos ambos monómeros en cantidades equimolares y en forma alternada en el copolímero. En este caso cada radical tiende a la propagación cruzada, teniendo que FM1 se adiciona preferentemente a M2 y FM2 a M1.

Las ecuaciones de propagación se reducirían a:



$$-\frac{d(M1)}{dt} = k_{21} (FM2-)(M1) \quad \text{y} \quad -\frac{d(M2)}{dt} = k_{12} (FM1-)(M2)$$

de ellas obtenemos:

$$\frac{d(M1)}{d(M2)} = \frac{k_1 (PM2-)(M1)}{k_2 (PM1-)(M2)}$$

y sustituyendo en esta ecuación la ecuación (6) se obtiene:

$$\frac{d(M1)}{d(M2)} = 1 \quad \text{y} \quad F_1 = 0.5$$

La mayoría de los copolímeros tienen un comportamiento que varía dentro de estos dos casos límites. Si el producto $r_1 r_2$ decrece de la unidad hacia cero hay una mayor tendencia a la copolimerización alternada, si este producto crece de cero hacia la unidad la tendencia es a la copolimerización ideal.

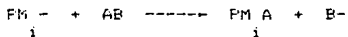
3. Copolimerización en bloque: donde $r_1 r_2 > 1$.

Este es un caso extremo en el que se encuentran bloques formados primero por uno de los monómeros y posteriormente por el otro. Este comportamiento sólo se ha encontrado en algunas copolimerizaciones iniciadas por compuestos de coordinación.

11.3.3 TRANSFERENCIA DE CADENA

La reacción de transferencia de cadena puede suceder con cualquier especie molecular presente durante la polimerización: iniciador, monómero, polímero, solvente y cualquier otro agente de transferencia de cadena.

Generalmente la transferencia de cadena ocurre por la abstracción de un átomo por un sustrato con la formación de un polímero "muerto" y de un nuevo radical.



Donde FM_i se refiere a las cadenas propagantes $PM1-$ ó $PM2-$, y AB es la especie molecular con la cual se realiza la transferencia de cadena.

La segunda reacción que se realiza durante la transferencia de cadena se conoce como reiniciación y se refiere a la adición del radical formado a la molécula de monómero.

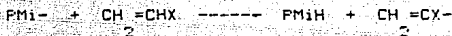


Donde M_1 se refiere a los monómeros M_1 ó M_2 .

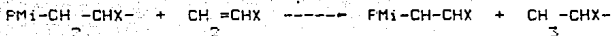
Cualquier sustrato que contenga átomos de hidrógeno o halógenos puede ser activado en esta reacción. Es el caso de iniciadores que son inducidos a la descomposición en la presencia de macrorradicales.

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

Más importante es la transferencia al monómero. La reacción ocurre generalmente por la abstracción de un hidrógeno del monómero:



Pero también puede ocurrir la reacción contraria, como la transferencia de un hidrógeno del macrorradical al monómero:



La transferencia de cadena al monómero limita intrínsecamente la longitud de la cadena macromolecular.

En la transferencia a monómero se produce un radical insaturado, el cual puede actuar como un comonómero y como un centro activo para polimerización dando un polímero ramificado.

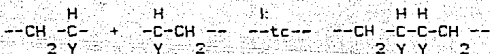
Con respecto a la transferencia de cadena a solvente tenemos algunos como los hidrocarburos aromáticos sustituidos, como el tolueno y el xileno, que poseen una reactividad relativamente baja, sin embargo, su uso como solventes puede prevenir la formación de polímeros de alto peso molecular, especialmente cuando la polimerización se lleva a cabo en solución diluida. Otros, como el tetracloruro de carbono, que es muy reactivo, sólo puede utilizarse como solvente cuando se desean polímeros de bajo peso molecular.

También tenemos algunos solventes como los tioles; el dodecanotiol y otros compuestos que contengan el grupo -SH, que son extensamente utilizados como reguladores de la longitud de cadena en procesos industriales.

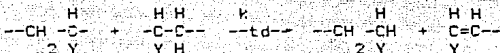
11.3.4 TERMINACION

La reacción entre dos cadenas crecientes es un proceso de terminación de segundo orden, con el desaparecimiento mutuo de las actividades radicales y la formación del polímero "muerto".

Los dos radicales reaccionan uno con otro por combinación (acoplamiento) o por desproporción.



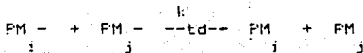
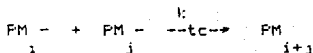
ACOPLAMIENTO



DESPROPORCION

En la desproporción un radical de hidrógeno, beta a un radical central, es transferido a otro centro radical. Esto resulta en la formación de dos moléculas poliméricas, una saturada y otra insaturada.

La terminación también puede ocurrir por una combinación del acoplamiento y la desproporción, los dos modelos de terminación pueden representarse en términos generales por:



donde k_{tc} y k_{td} son las constantes de velocidad de terminación por acoplamiento y desproporción respectivamente.

Actualmente existen dos hipótesis utilizadas para describir las reacciones de terminación:

- i) En el primer caso se asume que existe un control químico en la reacción de terminación.
- ii) En el segundo caso, la reacción de terminación se describe enteramente controlada por parámetros físicos, como la difusión translacional y segmental, la flexibilidad de la cadena, la viscosidad del medio de reacción, las interacciones polímero-solvente, etc.

11.3.5 EXPRESIONES DE VELOCIDAD

Del esquema cinético propuesto podemos obtener las siguientes expresiones de velocidad que serán necesarias posteriormente para la explicación de la microestructura del copolímero y su cálculo.

La velocidad de propagación puede definirse como la suma de muchos pasos de propagación individuales; como se considera que las constantes de velocidad para la propagación no varían a través del tiempo, la velocidad puede expresarse matemáticamente como:

$$R = \sum_i k_p (FM_i^-) (M_i) \quad (26)$$

donde (M_i) representa la concentración del monómero i (mol/lit) y (FM_i^-) representa la concentración total de los radicales de cadena también en (mol/lit).

Asumiendo el estado estacionario se establece que la concentración de radicales se incrementa inicialmente, pero en forma casi instantánea alcanza un valor constante. La velocidad de cambio de la concentración de radicales se convierte rápidamente en cero y permanece así durante la reacción de polimerización. Esto es equivalente a establecer que las velocidades de iniciación y terminación son iguales. Por lo tanto podemos establecer la velocidad de iniciación como:

$$R = 2k_t (FM_t^-)^2 \quad (27)$$

El lado derecho de la ecuación representa la velocidad de terminación. No se especifica si la terminación se realiza por acoplamiento o desproporción, ya que ambas siguen la misma expresión cinética.

El factor 2 en la velocidad de terminación sigue una hipótesis aceptada en forma general, la de que los radicales son destruidos en pares.

II.4 MICROESTRUCTURA

II.4.1 PESO MOLECULAR

El peso molecular de los polímeros es responsable de muchas de las propiedades que cada polímero tenga y por lo tanto de sus usos y aplicaciones.

Cada polímero es una mezcla de moléculas de diferentes tamaños que tienen un peso molecular promedio, así como una distribución de pesos moleculares.

El número promedio de peso molecular se expresa como:

$$M_n = \frac{\text{Peso total del sistema}}{\text{Moléculas en el sistema}} \quad (28)$$

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i/M_i)} \quad (29)$$

Siendo N_i el número de moléculas de peso molecular M_i , y W_i el peso de las especies con peso molecular M_i .

El peso molecular promedio M_w se define como:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (30)$$

La relación de M_w a M_n es una medida de la amplitud de la distribución y es llamada índice de polidispersión.

II.4.2 LONGITUD CINÉTICA DE CADENA

Esta se define como el número promedio de moléculas consumidas (polimerizadas) por cada radical que inicia una cadena polimérica. Está dada por la relación de la velocidad de polimerización a la velocidad de iniciación o terminación (ya que éstas se suponen iguales).

De esta manera la ecuación de la longitud cinética de cadena (\bar{x}_n) será igual a:

$$\bar{x}_n = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \quad (31)$$

Combinando las ecuaciones (26) y (27) con la (31) se tiene:

$$\bar{a} = \frac{k (M_1) P}{2k (PM_i^-) t} \quad (32)$$

II.4.3 GRADO DE POLIMERIZACION

El numero-promedio grado de polimerización (DP) está definido como el numero promedio de moléculas de monómero contenidas en una molécula de polímero y se relaciona con la longitud cinética de cadena.

Si los radicales propagantes terminan por acoplamiento, una molécula de polímero "muerto" se compone de dos longitudes cinéticas de cadena:

$$DP = 2\bar{a} \quad (33)$$

Para la terminación por desproporción, la longitud cinética de cadena es sinónimo del numero-promedio grado de polimerización.

$$DP = \bar{a} \quad (34)$$

Y el numero promedio de peso molecular del polímero se da por:

$$M_n = M_0 DP \quad (35)$$

donde M_0 es el peso molecular del monómero.

II.4.3.1 EFECTOS DE LA TRANSFERENCIA DE CADENA EN EL DP

Un radical dado puede añadirse monómero en la transferencia de cadena o en la terminación. La probabilidad (S) de que crezca por adición de monómero es:

$$S = \frac{R_p}{R_p + R_{tr} + R_t} \quad (36)$$

Siendo R_p la velocidad de propagación, R_{tr} la velocidad de transferencia global y R_t la velocidad de terminación.

La velocidad de transferencia puede ser: a iniciador (I), a monómero (Mi) y a solvente (S) (o agente de transferencia (X)).

$$R_{trI} = k_{trI} (PM_i^-)(I) \quad (37)$$

$$R_{trMi} = k_{trMi} (PM_i^-)(Mi) \quad (38)$$

$$R_{trX} = k_{trX} (PM_i^-)(X) \quad (39)$$

donde k_{trI} , k_{trMi} y k_{trX} son las constantes de velocidad de transferencia a iniciador, monómero y solvente (o agente de transferencia) respectivamente.

La velocidad global de transferencia sería:

$$R_{tr} = k_{trI} (PM_i^-)(I) + k_{trMi} (PM_i^-)(Mi) + k_{trX} (PM_i^-)(X) \quad (40)$$

Que también puede ser expresada como:

$$R_{tr} = C_I k_{trI} (PM_i^-)(I) + C_M k_{trMi} (PM_i^-)(Mi) + C_X k_{trX} (PM_i^-)(X) \quad (41)$$

Donde C_I , C_M y C_X son las constantes de transferencia:

$$C_I = \frac{k_{trI}}{k_p}, \quad C_M = \frac{k_{trM}}{k_p}, \quad C_X = \frac{k_{trX}}{k_p} \quad (42)$$

La sustitución de las ecuaciones (26), (27) y (41) en la (36) nos da:

$$\frac{1}{S} = 1 + C_I \frac{(I)}{(Mi)} + C_M \frac{(X)}{(Mi)} + C_X \frac{(X)}{(Mi)} + \frac{2kt(PM_i^-)}{k_p (Mi)} \quad (43)$$

Los números-promedio de grado de polimerización son:

i) Número-promedio de grado de polimerización:

$$DP_n = \frac{1}{(1 - S)} \quad (44)$$

ii) Y el grado de polimerización promedio:

$$DP_w = \frac{(1 + S)}{(1 - S)} \quad (45)$$

II.4.4 PROBABILIDAD DE FORMACION DE DIADAS Y TRIADAS

La probabilidad condicional de que se forme una diada M1-M1 en la cadena copolimérica, está dada por la relación de la velocidad del radical FM1- añadiendo M1, a la suma de velocidades para FM1- añadiendo M1 y M2, esto es:

$$P(M1/M1) = \frac{R_{11}}{R_{11} + R_{12}} \quad (46)$$

Donde R_{11} y R_{12} son las velocidades de reacción:

$$R_{11} = k_{11} (FM1) (M1) \quad (47)$$

$$R_{12} = k_{12} (FM1) (M2) \quad (48)$$

Sustituyendo las ecuaciones (47) y (48) en la (46), y siendo $r = k_{12} / k_{11}$, obtendremos.

$$P(M1/M1) = \frac{r (M1)}{r (M1) + (M2)} \quad (49)$$

En forma similar obtendremos las probabilidades de formación de las diadas M1-M2, así como las diadas M2-M1 y M2-M2.

$$P(M1/M2) = \frac{R_{12}}{R_{11} + R_{12}} = \frac{(M1)}{r (M1) + (M2)} \quad (50)$$

$$P(M2/M1) = \frac{R_{21}}{R_{21} + R_{22}} = \frac{(M2)}{(M1) + r \frac{(M2)}{2}} \quad (51)$$

$$P(M2/M2) = \frac{R_{22}}{R_{21} + R_{22}} = \frac{r \frac{(M2)}{2}}{(M1) + r \frac{(M2)}{2}} \quad (52)$$

La suma de las probabilidades condicionales de adición para PM1 y para PM2 son separadamente iguales a uno:

$$P(M1/M1) + P(M1/M2) = 1 \quad (53)$$

$$P(M2/M1) + P(M2/M2) = 1 \quad (54)$$

La probabilidad condicional que se forma una triada M1-M1-M1, en la cadena copolimérica, estará dada por la relación de la velocidad de adición del monómero M1 al radical PM1- y a este nuevo radical la adición de otro monómero M1, entre la suma de velocidades de adición de PM1- a M1-M1, M1-M2, M2-M1 y M2-M2.

$$P(M1/M1-M1) = \frac{R_{111}}{R_{111} + R_{112} + R_{121} + R_{122}} \quad (55)$$

Las velocidades R_{111} , R_{112} , R_{121} y R_{122} serán:

$$R_{111} = P(M1/M1) * R_{11} \quad (55a)$$

$$R_{112} = P(M1/M1) * R_{12} \quad (55b)$$

$$R_{121} = P(M1/M2) * R_{21} \quad (55c)$$

$$R_{122} = P(M1/M2) * R_{22} \quad (55d)$$

Que siendo sustituidas quedaràn:

$$R_{111} = \frac{r_1^2 k (PM1^-) (M1)^2}{r_1 (M1) + (M2)} \quad (56a)$$

$$R_{112} = \frac{r_1 k (PM1^-) (M1) (M2)}{r_1 (M1) + (M2)} \quad (56b)$$

$$R_{121} = \frac{k (PM2^-) (M1) (M2)}{r_1 (M1) + (M2)} \quad (56c)$$

$$R_{122} = \frac{k (PM2^-) (M2)^2}{r_1 (M1) + (M2)} \quad (56d)$$

Sustituyendo estas expresiones de velocidad (56a, b, c y d) así como los valores de r_1 y r_2 en lugar de las constantes y la ecuación (6), quedarà:

$$P(M1/M1-M1) = \frac{r_1^2 (M1)^3}{r_1^2 (M1)^3 + r_1 (M1)^2 (M2) + (M1) (M2)^2 + r_2 (M2)^3} \quad (57)$$

Y de la misma forma obtendremos las ecuaciones para las otras triadas de $PM1^-$.

Para abreviar las ecuaciones daremos a la variable A el valor de:

$$A = \frac{r_1^2 (M1)^3}{1} + \frac{r_1 (M1)^2 (M2)}{1} + \frac{(M1) (M2)^2}{2} + \frac{r_2 (M2)^3}{2}$$

Así tendremos:

$$P(M1/M1-M2) = \frac{r_1^2 (M1) (M2)}{A} \quad (58)$$

$$P(M1/M2-M1) = \frac{(M1) (M2) r_1^2}{A} \quad (59)$$

$$P(M1/M2-M2) = \frac{r_2^3 (M2)}{A} \quad (60)$$

Las probabilidades de formación de triadas para el radical PM2- estarán dadas por las velocidades de reacción:

$$R_{211} = P(M2/M1) * R_{11} = \frac{k_{11} (PM1-) (M1)^2}{(M1) + \frac{r_1 (M2)}{2}} \quad (61a)$$

$$R_{212} = P(M2/M1) * R_{12} = \frac{k_{12} (PM1-) (M1) (M2)}{(M1) + \frac{r_1 (M2)}{2}} \quad (61b)$$

$$R_{221} = P(M2/M2) * R_{21} = \frac{\frac{r_2 k_{21}}{2} (PM2-) (M1) (M2)}{(M1) + \frac{r_1 (M2)}{2}} \quad (61c)$$

$$R_{222} = P(M2/M2) * R_{22} = \frac{\frac{r_2 k_{22}}{2} (PM2-) (M2)^2}{(M1) + \frac{r_1 (M2)}{2}} \quad (61d)$$

Por lo tanto, si tenemos que:

$$B = r_1^3 (M1)^3 + (M1)^2 (M2)^2 + r_2^2 (M1)^2 (M2)^2 + r_2^3 (M2)^3$$

Las probabilidades quedarán:

$$P(M2/M1-M1) = \frac{r_1^3 (M1)^3}{B} \quad (62)$$

$$P(M2/M1-M2) = \frac{(M1)^2 (M2)^2}{B} \quad (63)$$

$$P(M2/M2-M1) = \frac{r_2^2 (M1)^2 (M2)^2}{B} \quad (64)$$

$$P(M2/M2-M2) = \frac{r_2^3 (M2)^3}{B} \quad (65)$$

CAPITULO III

III. PROPIEDADES DE LOS MONOMEROS

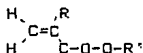
Los monómeros, objeto del estudio, fueron:

- i) Metil Metacrilato (MMA)
- ii) 2-Hidroxietil Metacrilato (HEMA)

Ambos pertenecen al grupo de monómeros acrílicos o metacrílicos, por esta razón se describirán las propiedades y usos generales de este grupo de monómeros y algunas propiedades específicas del Metil metacrilato y del 2-hidroxietil metacrilato.

III.1 GENERALIDADES

Los ésteres de metacrilatos y acrilatos son etilenos sustituidos asimétricamente, y se pueden representar por la fórmula:



En la cual R = H para los acrilatos y R = CH₃ para los metacrilatos. La identidad y naturaleza de los grupos R y R' determinan la naturaleza de los monómeros y el polímero. Los polímeros de ésteres acrílicos o metacrílicos tienen un color transparente y gran estabilidad química en sus propiedades aun bajo condiciones severas de servicio.

III.2 PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS

En esta parte del capitulo nos referiremos a los dos monómeros en estudio, debido a la gran cantidad de monómeros que abarca el grupo de los acrilatos y metacrilatos.

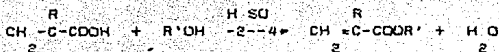
PROPIEDAD (UNIDADES)	MMA	2HEMA
PROPIEDADES FISICAS:		
Fórmula condensada	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})_2$
Peso molecular (g/gmol)	100.11	130.14
Temp. de fusión (°C)	-48	-12
Temp. de ebullición (°C)	100	95
Indice de refracción	1.412	1.4505
Densidad (g/cc) a 20°C	0.939	1.064
Viscosidad (cp) a 20°C	0.56	1.35
Solubilidad en agua (%)	1.72	insoluble
Punto "Flash" (°C):		
Abierto	30	77
Cerrado	10	68
Toxicidad (mg/kg)	7900	2200
PROPIEDADES TERMODINAMICAS:		
Calor de vaporización (KJ-g)	0.36	-
Capacidad calorífica (cal/g°C)	0.45	0.5
Calor de polimerización		
(kcal/mol)	13	15.8
(KJ/mol)	57.7	49.8

III.3 PROPIEDADES QUIMICAS

Los acrilatos y metacrilatos son derivados del etileno. La sustitución de un grupo carbonilo por uno de los hidrógenos del etileno tiene gran influencia en la reactividad del doble enlace y por ello estos monómeros reaccionan rápidamente con agentes electrofílicos, radicales libres o agentes nucleofílicos.

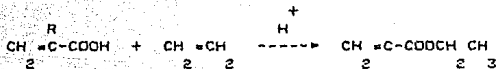
III.3.1 REACCIONES DE PREPARACION

La formación del éster se puede dar en varias formas. La reacción del ácido acrílico o metacrílico con un alcohol en condiciones catalíticas a una temperatura elevada produce un éster.

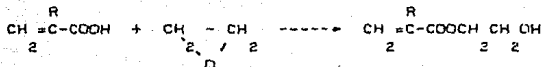


donde R = H ó CH₃

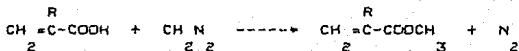
La adición del ácido a una doble ligadura olefínica en la presencia de un catalizador ácido anhidro fuerte da un éster alquílico.



Si se añade al ácido un óxido de etileno u otros óxidos alquílicos se forman los ésteres hidroxialquílicos.

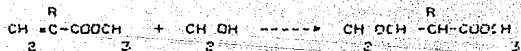
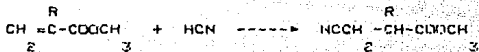


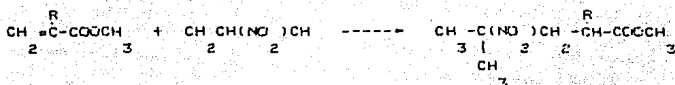
La reacción del ácido con diazometano forma el metiléster.



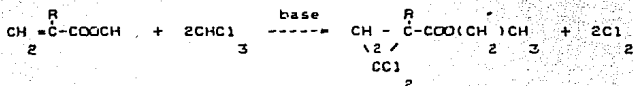
III.3.2 REACCIONES DEL DOBLE ENLACE

A continuación se ilustran algunas de estas reacciones:



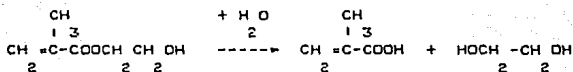


Los halógenos y dihalocarbonos se añaden por adición electrofílica a la doble ligadura.

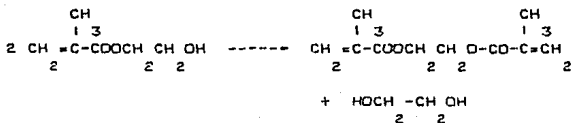


III.3.3 REACCIONES ESPECÍFICAS DEL 2HEMA

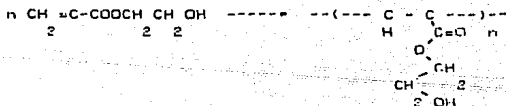
El 2-Hidroxietil Metacrilato se hidroliza para formar Metilacrilato y Etilen-glicol.



También se tiene que se transesterifican dos moléculas de 2HEMA para formar etilenglicodimetilacrilato y etilen-glicol.



El 2HEMA polimeriza en la doble ligadura formando el oligómero o copolímero.



III.4 TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

En los polimeros de esteres metacrilicos la temperatura de transición vítrea (T_g) esta influenciada principalmente por la naturaleza del grupo alcohol, pero también por la estereorregularidad de la cadena principal.

La T_g refleja las propiedades mecánicas de los polimeros, es un rango específico de temperatura. A temperaturas menores que la T_g los polimeros son rígidos, duros, quebradizos y de estructura cristalina; a temperaturas mayores que la T_g , si el peso molecular es suficiente, son relativamente suaves, flexibles y elásticos; a temperaturas aun mayores se vuelven fluidos.

La T_g toma lugar en un rango de temperatura, debajo de este la mayoría de las cadenas poliméricas tienen una configuración relativamente ordenada, sobre el rango de temperaturas de la T_g , la cadena polimérica tiene suficiente energía térmica para moverse rotatoriamente u oscilar. Durante la transición no hay absorción significativa de calor latente, pero en la mayoría de los polimeros, hay un incremento del volumen específico, del coeficiente de expansión, de la compresibilidad, del calor específico y del índice de refracción.

PROPIEDADES (A LA T_g)	P(MMA)	P(HEMA)
Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}$ C)	105	100
Densidad (g/cc)	1.19	1.17
Solubilidad en agua (J/cc)	18.6	insoluble
Índice de refracción	1.49	1.53

III.5 PESO MOLECULAR Y PROPIEDADES MECANICAS

Las propiedades mecánicas de los polimeros se incrementan al incrementarse el peso molecular.

Los metacrilatos son polimeros más duros, con un esfuerzo a la tensión mayor y menor elongación que los acrilatos, debido a la sustitución del grupo metilo por el hidrógeno alfa en la cadena principal, lo cual restringe la libertad de rotación del polímero.

A temperatura ambiente el P(MMA) es un material duro y rígido, que puede ser aserrado, labrado o trabajado en torno. Cuando se calienta sobre su T_g (105° C) es un material fuerte, flexible, extensible, fácil de doblar o moldear.

III.7 APLICACIONES

El P(MMA) por su dureza, tiende a ser utilizado para objetos con forma definida. Los poli-acrilatos son más suaves y se utilizan en aplicaciones que requieran flexibilidad o extensibilidad.

La combinación de durabilidad y versatilidad han hecho que los esteres de acrilato y metacrilato sean candidatos a numerosas y diversas aplicaciones.

III.7.1 APLICACIONES NO RIGIDAS

i) Recubrimientos:

Estas aplicaciones incluyen el preterminado de la madera por medio de emulsiones acrílicas usadas en conjunto con la nitrocelulosa que hace posibles terminados industriales de limpieza superior a la normal.

ii) Textiles:

Los usos de acrílicos son numerosos y diversos.

Los polímeros solubles en agua se utilizan como espesantes en la formulación de la terminación de textiles. Los polímeros en emulsión se utilizan como recubrimientos permanentes para impartir la textura deseada, el efecto puede ser de suavidad a rigidez, de hule a piel. Los polímeros en emulsión también se utilizan para reducir el encogimiento de la lana, para mejorar la resistencia a la abrasión de las telas, para fijar pigmentos, etc.

iii) Papel:

Los polímeros de esteres acrílicos se han comparado al hule natural en su uso como saturantes de papel. Las emulsiones acrílicas se usan como pigmentos.

Las ventajas que tienen son: un mejor brillo, opacidad y sólidos de recubrimiento combinados con ahorro de tiempo y trabajo, así como mejoramiento de la habilidad adhesiva.

III.7.2. APLICACIONES RIGIDAS

Los metacrilatos tienen gran cantidad de usos en materiales rígidos debido a su facilidad de manejo, su dureza, su estabilidad dimensional y química, así como su transparencia; de esta forma pueden ser utilizados en gran cantidad de industrias, ya sea solos o combinados con acrilatos.

i) Materiales con transparencia de vidrio:

Su mayor uso es como material decorativo gracias a su combinación única de resistencia al medio ambiente, transmitancia de la luz, resistencia química, resistencia al impacto, estabilidad dimensional y resistencia al calor, entre otras propiedades.

Las aplicaciones para seguridad han tomado ventaja de la dureza y resistencia a astillarse del P(MMA), por lo que se utiliza, entre otras cosas, para puertas para baño, vitrinas, empaque de cosméticos, etc.

ii) Aplicaciones biomédicas:

Los metacrilatos se han utilizado para la fabricación de dentaduras, dientes y demás materiales de uso dental, también se utilizan para lentes de contacto suaves y duros.

CAPITULO IV

IV. MODELO CINETICO

En este capítulo se aplicarán las ecuaciones desarrolladas en el capítulo II, incisos II.3 y II.4, al caso de los monómeros en estudio (Metil Metacrilato, 2-Hidroxietil Metacrilato). Y se secuencia de solución aplicada a

planteará la secuencia de solución aplicada a un programa de cómputo.

IV.1 OBTENCION DE LAS DERIVADAS

Para la determinación del peso molecular y su distribución en el copolímero será necesario resolver las ecuaciones del cambio de concentración de los monómeros con respecto al tiempo, así como el cambio de temperatura de reacción y, del medio de enfriamiento-calentamiento con respecto al tiempo.

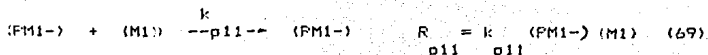
IV.1.1 DERIVADAS DE CONCENTRACION

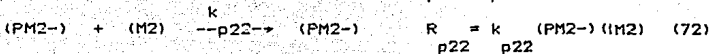
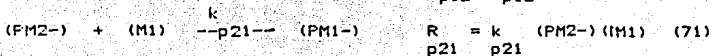
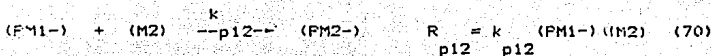
i) Iniciación: por un azocompuesto (AIBN) o peróxido.



Siendo (I) el iniciador, (M1) y (M2) los monómeros y (PM1-) y (PM2-) las cadenas coliméricas en crecimiento. k_d , k_{i1} y k_{i2} la constante de disociación del iniciador, y las constantes de iniciación del monómero uno y dos respectivamente.

ii) Propagación: por modelo terminal.

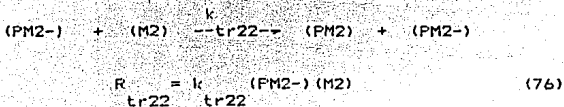
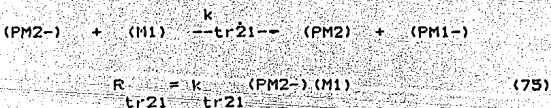
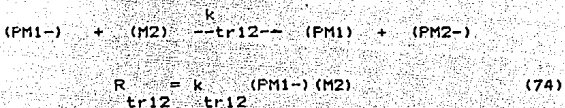
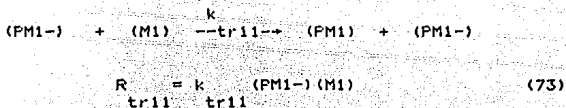




Donde k_{p11} , k_{p12} , k_{p21} y k_{p22} son las constantes de propagación de $PM1-$ a $M1$, de $FM1-$ a $M2$, de $PM2-$ a $M1$ y de $PM2-$ a $M2$ respectivamente.

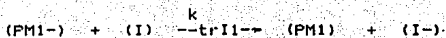
iii) Transferencia de cadenas: a iniciador, monómero y solvente.

- A monómero:



Donde k_{tr11} , k_{tr12} , k_{tr21} y k_{tr22} son las constantes de transferencia de $PM1-$ a $M1$, de $FM1-$ a $M2$, de $PM2-$ a $M1$ y de $PM2-$ a $M2$.

- A iniciador:



$$R = k \frac{(PM1-)(I)}{trI1} \quad (77)$$



$$R = k \frac{(PM2-)(I)}{trI2} \quad (78)$$

Donde k_{trI1} y k_{trI2} son las constantes de transferencia del iniciador a M1 y a M2 respectivamente.

- Al solvente:



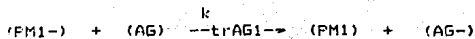
$$R = k \frac{(PM1-)(S)}{trS1} \quad (79)$$



$$R = k \frac{(PM2-)(S)}{trS2} \quad (80)$$

Donde k_{trS1} y k_{trS2} son las constantes de transferencia del solvente a M1 y a M2.

- Al agente de transferencia:



$$R = k \frac{(PM1-)(AG)}{trAG1} \quad (81)$$

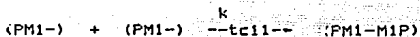
$$(PM2-) + (AG) \xrightarrow{k} (PM2) + (AG-)$$

$$R_{trAG2} = k \frac{(PM2-)(AG)}{trAG2} \quad (82)$$

Donde k_{trAG1} y k_{trAG2} son las constantes de transferencia del agente de transferencia a M1 y M2 respectivamente.

iv) Terminación: por combinación (acoplamiento) y desproporción.

-Por: combinación (acoplamiento).



$$R_{tc11} = k \frac{(PM1-)^2}{tc11} \quad (83)$$



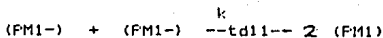
$$R_{tc12} = k \frac{(PM1-)(PM2-)}{tc12} \quad (84)$$



$$R_{tc22} = k \frac{(PM2-)^2}{tc22} \quad (85)$$

Donde k_{tc11} , k_{tc12} y k_{tc22} son las constantes de terminación por combinación de M1 con M1, de M1 con M2 (o viceversa) y de M2 con M2 respectivamente.

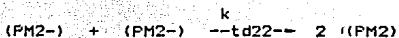
Por desproporción:



$$R_{td11} = k \frac{(PM1-)^2}{td11} \quad (86)$$

$$(PM1^-) + (PM2^-) \xrightarrow{k} \text{td12} \rightarrow (PM1) + (PM2)$$

$$R = k \frac{(PM1^-)(PM2^-)}{\text{td12}} \quad (87)$$



$$R = k \frac{(PM2^-)^2}{\text{td22}} \quad (88)$$

Donde k_{td11} , k_{td12} y k_{td22} son las constantes de terminación por desproporción de M1 con M1, de M1 con M2 (o viceversa) y de M2 con M2.

Considerando que la terminación puede llevarse a cabo por desproporción o acoplamiento, o una combinación de ambos mecanismos, tenemos que:

$$k_{\text{tc}} = F1 * k_{\text{td11}} + F2 * k_{\text{td22}} \quad (89)$$

$$k_{\text{td}} = \frac{F1 * k_{\text{td11}} + F2 * k_{\text{td22}}}{2} \quad (90)$$

$$k_{\text{t}} = k_{\text{tc}} + k_{\text{td}} \quad (91)$$

Donde F1 y F2 son la concentración del M1 y M2 en el polímero respectivamente, k_{td} y k_{tc} son las constantes de desproporción y acoplamiento (combinación) promedio de ambos números, y k_{t} es la constante global de terminación.

Por cada una de estas constantes se encuentra afectada por el cambio de temperatura, de forma que se utilizará para ello la ecuación de Arrhenius.

$$k_{\text{td11}} = A * \text{EXP}(-Ea/RT) \quad (92); \quad k_{\text{td22}} = A * \text{EXP}(-Ea/RT) \quad (93)$$

$$k_{td11} = A \cdot \text{EXP}(-E_a/RT) \quad (94); \quad k_{td22} = A \cdot \text{EXP}(-E_a/RT) \quad (95)$$

Donde $-E_a$ es la energía de activación correspondiente a cada monómero.

La ecuación de la desaparición del iniciador a través del tiempo está dada por:

$$-\frac{d(I)}{dt} = k_d (I) \quad (96)$$

Arreglando e integrando tenemos:

$$\int_{I_0}^I \frac{d(I)}{(I)} = k_d \int_{t_0}^t dt \quad (96a); \quad -\ln(I/I_0) = k_d (t-t_0) \quad (96b)$$

como $t_0 = 0$:

$$(I) = (I)_0 \exp^{-k_d (t)} \quad (97)$$

la constante estará afectada por la temperatura de la forma:

$$k_d = A \cdot \text{EXP}(-E_a / RT) \quad (98)$$

La velocidad de iniciación estará dada por la siguiente ecuación:

$$R_i = 2f k_d (I) \quad (99)$$

Las ecuaciones de velocidad de consumo de los monómeros serán:

$$\frac{dM_1}{dt} = \text{Desaparición por iniciación} + \text{por propagación} + \text{por transferencia.}$$

$$-\frac{d(M1)}{dt} = k_{11} (I-) (M1) + k_{p11} (PM1-) (M1) + k_{p21} (PM2-) (M1) + k_{tr11} (PM1-) (M1) + k_{tr21} (PM2-) (M1) \quad (100)$$

$$-\frac{d(M2)}{dt} = k_{12} (I-) (M2) + k_{p22} (PM2-) (M2) + k_{p12} (PM1-) (M2) + k_{tr12} (PM1-) (M2) + k_{tr22} (PM2-) (M2) \quad (101)$$

Dividiendo la ecuación (100) entre (PM2-) (M2), utilizando las reactividades r_1 y r_2 y simplificando quedará:

$$-\frac{d(M1)}{dt} = \left(\frac{r_1 k_{12} (M1)}{r_2 (M2)} + \frac{k_{p22}}{r_2} + \frac{k_{p12} r_1 (M1)}{k_{tr12} r_2} + \frac{k_{tr21} (M1)}{r_2 (M2)} \right) \frac{k_{tr11} (M1)}{(PM2-) (M2)} \quad (101a)$$

Y para eliminar (I-) tenemos la siguiente ecuación:

$$(I-) = \frac{R}{k_{11}} \frac{(M1)}{I} \quad (102)$$

Y para eliminar (PM2-) tenemos:

$$(PM2-) = \frac{k_{12} (PM1-) (M2)}{k_{tr12} (M1)} \quad (103)$$

Y Sabemos que la velocidad de iniciación es igual a la de terminación por el modelo estacionario; por lo tanto:

$$R = R_t = k_{tr11} (PM1-) + k_{tr21} (PM2-) \quad (104)$$

Sustituyendo la ecuación (103) en la (104) tenemos:

$$R = k_1 \frac{(PM1-)}{t} + k_2 \frac{(PM1-)(M2)}{12} / k_1 \frac{(M1)}{21} \quad (104a)$$

También tenemos que la velocidad de propagación está dada por:

$$R = k_1 \frac{(PM1-)(M1)}{p_{11}} + k_2 \frac{(PM2-)(M1)}{p_{21}} + k_1 \frac{(PM1-)(M2)}{p_{12}} + k_2 \frac{(PM2-)(M2)}{p_{22}} \quad (105)$$

Acomodando:

$$R = (PM1-)(k_1 \frac{(M1)}{p_{11}} + k_2 \frac{(M2)}{p_{12}}) + (PM2-)(k_1 \frac{(M1)}{p_{21}} + k_2 \frac{(M2)}{p_{22}}) \quad (105a)$$

Sustituyendo en esta ecuación la ecuación (103) quedará:

$$R = (PM1-)(k_1 \frac{(M1)}{p_{11}} + k_2 \frac{(M2)}{p_{12}}) + (k_1 \frac{(PM1-)(M2)}{p_{12}} / k_1 \frac{(M1)}{p_{21}})(k_1 \frac{(M1)}{p_{21}} + k_2 \frac{(M2)}{p_{22}}) \quad (105b)$$

Por lo tanto:

$$R = (PM1-)(k_1 \frac{(M1)}{p_{11}} + 2k_2 \frac{(M2)}{p_{12}} + r_2 k_2 \frac{(M2)}{p_{12}} / (M1)) \quad (105c)$$

De aquí (PM1-) será:

$$(PM1-) = \frac{R (M1) r_1}{k_1 \frac{p_{11}}{1}} \left(\frac{1}{r_1 \frac{(M1)}{1} + 2 \frac{(M2)}{1} + r_2 \frac{(M2)}{2}} \right) \quad (106)$$

Y (PM2-) será:

$$(PM2-) = \frac{R (M2) r_2}{k_2 \frac{p_{22}}{2}} \left(\frac{1}{r_1 \frac{(M1)}{1} + 2 \frac{(M2)}{1} + r_2 \frac{(M2)}{2}} \right) \quad (107)$$

Sustituyendo la ecuación (107) y la (102) en la (101a) quedará:

$$\begin{aligned}
 \frac{d(M1)}{dt} = & \left(\frac{1}{r_1(M1) + 2(M1)(M2) + r_2(M2)} \right) (r_1(M1) + (M1)(M2)) \\
 & + \frac{k_{tr11}}{k_{11}} r_1(M1) + \frac{k_{tr21}}{k_{22}} r_1(M1)(M2) + \frac{R}{R_p} \left(\frac{1}{r_1(M1) + 2(M1)(M2) + r_2(M2)} \right) \\
 & + r_2(M2) \quad (108)
 \end{aligned}$$

Y también:

$$\begin{aligned}
 \frac{d(M2)}{dt} = & \left(\frac{1}{r_1(M1) + 2(M1)(M2) + r_2(M2)} \right) (r_2(M2) + (M1)(M2)) \\
 & + \frac{k_{tr12}}{k_{11}} r_1(M1)(M2) + \frac{k_{tr22}}{k_{22}} r_2(M2) + \frac{R}{R_p} (r_1(M1) + 2(M1)(M2) + r_2(M2)) \quad (109)
 \end{aligned}$$

Aparte tenemos que si sustituimos la ecuación (106) en la (104) la velocidad de iniciación quedará:

$$\begin{aligned}
 R_i = k_{t1}^{1/2} k_{t2}^{1/2} \left(\frac{R(M1)r_1}{k_{11}} \right) \left(\frac{1}{r_1(M1) + 2(M1)(M2) + r_2(M2)} \right) \left(1 + \frac{k_{12}(M2)}{k_{21}(M1)} \right) \quad (110)
 \end{aligned}$$

De aquí despejamos R_p obteniendo:

$$R_p = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \left(\frac{k_{11}}{(M_1)r_1} \right)^{1/2} \left(r_1(M_1) + 2(M_1)(M_2) + r_2(M_2) \right)^{1/2}$$

$$\left(\frac{r_1(M_1)/k_{11}}{(r_1(M_1)/k_{11} + r_2(M_2)/k_{22})} \right) \quad (111)$$

IV.1.2 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION

i) Cálculo de las fracciones de los monómeros en la alimentación, ecuaciones (16) y (17).

$$f_1 = \frac{(M_1)}{(M_1) + (M_2)} \quad (I); \quad f_2 = \frac{(M_2)}{(M_1) + (M_2)} \quad (IIa)$$

ii) Cálculo de la concentración de monómeros en el copolímero, ec. (19).

$$F_1 = \frac{r_1 f_1 + f_1 f_2}{r_1 f_1 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2} \quad (II); \quad F_2 = 1 - F_1 \quad (IIa)$$

iii) Cálculo de las constantes de terminación, ecs. (89) a (95).

$$k_{tc11} = A \exp(-E_a / RT) \quad (III); \quad k_{tc22} = A \exp(-E_a / RT) \quad (IIIa)$$

$$k_{td11} = A \exp(-E_a / RT) \quad (IV); \quad k_{td22} = A \exp(-E_a / RT) \quad (IVa)$$

$$k_{tc} = F_1 k_{tc11} + F_2 k_{tc22} \quad (V)$$

$$k_t = \frac{F_1 k_{td11} + F_2 k_{td22}}{2} \quad (VI)$$

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (\text{VII})$$

iv) Cálculo de la concentración del iniciador, ecs. (97) y (98).

$$k_{d1} = A \exp(-E_a / RT) \quad (\text{VIII}); \quad (I) = (I)_0 \exp(-k_{d1} t) \quad (\text{VIIIa})$$

v) Cálculo de la velocidad de iniciación, ec. (99).

$$R_I = 2f k_{d1} (I) \quad (\text{IX})$$

vi) Cálculo de las constantes de propagación y transferencia a monómeros.

$$k_{11} = A \exp(-E_a / RT) \quad (\text{X}); \quad k_{22} = A \exp(-E_a / RT) \quad (\text{Xa})$$

$$k_{tr11} = C_{tr11} k_{11} \quad (\text{Xb}); \quad k_{tr12} = C_{tr12} k_{11} \quad (\text{Xc})$$

$$k_{tr21} = C_{tr21} k_{22} \quad (\text{Xd}); \quad k_{tr22} = C_{tr22} k_{22} \quad (\text{Xe})$$

vii) Cálculo de la velocidad de propagación, ec. (111).

Si tenemos que:

$$DA = r_1 (M_1)^2 + 2(M_1)(M_2) + r_2 (M_2)^2 \quad (\text{XI})$$

$$DB = r_1 (M_1) / k_{11} \quad (\text{XIa}); \quad DC = r_2 (M_2) / k_{22} \quad (\text{XIb})$$

Entonces:

$$R = \frac{R_I}{k_t} = \frac{R_I}{k} \quad (DA/DB)(DB/(DB+DC)) \quad (\text{XIc})$$

iii) Cálculo de las derivadas, ecs. (108) y (109).

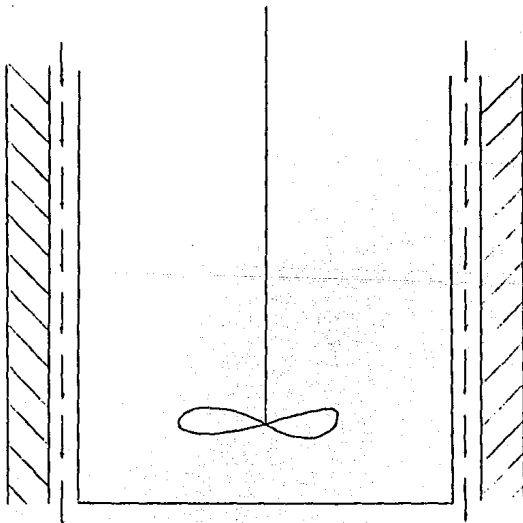
$$\frac{d(M_1)}{dt} = \frac{R}{DA} = \frac{R}{r_1 (M_1)^2 + (M_1)(M_2) + DB(M_1)k_{11} + DC(M_1)k_{22}}$$

$$+ \frac{R}{I} \left(\frac{R}{p} \right) \quad (XII)$$

$$DERY = - \frac{d(M2)}{dt} = \frac{R}{p} \left(r_1 (M2)^2 + (M1)(M2) + \frac{DB(M2)k}{tr12} + \frac{DC(M2)k}{tr22} \right) + \left(\frac{R}{I} \right) \left(\frac{R}{p} \right) \quad (XIIa)$$

IV.1.3 CALCULO DE LAS DERIVADAS DE TEMPERATURA.

Para las ecuaciones de temperatura se requiere especificar el tipo de reactor a utilizar, en este caso será un reactor intermitente ("batch") enchaquetado, por ser generalmente el más aplicado para copolimerizaciones a nivel laboratorio.



IV.1.3.1 BALANCES DE ENERGIA.

Ecuación general:

$$\text{Energía entrante} - \text{Energía saliente} + \text{Energía transferida} - \\ - \text{Energía acumulada} = 0 \quad (112)$$

Para un reactor intermitente, tenemos que:

$$\text{Energía entrante} = \text{Energía saliente} = 0 \quad (113)$$

$$\text{Energía transferida} = q = U_a (T_c - T) \quad (114)$$

Donde:

T_c = Temperatura del medio enfriamiento-calentamiento.
 T = Temperatura del medio de reacción.

Así como:

$$\text{Acumulación de energía} = \text{Acumulación por reacción}$$

+

$$\text{Acumulación por cambio de temperatura} \quad (115)$$

En donde:

$$\text{Acumulación por reacción} = V \sum_i \Delta H_r + r \quad (116)$$

$$\text{Acumulación por cambio de temperatura} = m \sum_i C_p \frac{dT}{dt} \quad (116a)$$

Por lo tanto la ecuación de energía para el reactor será:

$$V \sum_i \Delta H_r + r + m \sum_i C_p \frac{dT}{dt} = U_a (T_c - T) \quad (117)$$

Para el medio de enfriamiento-calentamiento:

$$\text{Energía transferida} = q = U_a (T_c - T) \quad (114a)$$

$$\text{Energía acumulada} = W_c C_p \left(\frac{dT_c}{dz} + \frac{dT_c}{dt} \right) \quad (118)$$

En donde:

$W_c =$ Flujo (gmol/hr)

Si suponemos un mezclado perfecto en el medio de enfriamiento-calentamiento, tendremos que:

$$\frac{dT_c}{dz} = 0 \quad (119)$$

Por lo tanto la ecuación quedará:

$$W_c C_p \frac{dT_c}{dt} = U_a (T_c - T) \quad (120)$$

IV.1.4 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION

Después del cálculo de las derivadas de concentración tendremos:

i) Cálculo del C_p de reacción:
tot

Utilizando funciones de temperatura polinomiales para el C_p las ecuaciones quedarán:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (XIII)$$

$M1$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (XIIIa)$$

$$C_p = f_1 C_{p1} + f_2 C_{p2} \quad (XIIIb)$$

tot

ii) Cálculo del calor transferido, Ec. (114)

$$q = U_a (T_c - T) \quad (XIV)$$

iii) Cálculo del cambio de temperatura del reactor con respecto al tiempo:

$$\text{DERIV} = \frac{dT}{dt} = \frac{q - V \sum \Delta H_r}{m C_p} \quad (XV)$$

tot tot

iv) Cálculo del C_p del medio de enfriamiento-calentamiento.

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (XVI)$$

v) Cálculo del cambio de temperatura del medio de enfriamiento-calentamiento con respecto al tiempo.

$$D_{LW} T = \frac{d(T_c)}{dt} = \frac{q}{W_c C_p} \quad (XVII)$$

IV.2 CÁLCULO DE LA MICROESTRUCTURA

IV.2.1 OBTENCION DEL PESO MOLECULAR

Si tenemos que:

$$DA = r_1 (M_1)^2 + 2(M_1)(M_2) + r_2 (M_2)^2$$

$$DB = \frac{r_1 (M_1)}{1} / k_{11} \quad , \quad DC = \frac{r_2 (M_2)}{2} / k_{22}$$

i) Cálculo de las velocidades de transferencia:

- Transferencia a monómeros:

$$R = R_{trM} + R_{trM1,M1} + R_{trM1,M2} + R_{trM2,M1} + R_{trM2,M2} \quad (121)$$

$$R_{trM} = k_{trM} (PM_1)(M_1) + k_{trM1,M2} (PM_1)(M_2) + k_{trM2,M1} (PM_2)(M_1) + k_{trM2,M2} (PM_2)(M_2) \quad (121a)$$

Sustituyendo y reorganizando:

$$R = \frac{P}{trM} (DB(k_{tr11} (M_1) + k_{tr12} (M_2)) + DC (k_{tr21} (M_1) + k_{tr22} (M_2))) \quad (122)$$

- Al iniciador:

$$R = R_{trI} + R_{trI,M1} + R_{trI,M2} \quad (123)$$

Sustituyendo y reorganizando tendremos,

$$R = \frac{R(I) \cdot P}{trI \cdot DA} \left(DB \cdot k_{trI,M1} + DC \cdot k_{trI,M2} \right) \quad (124)$$

- Al solvente:

$$R = \frac{R(S) \cdot P}{trS \cdot DA} \left(DB \cdot k_{trS,M1} + DC \cdot k_{trS,M2} \right) \quad (125)$$

- Al agente de transferencia de cadena:

$$R = \frac{R(AG) \cdot P}{trAG \cdot DA} \left(DB \cdot k_{trAG,M1} + DC \cdot k_{trAG,M2} \right) \quad (126)$$

- Total:

$$R_{TOT} = R_t + R_{trM} + R_{trI} + R_{trS} + R_{trAG} \quad (127)$$

Siendo R_t la velocidad de terminación, expresada como:

$$R_t = k_t \left((PM1)^2 + (PM2)^2 \right) \quad (128)$$

ii) Cálculo de la probabilidad (C) de crecimiento por adición:

- Velocidad de propagación, ecuación (111):

$$R_p = \frac{R}{P} \cdot \frac{I^{1/2}}{k} \cdot \frac{DA}{DB} \cdot \left(\frac{DB}{DB + DC} \right) \quad (129)$$

- Probabilidad:

$$C = \frac{P}{R + P} \quad (129a)$$

iii) Grado de polimerización, ec. (45)

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

iv) Peso molecular de la mezcla inicial de monómeros:

$$M = F1M_1 + F2M_2 \quad (130)$$

v) Peso molecular instantáneo:

$$PM = M DP \quad (131)$$

vi) Peso molecular acumulado:

$$PM_{ac} = \sum PM \text{ (conversión)} \quad (132)$$

IV.2.2 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION

i) Cálculo de las constantes de transferencia:

$$k_{tr1,M1} = C k_{I11} \quad (XVII), \quad k_{tr1,M2} = C k_{I22} \quad (XVIIa)$$

$$k_{trS,M1} = C k_{S11} \quad (XVIIb), \quad k_{trS,M2} = C k_{S22} \quad (XVIIc)$$

$$k_{trAG,M1} = C k_{AG11} \quad (XVIId), \quad k_{trAG,M2} = C k_{AG22} \quad (XVIIe)$$

ii) Cálculo de la velocidad de propagación:

$$DM = r_1 (M1) + 2(M1)(M2) + r_2 (M2) \quad (XVIII)$$

$$DB = r_1 (M1)/k_{I11} \quad (XVIIIa), \quad DC = r_2 (M2)/k_{I22} \quad (XVIIIb)$$

$$R_p = \frac{1}{2} \left(\frac{R}{k_t} \right) \left(\frac{DA}{DB} \right) (DB/DB + DC) \quad (XV(11c))$$

iii) Cálculo de R_{TOT}

- Cálculo de la velocidad de transferencia a monómeros, ecuación (122):

$$R_p = \left(\frac{R}{DA} \right) (DB k_{trM1,M1} (M1) + k_{trM1,M2} (M2) + DC (k_{trM2,M1} (M1) + k_{trM2,M2} (M2))) \quad (XIX)$$

- Velocidad de transferencia a iniciador, ec. (124)

$$R_{trI} = \left(\frac{R}{DA} \right) (I) (DB k_{trI,M1} + DC k_{trI,M2}) \quad (XIXa)$$

- Velocidad de transferencia a solvente, ec. (126)

* Concentración de radicales

$$(PM1^-) = \frac{R_{DB}}{DA} \quad (XX), \quad (PM2^-) = \frac{R_{DC}}{DA} \quad (XXa)$$

* Cambio de concentración del solvente con respecto al tiempo:

$$D(S) = (S) \int_{t_0}^t (k_{trS,M1} (PM1^-) + k_{trS,M2} (PM2^-)) dt \quad (XXI)$$

$$(S)_{t+1} = (S)_t - D(S) \quad (XXIa)$$

* Velocidad de transferencia:

$$R_{trS} = \left(\frac{R}{DA} \right) (S) (DB k_{trS,M1} + DC k_{trS,M2}) \quad (XXII)$$

- Velocidad de transferencia al agente de transferencia, ec. (126)

* Cambio de la concentración del agente de transferencia con respecto al tiempo:

$$D(AG) = (AG) \int_{t_0}^t \left(k_{trAG,M1} (PM1-) + k_{trAG,M2} (PM2-) \right) dt \quad (XXIII)$$

$$(AG)_{i+1} = (AG)_i - D(AG) \quad (XXIIIa)$$

* Velocidad de transferencia:

$$R_{trAG} = (R/DA)_p (AG) (DBk_{trAG,M1} + Dck_{trAG,M2}) \quad (XXIV)$$

- Velocidad de terminación, ec. (126):

$$R_t = k_t ((PM1-) + (PM2-))^2 \quad (XXV)$$

- Ecuación de R_{TOT}, ec. (127):

$$R_{TOT} = R_t + R_{trM} + R_{trI} + R_{trS} + R_{trAG} \quad (XXVI)$$

iv) Cálculo del grado de polimerización:

- Probabilidad de crecimiento por adición, ec. (129):

$$C = R_p / R_{TOT} \quad (XXVII)$$

- DP, ec. (45):

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

v) Cálculo del peso molecular:

- De la mezcla inicial de monómeros, ec. (130):

$$M_0 = F_{M1} + F_{M2} \quad (XXIX)$$

- Peso molecular promedio instantáneo, ec. (131):

$$PM_i = M_0 DP_i \quad (XXIXa)$$

- Peso molecular promedio acumulado, ec. (132):

$$PM_{ac} = \sum_i PM_i \text{ (conversión)} \quad (XXIXb)$$

IV.2.3 CALCULO DE LA LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS

IV.2.3.1 PROBABILIDAD DE FORMACION DE DIADAS Y TRIADAS

i) Probabilidad condicional de formación de diadas, ecs. (49) a (52):

$$P(M1/M1) = \frac{r(M1)}{r(M1) + (M2)} \quad ; \quad P(M1/M2) = \frac{(M1)}{r(M1) + (M2)}$$

$$P(M2/M1) = \frac{(M2)}{(M1) + r(M2)} \quad ; \quad P(M2/M2) = \frac{r(M2)}{(M1) + r(M2)}$$

ii) Probabilidad condicional de formación de triadas, ecs. (57) a (60) y (62) a (65):

Si tenemos que:

$$A = r(M1) + r(M1)(M2) + (M1)(M2) + r(M2)$$

y

$$B = r(M1)(M2) + (M1)(M2) + r(M1)(M2) + r(M2)$$

Tenemos que:

$$P(M1/M1-M1) = \frac{r(M1)}{A} \quad ; \quad P(M1/M1-M2) = \frac{r(M1)(M2)}{A}$$

$$P(M1/M2-M1) = \frac{(M1)(M2)}{A} \quad ; \quad P(M1/M2-M2) = \frac{r(M2)}{A}$$

$$P(M2/M1-M1) = \frac{r(M1)^3}{B} \quad ; \quad P(M2/M1-M2) = \frac{(M1)(M2)^2}{B}$$

$$P(M2/M2-M1) = \frac{r(M1)(M2)^2}{B} \quad ; \quad P(M2/M2-M2) = \frac{r(M2)^3}{B}$$

IV.2.3.2 CALCULO DE CONCENTRACION DE DIADAS Y TRIADAS.

1) Cálculo de la concentración de diadas:

Primeramente se debe calcular la concentración de cada uno de los monómeros en el copolímero; estas concentraciones están dadas por:

$$M(M1) = D(M1M1) + D(M1M2) = D(M1M1) + D(M2M1) \quad (133)$$

$$M(M2) = D(M2M2) + D(M1M2) = D(M2M2) + D(M2M1) \quad (134)$$

en donde $D(MiMi)$ es la concentración de la diada $Mi-Mi$ en el copolímero.

También tenemos que:

$$D(M1M2) = D(M2M1) \quad (135)$$

que es la ecuación de reversibilidad.

Las diadas se encuentran definidas como:

$$D(M1M1) = M(M1) * P(M1/M1) \quad (136)$$

$$D(M1M2) = M(M1) * P(M1/M2) \quad (136a)$$

$$D(M2M1) = M(M2) * P(M2/M1) \quad (136b)$$

$$D(M2M2) = M(M2) * P(M2/M2) \quad (136c)$$

Sustituyendo las ecuaciones (136a) y (136b) en la (135) tendremos:

$$M(M1) * P(M1/M2) = M(M2) * P(M2/M1) \quad (137)$$

así que:

$$M(M2) = \frac{M(M1) \cdot P(M1/M2)}{P(M2/M1)} \quad (137a)$$

También sabemos que:

$$M(M1) + M(M2) = 1 \quad (138)$$

Sustituyendo la ecuación (137a) en la (138) obtendremos:

$$M(M1) + \frac{M(M1)P(M1/M2)}{P(M2/M1)} = 1 \quad (138a)$$

por lo que:

$$M(M1) = \frac{P(M2/M1)}{P(M1/M2) + P(M2/M1)} \quad (139)$$

en forma similar se obtiene:

$$M(M2) = \frac{P(M1/M2)}{P(M1/M2) + P(M2/M1)} \quad (140)$$

ii) Concentraciones de triadas:

$$T(M1M1M1) = M(M1)P(M1/M1)P(M1/M1-M1) \quad (141)$$

$$T(M1M1M2) = T(M2M1M1) = M(M2)P(M2/M1)P(M2/M1-M1) \quad (141a)$$

$$T(M1M2M1) = M(M1)P(M1/M2)P(M1/M2-M1) \quad (141b)$$

$$T(M1M2M2) = T(M2M2M1) = M(M1)P(M1/M2)P(M1/M2-M2) \quad (141c)$$

$$T(M2M1M2) = M(M2)P(M2/M1)P(M2/M1-M2) \quad (141d)$$

$$T(M2M2M2) = M(M2)P(M2/M2)P(M2/M2-M2) \quad (141e)$$

IV.2.3.3 LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIA

1) Para M1 la ecuación será:

$$c = \frac{M(M1)}{M1} = \frac{M(M1)}{D(M1M2)} \quad (142)$$

ii) Para M2:

$$c = \frac{M(M2)}{M2 \cdot U(M2M1)} \quad (143)$$

1V.2.4 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION

i) Probabilidad de formación de diadas, ecuaciones (49) a (52):

$$P(M1/M1) = \frac{r_1(M1)}{r_1(M1) + (M2)} \quad (XXXa), \quad P(M1/M2) = \frac{(M1)}{r_1(M1) + (M2)} \quad (XXXb)$$

$$P(M2/M1) = \frac{(M2)}{(M1) + r_2(M2)} \quad (XXXc), \quad P(M2/M2) = \frac{r_2(M2)}{(M1) + r_2(M2)} \quad (XXXd)$$

ii) Probabilidad de formación de triadas, ecs. (57) a (60) y (62) a (65):

$$A = r_1^2(M1) + r_1^2(M1)(M2) + (M1)(M2) + r_2^2(M2) \quad (XXX1)$$

$$B = r_1^3(M1) + (M1)^2(M2) + r_1^2(M1)(M2) + r_2^2(M2) \quad (XXX1a)$$

$$P(M1/M1-M1) = \frac{r_1^2(M1)}{A} \quad (XXX1b), \quad P(M1/M1-M2) = \frac{r_1^2(M1)(M2)}{A} \quad (XXX1c)$$

$$P(M1/M2-M1) = \frac{(M1)(M2)}{A} \quad (XXX1d), \quad P(M1/M2-M2) = \frac{r_2^2(M2)}{A} \quad (XXX1e)$$

$$P(M2/M1-M1) = \frac{r_1^3(M1)}{B} \quad (XXX1f), \quad P(M2/M1-M2) = \frac{(M1)(M2)}{B} \quad (XXX1g)$$

$$P(M2/M2-M1) = \frac{r(M1)(M2)^2}{2B} \quad (XXXIh); \quad P(M2/M2-M2) = \frac{r(M2)^3}{2B} \quad (XXXIi)$$

iii) Concentración de M1 y M2 en el copolímero, ecs. (139) y (140):

$$M(M1) = \frac{P(M2/M1)}{P(M1/M2) + P(M2/M1)} \quad (XXXIIa)$$

$$M(M2) = \frac{P(M1/M2)}{P(M1/M2) + P(M2/M1)} \quad (XXXIIb)$$

iv) Concentración de diadas en el copolímero, ecs. (136) a (136c):

$$D(M1M1) = M(M1) P(M1/M1) \quad (XXXIII)$$

$$D(M1M2) = M(M1) P(M1/M2) \quad (XXXIIIa)$$

$$D(M2M1) = D(M1M2) \quad (XXXIIIb)$$

$$D(M2M2) = M(M2) P(M2/M2) \quad (XXXIIIc)$$

v) Concentración de triadas en el copolímero, ecs. (141) a (141e):

$$T(M1M1M1) = M(M1) P(M1/M1) P(M1/M1-M1) \quad (XXXIV)$$

$$T(M1M2M1) = M(M1) P(M1/M2) P(M1/M2-M1) \quad (XXXIVa)$$

$$T(M1M2M2) = M(M1) P(M1/M2) P(M1/M2-M2) \quad (XXXIVb)$$

$$T(M2M1M1) = M(M2) P(M2/M1) P(M2/M1-M1) \quad (XXXIVc)$$

$$T(M2M1M2) = M(M2) P(M2/M1) P(M2/M1-M2) \quad (XXXIVd)$$

$$T(M2M2M2) = M(M2) P(M2/M2) P(M2/M2-M2) \quad (XXXIVe)$$

$$T(M1M1M2) = T(M2M1M1) \quad (XXXIVf)$$

$$T(M2M2M1) = T(M1M2M2) \quad (XXXIVg)$$

vi) Cálculo de las longitudes de secuencia; ecs. (142) y (143):

$$\bar{q} = \frac{M(M1)}{D(M1M2)} \quad (XXXV); \quad \bar{q} = \frac{M(M2)}{M2 D(M1M2)} \quad (XXXV)$$

IV.3 METODO NUMERICO DEL RUNGE - KUTTA

IV.3.1 ECUACIONES GENERALES

Para el cálculo de las cuatro derivadas:

$$\text{DERY}_1 = \frac{d(M1)}{dt}, \text{DERY}_2 = \frac{d(M2)}{dt}, \text{DERY}_3 = \frac{d(T)}{dt}, \text{DERY}_4 = \frac{d(f_c)}{dt}$$

debemos utilizar un método numérico, el que se ha elegido por su facilidad de uso y suficiente precisión de cálculo es el Runge-Kutta.

Para un sistema de "n" ecuaciones, un paso de integración en un intervalo íesimo puede describirse como:

$$y_{j,i+1} = y_{j,i} + hC_j = y_{j,i} + (h/6)(k_{j,1} + 2k_{j,2} + 2k_{j,3} + k_{j,4}) \quad (144)$$

en donde:

$$k_{j,1} = f_j(x_{j,1}, y_{j,1}, y_{1,1}, y_{2,1}, \dots, y_{n,1}) \quad (144a)$$

$$+ y_{j,1} + (h/2)k_{j,1} \quad (144b)$$

$$k_{j,2} = f_j(x_{j,1} + \frac{h}{2}, y_{j,1} + \frac{h}{2}k_{j,1}, y_{1,1}, y_{2,1}, \dots, y_{n,1}) \quad (144c)$$

$$\bar{y}_{j,1} = y_{j,1} + \frac{h}{2}k_{j,2} \quad (144d)$$

$$k_{j,3} = f_j(x_{j,1} + \frac{h}{2}, \bar{y}_{j,1}, y_{1,1}, y_{2,1}, \dots, y_{n,1}) \quad (144e)$$

$$\bar{y}_{j,1} = y_{j,1} + hk_{j,3} \quad (144f)$$

$$k_{j,4} = f_j(x_{j,1} + h, \bar{y}_{j,1}, y_{1,1}, y_{2,1}, \dots, y_{n,1}) \quad (144g)$$

IV.3.2 SECUENCIA

Las variables a utilizar serán:

- X = variable independiente (tiempo, t)
- h = tamaño del paso de integración a través del paso jésimo.
- n = número de ecuaciones diferenciales.
- Y = valores solución para las n ecuaciones a x (y_{j,i}).

Los pasos a seguir serán:

- i) Cálculo de los valores f_j , $j = 1, 2, \dots, n$, utilizando los valores de X y Y. Estos son equivalentes a los valores de $k_{j,i}$ de la ecuación (144a).

$$F_j = f(X_j, Y_{j,1}, Y_{j,2}, \dots, Y_{j,n}) = k_{j,i} \quad (145)$$

$$= f(x_j, y_{j,1}, y_{j,2}, \dots, y_{j,n})$$

- ii) Se empiezan a acumular los valores de ϕ_j en la ecuación (144):

$$\phi_j = F_j = k_{j,i} \quad (145a)$$

- +
- Calcular los valores de $y_{j,i}$ en la ecuación (144b) y se asignan al vector Y.

$$Y_j = Y_{j-1} + \frac{h}{2} F_j = y_{j-1} + \frac{h}{2} k_{j,i} \quad (145b)$$

- Incrementar el valor de X de la ecuación (144c)

$$X = X + \frac{h}{2} = x_{i-1} + \frac{h}{2} \quad (145c)$$

- Calcular los valores de f utilizando los valores de X y Y .
 Estos son equivalentes a los valores de k de la ec. (144c).
 $j, 2$

$$F = f(X_j, Y_1, Y_2, \dots, Y_n) = k_{j,2} \quad (145d)$$

$$= f\left(x_j + \frac{h}{2}, y_{1,1}, y_{2,1}, \dots, y_{n,1}\right)$$

iii) Guardar los valores de Y en el vector \bar{Y} .

$$\bar{Y} = Y = y_{j,1} \quad (145e)$$

- Añadir la contribución de k a C en la ecuación (144):
 $j, 2$

$$C = C_j + 2F = k_{j,1} + 2k_{j,2} \quad (145f)$$

- Calcular los valores de \bar{y} en la ecuación (144d):
 $j, 1$

$$Y = \bar{Y} + \frac{h}{2} F = \bar{y}_{j,1} + \frac{h}{2} k_{j,2} \quad (145g)$$

- Calcular los valores de f utilizando los valores de X y Y .
 Estos son equivalentes a los valores de k de la ec. (144e).
 $j, 3$

$$F = f(X_j, Y_1, Y_2, \dots, Y_n) = k_{j,3} \quad (145h)$$

$$= f\left(x_j + \frac{h}{2}, \bar{y}_{1,1}, \bar{y}_{2,1}, \dots, \bar{y}_{n,1}\right)$$

iv) Añadir la contribución de k a C en la ec. (144).
 $j, 3$

$$C = C_j + 2F = k_{j,1} + 2k_{j,2} + 2k_{j,3} \quad (145i)$$

- Calcular los valores de $y_{j,1}^{-+}$ en la ec. (144f) y asignarlos al vector Y.

$$Y_j = \bar{y}_j + hF_j = \bar{y}_{j,1}^{-+} = y_{j,1} + hK_{j,3} \quad (145j)$$

- Incrementar el valor de K de la ecuación (144g).

$$X_{i+1} = X_i + \frac{h}{2} = x_i + h = x_{i+1} \quad (145k)$$

- Calcular los valores de f utilizando X y Y. Estos son equivalentes a k de la ecuación (144g).

$$F_j = f(X_j, Y_j, Y_{j,1}, \dots, Y_{j,n}) = k_{j,4} \quad (145m)$$

$$= f(x_i + h, y_{j,1}^{-+}, y_{j,2}^{-+}, \dots, y_{j,n}^{-+})$$

v) Completar la evaluación de G de la ec. (144).

$$G_j = (G_j + F_j) / 6 = (k_{j,1} + 2k_{j,2} + 2k_{j,3} + k_{j,4}) / 6 \quad (145n)$$

- Calcular los valores de $y_{j,i+1}$ en la ec. (144) y asignarlos al vector Y.

$$Y_j = \bar{y}_j + hG_j = y_{j,i+1} + hG_j \quad (145r)$$

en este proceso h y n permanecen sin cambio y X y el vector Y contienen:

X_{i+1} Valor de la variable independiente.

$Y_j = y_{j,i+1}$ Valores solución para las n ecuaciones a x_{i+1} .

IV.3.3 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION

i) Primero se calcula el valor inicial de cada una de las derivadas, así como el valor inicial del tiempo (X) y de las Y_j

en donde:

$$\text{DERY}_1 = \frac{d(M1)}{dt} \quad (\text{XXXVII}), \text{DERY}_2 = \frac{d(M2)}{dt} \quad (\text{XXXVIIa})$$

$$\text{DERY}_3 = \frac{d(T)}{dt} \quad (\text{XXXVIIb}), \text{DERY}_4 = \frac{d(Tc)}{dt} \quad (\text{XXXVIIc})$$

y:

$$Y_1 = (M1) \quad (\text{XXXVIIId}), Y_2 = (M2) \quad (\text{XXXVIIe})$$

$$Y_3 = T \quad (\text{XXXVIIIf}), Y_4 = Tc \quad (\text{XXXVIIg})$$

$$X = \text{tiempo} \quad (\text{XXXVIIh})$$

ii) Guardamos estos valores en dos vectores:

$$\text{SAVEY}_j = Y_j \quad (\text{XXXVIIi}), \text{Phi}_j = \text{DERY}_j \quad (\text{XXXVIIj})$$

- Calculamos una nueva Y:

$$Y_j = \text{SAVEY}_j + \frac{h}{2} \text{DERY}_j \quad (\text{XXXVIIk})$$

- Calculamos el nuevo valor de X:

$$X = X + \frac{h}{2} \quad (\text{XXXVIIl})$$

- Con estos nuevos valores de Y y X calculamos nuevamente las derivadas

iii) Calculamos los nuevos valores de Φ_i y Y_j .

$$\Phi_i = \Phi_i + \Delta \text{DER}_i \quad (\text{XXXIII})$$

$$Y_j = \text{SAVEY}_j + h \text{DER}_j \quad (\text{XXXIIIa})$$

- Recalculamos los valores de las derivadas con el nuevo valor de Y_j .

iv) Recalcular Φ_i y Y_j .

$$\Phi_i = \Phi_i + \Delta \text{DER}_i \quad (\text{XXXIV})$$

$$Y_j = \text{SAVEY}_j + h \text{DER}_j \quad (\text{XXXIVa})$$

- Calcular X .

$$X = X + \frac{h}{2} \quad (\text{XXXV})$$

- Cálculo de las derivadas con los nuevos valores de X y Y_j .

vi) Cálculo de Y_j final.

$$Y_j = \text{SAVEY}_j + (\Phi_i + \text{DER}_i)(h/2) \quad (\text{XL})$$

En este vector tendremos los nuevos valores de las concentraciones de M_1 y M_2 , así como la temperatura del reactor (T) y del medio de enfriamiento-calentamiento (T_c). Con estos valores se calcularán las velocidades de propagación, transferencia y terminación, así como la nueva distribución de diadas y triadas en el copolímero.

CAPITULO V

V. IMPLEMENTACION DEL PROGRAMA

Utilizando las ecuaciones desarrolladas en el capítulo anterior y siguiendo su secuencia de solución se llegó a la implementación del programa que se presenta en este capítulo.

V.1 MANUAL DEL USUARIO

La forma de uso de este programa es simple si se conocen los datos de la copolimerización que se desee estudiar:

- Nombres y abreviaturas de los monómeros
- Concentraciones iniciales de monómeros, iniciador y solvente en mol/l.
- Eficiencia del iniciador,
- Pesos moleculares de los monómeros (g/gmol)
- Sus reactividades,
- Sus entalpías (kcal/mol).
- La Temperatura de reacción (K),
- Así como la conversión final deseada del monómero uno.

EJEMPLO:

TECLADO	PANTALLA
RUN <- 9/abr/90 <-	Fecha ? (dia/mes/año) <div style="text-align: center;"> ULSA ESCUELA DE QUIMICA INGENIERIA QUIMICA PROGRAMA PARA LA SIMULACION DE UN SISTEMA DE COPOLIMERIZACION FECHA: 9/ABR/90 LUGAR: ULSA REALIZADO POR: A.GUTIERREZ C. </div>
Metil Metacrilato <-	Dame el nombre de tus monómeros? Monómero 1 Monómero 2
2-hidroxietil Metacrilato <-	Dame sus abreviaturas Abreviatura de Metil Metacrilato

MMA <-	Abreviatura del 2-hidroxietil Metacrilato
2HEMA <-	Deseas cambiar alguna concentración inicial SI/NO?
Si <-	Concentración inicial del MMA
0.95 <-	Concentración inicial del 2HEMA
0.05 <-	Del iniciador
0.002 <-	Del agente de transferencia
0 <-	Del solvente
0 <-	Deseas cambiar la eficiencia del iniciador SI/NO?
Si <-	Eficiencia del iniciador
0.7 <-	Deseas cambiar los pesos moleculares de los monómeros SI/NO?
Si <-	Peso molecular del MMA
100.12 <-	Peso molecular del 2HEMA
130.14 <-	Deseas cambiar sus reactividades SI/NO?
Si <-	Reactividad del MMA
0.86 <-	Reactividad del 2HEMA
1.06 <-	Deseas cambiar las entalpias o temperatura de reacción SI/NO?
Si <-	Entalpia de reacción del MMA
-1.3979 E04 <-	Entalpia de reacción del 2HEMA
-1.206 E04 <-	Temperatura de reacción?
348.15 <-	A que conversión del monómero uno deseas llegar?
0.95 <-	

<- simbolo que significa el ENTER de la computadora.

Inmediatamente después comenzarán a salir los resultados a cada 1000 segundos de reacción hasta alcanzar la conversión deseada en la forma siguiente:

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

SIMULADOR DE COPOLIMERIZACION

ING. QUIMICA

9/abr/90

METIL METACRILATO-2-HIDROXIETIL METACRILATO

PAG. 1

DATOS INICIALES:

CONCENTRACIONES (MOL/LT)

MMA= 0.9500
2HEMA= 0.0500

TEMPERATURAS (K):

REACCION= 348.1500
AGUA DE ENFRIAMIENTO= 298.1500

CONCENTRACION FINAL (MOL/LT):

MMA= 0.0475

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

SIMULADOR DE COPOLIMERIZACION

ING. QUIMICA

9/abr/90

METIL METACRILATO - 2-HIDROXIETIL METACRILATO

PAG. 2

TIEMPO DE REACCION(SEG)=	2.5000E+03
--------------------------	------------

TEMPERATURA DE REACCION(K)=	3.4819E+02
CALOR DESPRENDIDO(GCAL/HR)=	-3.2709E+04

% DE CONVERSION GLOBAL=	2.5852E-02
-------------------------	------------

CONCENTRACIONES (MOL/LT):	
MMA=	9.2535E-01
2HEMA=	4.8800E-02
DEL INICIADOR=	2.0000E-03

DE RADICALES:	
MMA=	7.2327E-13
2HEMA=	2.3882E-13

VELOCIDADES DE TRANSFERENCIA (MOL/LT·SEG):

AL INICIADOR=	0.0000E+00
AL MONOMERO=	8.6159E-15
AL SOLVENTE=	0.0000E+00
AL AGENTE=	0.0000E+00

CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):	
MMA-MMA=	2.2960E-02
MMA-2HEMA=	2.8131E-03
2HEMA-2HEMA=	7.8549E-05

CONCENTRACION DE TRIADAS (MOL/LT):	
MMA-MMA-MMA=	2.1555E-02
MMA-MMA-2HEMA=	2.6417E-03
MMA-2HEMA-MMA=	4.9554E-06
2HEMA-2HEMA-2HEMA=	1.4093E-08
2HEMA-2HEMA-MMA=	5.5347E-07
2HEMA-MMA-2HEMA=	8.0917E-05

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:	
MMA=	2.2234E+02
2HEMA=	1.3540E+01

VELOCIDAD DE PROPAGACION (MOL/LT·S):	4.8238E-10
--------------------------------------	------------

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

SIMULADOR DE COPOLIMERIZACION

ING. QUIMICA

9/abr/90

METIL METACRILATO - 2-HIDROXIETIL METACRILATO

PAG. 3

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 5.0010E+03

TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.4819E+02
CALOR DESPRENDIDO(GCAL/HR)= -1.0967E+04

% DE CONVERSION GLOBAL= 1.0727E-01

CONCENTRACIONES(MOL/LT):

MMA= 8.4772E-01
2HEMA= 4.5019E-02
DEL INICIADOR= 2.0000E-03

DE RADICALES:

MMA= 7.2328E-13
2HEMA= 2.4049E-13

VELOCIDADES DE TRANSFERENCIA(MOL/LT-SEG):

AL INICIADOR= 0.0000E+00
AL MONOMERO= 7.9020E-15
AL SOLVENTE= 0.0000E+00
AL AGENTE= 0.0000E+00

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA= 9.5231E-02
MMA-2HEMA= 1.1707E-02
2HEMA-2HEMA= 3.2798E-04

CONCENTRACION DE TRIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA-MMA= 8.9381E-02
MMA-MMA-2HEMA= 1.0391E-02
MMA-2HEMA-MMA= 2.0756E-05
2HEMA-2HEMA-2HEMA= 5.9429E-08
2HEMA-2HEMA-MMA= 2.3261E-06
2HEMA-MMA-2HEMA= 3.3780E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 2.4695E+02
2HEMA= 1.5045E+01

VELOCIDAD DE PROPAGACION(MOL/LT.S): 4.4227E-10

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

SIMULADOR DE COPOLIMERIZACION

ING. QUIMICA

9/abr/90

METIL METACRILATO - 2-HIDROXIETIL METACRILATO

Pág. 4

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 7.5020E+03

TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.4819E+02

CALOR DESPRENDIDO(GCAL/HR)= -3.6849E+03

% DE CONVERSION GLOBAL= 2.6004E-01

CONCENTRACIONES(MOL/LT):

MMA= 7.0206E-01

HEMA= 3.7904E-02

DEL INICIADOR= 2.0000E-03

DE RADICALES:

MMA= 7.2329E-13

HEMA= 2.4450E-13

VELOCIDADES DE TRANSFERENCIA(MOL/LT-SEG):

AL INICIADOR= 0.0000E+00

AL MONOMERO= 6.5620E-15

AL SOLVENTE= 0.0000E+00

AL AGENTE= 0.0000E+00

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA= 2.3067E-01

MMA-HEMA= 2.8565E-02

HEMA-HEMA= 6.0621E-04

CONCENTRACION DE TRIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA-MMA= 2.1639E-01

MMA-MMA-HEMA= 2.6306E-02

MMA-HEMA-MMA= 5.1376E-05

HEMA-HEMA-HEMA= 1.4932E-07

HEMA-HEMA-MMA= 5.3008E-06

HEMA-MMA-HEMA= 8.2933E-04

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 1.6218E+02

HEMA= 1.9987E+01

VELOCIDAD DE PROPAGACION(MOL/LT-S):

3.6699E-10

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

SIMULADOR DE COPOLIMERIZACION

ING. QUIMICA

9/abr/90

METIL METACRILATO - 2-HIDROXIETIL METACRILATO

PAG. 5

TIEMPO DE REACCION(SEG)* 1.0003E+04

TEMPERATURA DE REACCION(K) = 3.4819E+02

CALOR DESPRENDIDO(GCAL/HR) = -1.2399E+03

% DE CONVERSION GLOBAL = 5.4435E-01

CONCENTRACIONES(MOL/LT):

MMA = 4.3113E-01

2HEMA = 2.4519E-02

DEL INICIADOR = 2.0000E-03

DE RADICALES:

MMA = 7.2324E-13

2HEMA = 2.5753E-13

VELOCIDADES DE TRANSFERENCIA(MOL/LT·SEG):

AL INICIADOR = 0.0000E+00

AL MONOMERO = 4.0648E-15

AL SOLVENTE = 0.0000E+00

AL AGENTE = 0.0000E+00

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA = 4.8178E-01

MMA-2HEMA = 6.0823E-02

2HEMA-2HEMA = 1.7508E-03

CONCENTRACION DE TRIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA-MMA = 4.5138E-01

MMA-MMA-2HEMA = 5.7004E-02

MMA-2HEMA-MMA = 1.1369E-04

2HEMA-2HEMA-2HEMA = 3.4443E-07

2HEMA-2HEMA-MMA = 1.3102E-05

2HEMA-MMA-2HEMA = 1.8000E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA = 2.7474E+02

2HEMA = 1.6787E+01

VELOCIDAD DE PROPAGACION(MOL/LT·S):

2.2677E-10

UNIVERSIDAD LA SALLE

ESC. DE QUIMICA

SIMULADOR DE COPOLIMERIZACION

ING. QUIMICA

9/abr/90

METIL METACRILATO - 2-HIDROXIETIL METACRILATO

PAG. 6

TIEMPO DE REACCION(SEG)= 1.1300E+04

TEMPERATURA DE REACCION(K)= 3.4819E+02

CALOR DESPRENDIDO(GCAL/HR)= -7.0587E+02

% DE CONVERSION GLOBAL= 9.4847E-01

CONCENTRACIONES(MOL/LT):

MMA= 4.7315E-02

2HEMA= 4.2146E-03

DEL INICIADOR= 2.0000E-03

DE RADICALES:

MMA= 7.1518E-13

2HEMA= 3.9887E-13

VELOCIDADES DE TRANSFERENCIA(MOL/LT-SEG):

AL INICIADOR= 0.0000E+00

AL MONOMERO= 4.8516E-16

AL SOLVENTE= 0.0000E+00

AL AGENTE= 0.0000E+00

CONCENTRACION DE DIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA= 8.3179E-01

MMA-2HEMA= 1.1313E-01

2HEMA-2HEMA= 3.5554E-03

CONCENTRACION DE TRIADAS(MOL/LT):

MMA-MMA-MMA= 7.7526E-01

MMA-MMA-2HEMA= 1.0538E-01

MMA-2HEMA-MMA= 2.5386E-04

2HEMA-2HEMA-2HEMA= 1.0005E-06

2HEMA-2HEMA-MMA= 3.3015E-05

2HEMA-MMA-2HEMA= 3.6286E-03

LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:

MMA= 2.8381E+02

2HEMA= 1.7450E+01

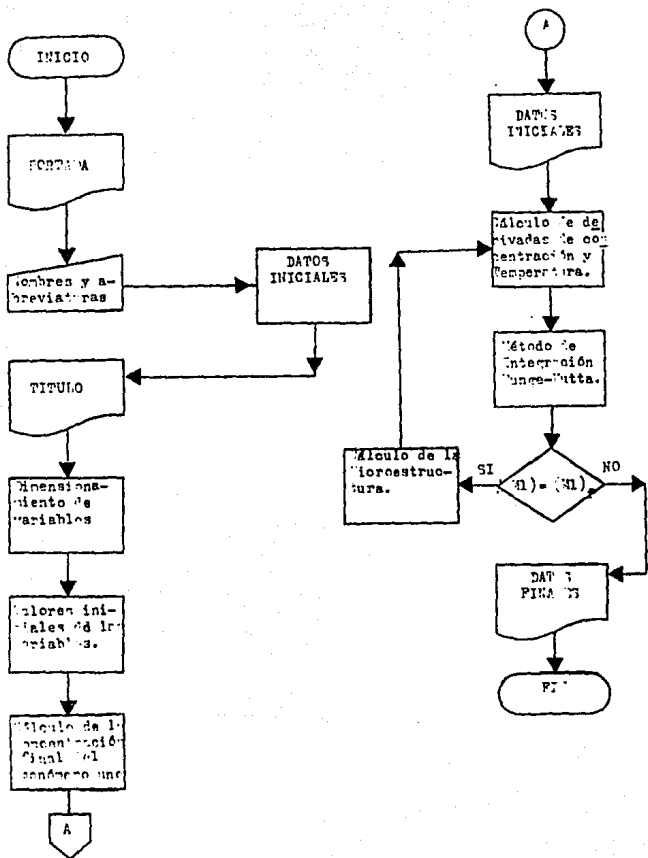
VELOCIDAD DE PROPAGACION(MOL/LT-SEG):

2.6357E-11

PESO MOLECULAR NUMERAL INSTANTANEO
1.0292E+02

PESO MOLECULAR NUMERAL ACUMULADO
2.5263E+05

V.C. DIAGRAMA DE PUNTO



V.3 VARIABLES INVOLUCRADAS

En el siguiente cuadro se muestran por orden alfabético cada una de las variables utilizadas en el programa de cómputo así como su significado.

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE TESIS	SIGNIFICADO	UNIDADES
A	(M1)	Concentración del monómero uno	mol/lit
AO	(M1) U	Concentración inicial del monómero uno	mol/lit
A1\$, A1(1)		Abreviatura del nombre del monómero uno	
A2\$, A2(2)		Abreviatura del nombre del monómero dos	
ACIMNI	PM ac	Peso molecular numeral acumulado	g/gmol
AG	(AG)	Concentración del agente de transferencia	mol/lit
AGD	(AG) 0	Concentración inicial del agente de transferencia	mol/lit
B	(M2)	Concentración del monómero dos	mol/lit
BO	(M2) 0	Concentración inicial del monómero dos	mol/lit
C	C	Probabilidad de crecimiento por adición	
CAF	(M1) f	Concentración final del monómero uno	mol/lit
CIO	(I) 0	Concentración inicial del catalizador	mol/lit
CIN	(I)	Concentración del catalizador (iniciador)	mol/lit
CK11, CK22	k , k p11 p22	Constantes de propagación del monómero uno y dos respectivamente	l/mol.s
CKDI	k dI	Cte. de disociación del iniciador	l/seg
EKT	k t	Cte de terminación global	l/mol.s
CKTC11	k	Constantes de terminación por combinación del monómero uno y dos respectivamente	l/mol.s
CKTC22	tc11 k tc22		

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE TLSIS	SIGNIFICADO	UNIDADES:
CKTD	k	Constante de terminación por desproporción global	l/mol.s
CKTD11	td td11	Constantes de terminación por desproporción de los monómeros uno y dos respectivamente	l/mol.s
CKTD22	k		
CKTR11	k tr11		
CKTR12	k		
CKTR21	k tr12	Constantes de transferencia a monómeros.	l/mol.s
CKTR22	k tr22		
CKTRAG1	k trAG1	Ctes. de transferencia al agente de transferencia.	l/mol.s
CKTRAG2	k trAG2		
CKTR11	k tr11	Ctes. de transferencia al iniciador	l/mol.s
CKTR12	k tr12		
CKTRS1	k trS1	Ctes. de transferencia al solvente	l/mol.s
CKTRS2	k trS2		
CM1R, CM2R	(PM1-) (PM2-)	Concentración de los radicales.	l/mol.s
CONFMI	X 1f	Conversión final del monómero uno	mol/lit
CONV		Conversión global	
CP	Cp tot	Capacidad calorífica global	Cal.g ----- mol. K
CP1, CP2	Cp, Cp 1 2	Capacidades caloríficas de los monómeros	Cal.g ----- mol. K
CPC	Cp c	Cap. calorífica del medio de enfriamiento-calentamiento	Cal.g ----- mol. K
D(i, j)	D(MiMj)	Concentración de diadas en el copolímero	mol/lit
DA, DB, DC, DE, DF		Variables para la simplificación del cálculo	
DAG	d(AG)/dt	Cambio de la concentración del agente de transferencia con respecto al tiempo	
DERV11	-d(M1)/dt	Cambio de la concentración del monómero uno con respecto al tiempo	

VARIABLE PILGRAMA	VARIABLE TESIS	SIGNIFICADO	UNIDADES
DERY(2)	$-d(M2)/dt$	Cambio de la concentración del monómero dos con respecto al tiempo	
DERY(3)	$d(T)/dt$	Cambio de la temperatura del medio de reacción con respecto al tiempo	
DERY(4)	$d(Tc)/dt$	Cambio de la temperatura del medio de enfriamiento-calentamiento con respecto al tiempo	
DP	DP	Grado de polimerización promedio	
DS	$D(S)$	Cambio de la concentración del solvente con respecto al tiempo	
DTEMPD	t	tiempo	
F1		Fecha	
F1,F2	f_1, f_2	Fracción del monómero uno y dos respectivamente en la alimentación	
F11,F22	$F1, F2$	Fraciones de los monómeros uno y dos en el copolímero respectivamente	
FI	f_i	Eficiencia del iniciador	
G(1),G(2)		Conversión global	
G(4),G(5)	g_1, g_2	Longitud promedio de secuencias cinéticas de M1 M2	
H	h	Intervalo de integración	
HR1,HR2	Hr_1, Hr_2	Entalpías de reacción del monómero uno y dos respectivamente	kcal/mol
L(1,J,K)	$P(Mi/Mj-Mk)$	Probabilidad de formación de triacas	
MO	M_0	Peso molecular de la mezcla inicial de monómeros	g/gmol
MU1,MU2	MU_1, MU_2	Peso molecular del monómero uno y dos respectivamente	g/gmol
M11,M1(1)		Número del monómero uno	
M21,M2(2)		Número del monómero dos	
M	n	Moles total de la mezcla de reacción	g
T	t	tiempo	

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE TESTS	SIGNIFICADO	UNIDADES
P		Contador de paginas de impresion	
P(I,J)	P(MI/MJ)	Probabilidad de formación de diadas	
PASS		Contador de pasos de integración	
PHI(I)	ϕ	Variable de la ecuación de Runge-Kutta	
PMNI	PM I	Peso molecular numeral instantáneo	g/gmol
Q	Q	Calor desprendido de la reacción	Cal.g/h
RA,RB	r ₁ , r ₂	Reactividad del monomero uno y dos respectivamente	
RIN	R _i	Velocidad de iniciación	mol/l.t.s
RP	R _p	Velocidad de propagación	mol/l.t.s
RT	R _t	Velocidad de terminación	mol/l.t.s
RTRAG	R _{trAG}	Velocidad de transferencia al agente de transferencia	mol/l.t.s
RTRI	R _{trI}	Velocidad de transferencia al iniciador	mol/l.t.s
RTRMNI	R _{trM}	Velocidad de transferencia a los monómeros	mol/l.t.s
RTRS	R _{trS}	Velocidad de transferencia al solvente	mol/l.t.s
RTTOT	R _{TOT}	Suma de la velocidad de terminación con las de transferencia	mol/l.t.s
S	(S)	Concentración del solvente	mol/lit
SO	(S) D	Concentración inicial del solvente	mol/lit
SS		Variable para las preguntas iniciales	
SAVEY(I)	SAVEY I	Variable conteniendo los valores de y al iniciar un paso de integración	

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE TESIS	SIGNIFICADO	UNIDADES
T(1,J,K)	$T(M, M, M)$ i j k	Concentración de triadas en el copolímero	mol/lit
T	T	Temperatura de reacción	K
TO	T 0	Temperatura inicial de reacción	K
TC	Tc	Temperatura del medio de enfriamiento-calentamiento	K
TCO	Tc 0	Temperatura inicial del medio de enfriamiento-calentamiento	K
TEMPO	t	Tiempo	seg
V	V	Volumen de la mezcla de reacción	lit
WAA, WAB, WBB WAAA, WAAB WABA, WABB, WBBA, WBAB WLA, WLB		Concentración de diadas Concentración de triadas Longitud promedio de secuencias	mol/lit mol/lit
Y(1)	(M1)	Concentración del monómero uno	mol/lit
Y(2)	(M2)	Concentración del monómero dos	mol/lit
Y(3)	T	Temperatura del medio de reacción	K
Y(4)	Tc	Temperatura del medio de enfriamiento-calentamiento	K

CAPITULO VI

VI. RESULTADOS Y ANALISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de la aplicación del programa de cómputo descrito en el capítulo V compuesto por las ecuaciones desarrolladas en el capítulo IV, así como gráficas de estos resultados y las conclusiones obtenidas por el comportamiento de estas gráficas.

En las gráficas se muestra en línea discontinua los resultados tabulados en la tabla correspondiente, y en línea continua el ajuste de estos datos por medio de regresión lineal.

VI.1 VARIACION DEL PESO MOLECULAR

Se obtuvieron resultados que muestran la variación del peso molecular del copolímero con respecto:

VI.1.1 CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE MONOMEROS

TABLA # 1

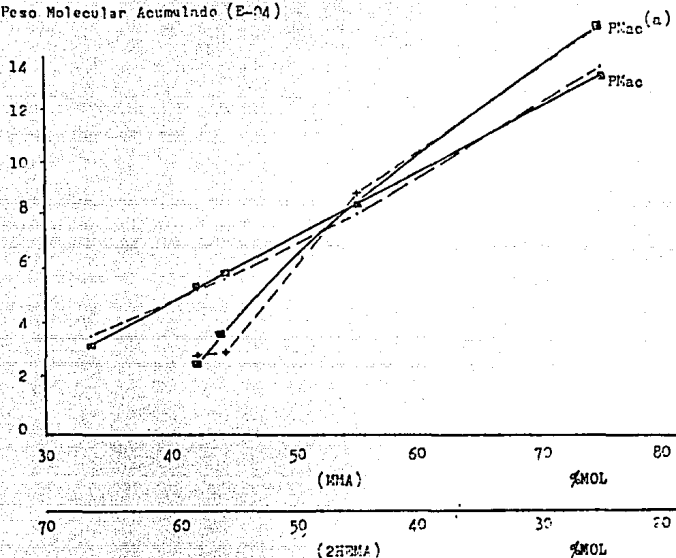
Variables fijas; Concentración del iniciador, temperatura del medio de reacción.

(I) = 0.2%mol
T = 70°C

<u>CONCENTRACION (%MOL)</u>		<u>PESO MOLECULAR ACUMULADO E-04</u>	
(MMA)	(HEMA)	CALCULADO	(a) REPORTADO
75.0	25.0	13.60	15.10
55.0	45.0	8.22	9.00
44.0	56.0	5.73	3.04
42.0	58.0	5.33	3.02
33.0	67.0	3.67	

(a) Ref. (80)

Peso Molecular Acumulado (E-04)



Un ajuste de los datos obtenidos por medio de regresión lineal nos da la variación del Peso Molecular acumulado con respecto a la concentración de los monómeros:

$$PMac = -4.62704 E04 + 2.397 E03 * (MMA)$$

Según el resultado experimental de Varma Indra K. la ecuación será:

$$PMac = -7.84815 E05 + 2.17135 E05 * LI(MMA)$$

VI.1.2 CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DEL INICIADOR

TABLA # 2

VARIABLES FIJAS; CONCENTRACION INICIAL DE MONOMEROS, TEMPERATURA.

(MMA) = 80 Xmol

T = 70°C

CONCENTRACION (XMOI)	PESO MOLECULAR ACUMULADO E-05
(I)	CALCULADO
0.1	3.18
0.2	2.70
0.3	2.41

TABLA # 3

(MMA) = 95 Xmol

T = 70°C

CONCENTRACION (XMOI)	PESO MOLECULAR ACUMULADO E-05	
(I)	CALCULADO	(a) REPORTADO
0.1	3.50	2.56
0.2	2.94	1.93
0.3	2.65	1.25

(a) Trabajo realizado para su Tesis de Licenciatura por el Q. Jorge Sierra.

VI.1.3 CON RESPECTO A LA TEMPERATURA DE REACCION

TABLA # 4

Variables fijas, Concentración inicial de monómeros, concentración inicial de iniciador

(MMA) = 95 %mol

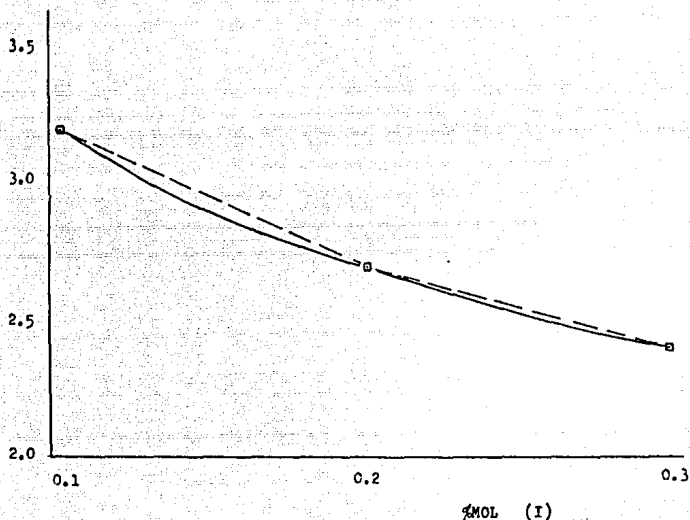
(I) = 0.2 %mol

TEMPERATURA (K)	PESO MOLECULAR ACUMULADO (E-05)	
	CALCULADO	(a) REPORTADO
329.15	4.60	3.702
339.15	3.43	1.930
343.15	2.94	1.731
348.15	2.53	1.419

(a) Trabajo realizado para su Tesis de Licenciatura por el Q. Jorge Sierra.

GRÁFICO # 2

Peso Molecular Acumulado (E-05)

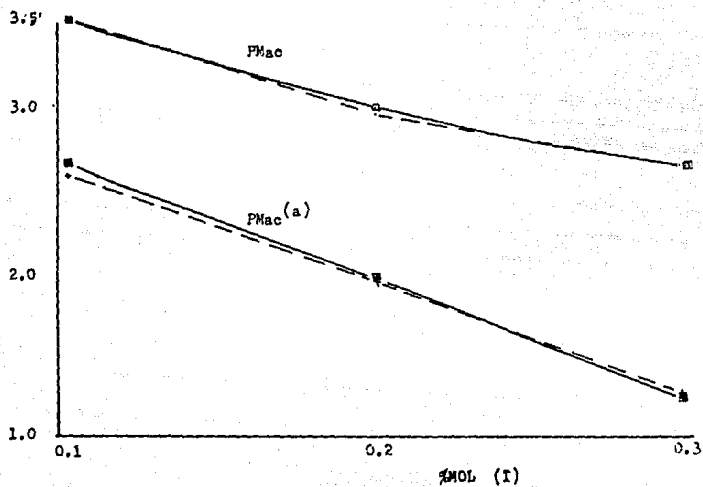


La variación del Peso Molecular Acumulado con respecto a la concentración del iniciador, siendo la concentración de (MMA)=95xmol y la T = 70° C, estará dada por:

$$PMac = 1.56963 E05 - 6.99981 E04 \cdot LN(I)$$

GRAFICA N 3

Peso Molecular Acumulado (E-05)



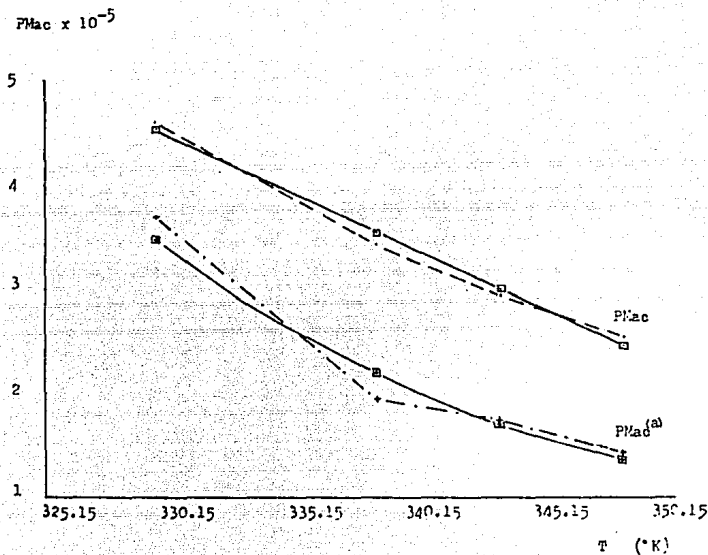
Las ecuaciones en este caso, (MMA) = 80 %mol T = 70 °C, serán:

$$PMac = 1.7043 E05 - 7.77387 E04 * LN(I)$$

Y la obtenida por el Q. Jorge Sierra:

$$(a) \\ PMac = 3.34467 E05 - 7.005 E05 * (I)$$

GRAFICA # 4



Las ecuaciones de la variación del Peso Molecular con respecto a la temperatura serán:

$$PMac = 2.20212 E07 - 3.72079 E06 \cdot \ln(T)$$

Respecto a los resultados obtenidos por el Q. Jorge Sierra

$$(a) \quad PMac = 1.32663 E48 \cdot T^{-16.9154}$$

VI.2 VARIACION DE LA VELOCIDAD DE PROPAGACION Y DE TRANSFERENCIA A MONOMEROS

En las tablas y graficas anteriores se tiene la comparacion de los resultados obtenidos mediante el modelo cinetico propuesto con los obtenidos en forma experimental (por Varma Indra K., Ref. 80 o por el Q. Jorge Sierra), pero en el caso de la velocidad de transferencia a monomeros los resultados que se reportan son unicamente los obtenidos aplicando el modelo cinetico, debido a que no se encontraron datos experimentales para realizar la comparacion.

VI.2.1 CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE MONOMEROS

TABLA # 2

Variables fijas, Concentración de iniciador y temperatura de reacción.

(I) = 0.2%mol

T = 70°C

CONCENTRACION (XMO/L)		VELOCIDAD DE TRANSFERENCIA A MONOMEROS (L13)	
(MMA)	(2HEMA)	MAX	MIN
75.0	25.0	0.36	0.26
55.0	45.0	1.72	0.65
44.0	56.0	3.48	0.99
42.0	58.0	4.00	1.08
33.0	67.0	7.63	1.59

VI. 2. 2 CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DEL INICIADOR

TABLA # 6

Variabtes fijas, Concentración de monómeros, temperatura.

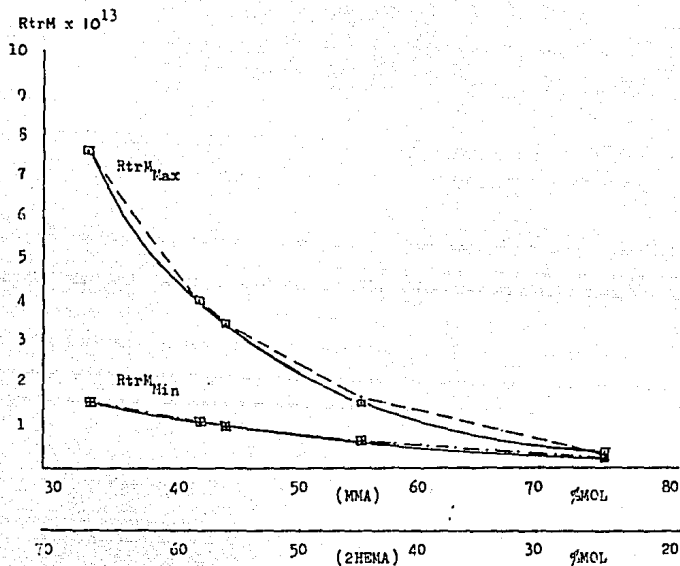
(MMA) = 60 %mol

T = 70°C

CONCENTRACION (%MOL)	Rp (E10)		(a) Rp (E10)	RtM (E15)	
	MAX	MIN		MAX	MIN
0.1	3.43	1.41	5.20	7.02	4.09
0.2	4.81	2.00	6.67	9.85	5.82
0.3	5.90	2.44	10.07	12.14	7.08

(a) Del trabajo realizado por el G. Jorge Sierra.

GRÁFICA # 5



La variación de la velocidad de transferencia a monómero con respecto al cambio de concentración de los monómeros estará representada por las ecuaciones:

$$RtrM_{Max} = 8.46063 \text{ E-}12 * \text{EXP}(-0.072305 * (\text{MMA}))$$

$$RtrM_{Min} = 6.58503 \text{ E-}13 * \text{EXP}(-0.0428562 * (\text{MMA}))$$

TABLA # 7

(MMA) = 95 Xmol

T = 70°C

CONCENTRACION (I) (MOL)	R _p (E10)		(a) R _p (E10)	R _{trm} (E15)	
	MAX	MIN		MAX	MIN
0.1	2.58	0.14	4.87	4.60	0.25
0.2	3.65	0.19	6.88	6.49	0.35
0.3	4.44	0.24	9.98	7.94	0.43

(a) Del trabajo realizado por G. Jorge Sierra

VI.2.3 CON RESPECTO A LA TEMPERATURA DE REACCION

TABLA # 8

Variables fijas; Concentración de monómeros, concentración de iniciador.

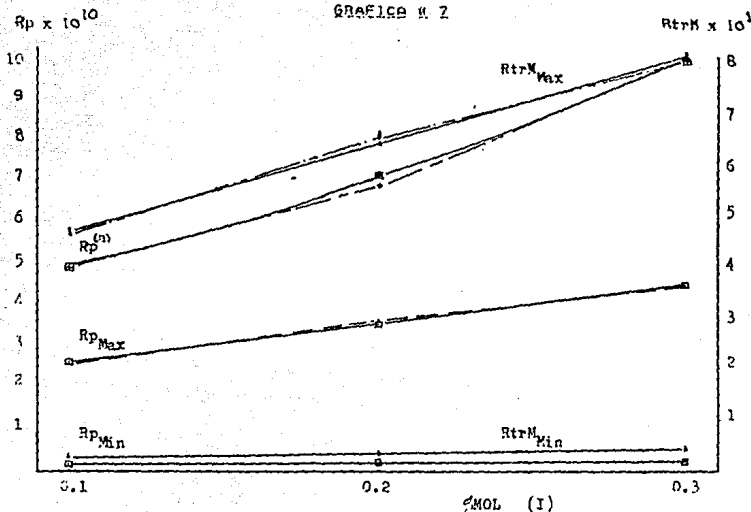
(MMA) = 95 Xmol

(I) = 0.2 Xmol

TEMPERATURA (K)	R _p (E10)		(a) R _p (E10)	R _{trm} (E15)	
	MAX	MIN		MAX	MIN
329.15	1.49	0.08	2.32	2.66	0.15
338.15	2.64	0.14	4.87	4.72	0.26
343.15	3.65	0.19	8.26	6.49	0.35
348.15	4.82	0.26	9.95	8.62	0.48

(a) Del trabajo realizado por el Q. Jorge Sierra

GRAFICA # 2



La variación de la Velocidad de Propagación con respecto a la concentración del iniciador a condiciones de $[MMA] = 95 \text{ kmol}$ y $T = 70^\circ\text{C}$, queda determinada por las ecuaciones:

$$R_{p, \text{Max}} = 1.69467 \text{ E}-10 + 9.3 \text{ E}-10 * (I)$$

$$R_{p, \text{Min}} = 9 \text{ E}-12 + 5 \text{ E}-11 * (I)$$

Según el Q. Jorge Sierra:

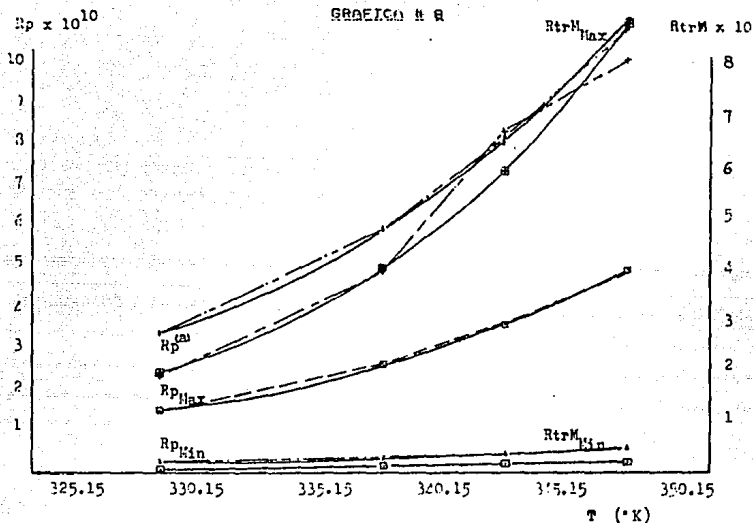
$$(a) \quad R_p = 3.40555 \text{ E}-10 + \text{EXP}(3.556695 * (I))$$

La variación de la velocidad de transferencia de monómeros con respecto al cambio en la concentración del iniciador quedará:

$$R_{trM, \text{Max}} = 3 \text{ E}-15 + 1.67 \text{ E}-14 * (I)$$

$$R_{trM, \text{Min}} = 1.633 \text{ E}-16 + 9 \text{ E}-16 * (I)$$

GRÁFICO # 8



La variación de la Velocidad de Propagación con respecto a la Temperatura será:

$$R_{p_{Max}} = 1.91638 \text{ E-}19 \times \text{EXP}(0.0622173*(T))$$

$$R_{p_{Min}} = 1.11108 \text{ E-}20 \times \text{EXP}(0.0619626*(T))$$

Según el O. Jorge Sierra:

(a)

$$R_p = 9.5511 \text{ E-}22 \times \text{EXP}(0.0797373*(T))$$

La variación de la Velocidad de Transferencia a Monómeros con respecto a la Temperatura estará dada por:

$$R_{trM_{Max}} = 3.42827 \text{ E-}24 \times \text{EXP}(0.0622107*(T))$$

$$R_{trM_{Min}} = 2.80814 \text{ E-}25 \times \text{EXP}(0.0610522*(T))$$

VI.3 VARIACION DE LA LONGITUD DE SECUENCIAS

En el caso de la longitud de secuencias tampoco se encontraron datos para poder realizar una comparación, por lo tanto sólo se muestran los resultados obtenidos por el modelo cinético propuesto.

VI.3.1. CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE MONOMEROS

TABLA # 9

Variables fijas, Concentración de iniciador y temperatura.

(I) = 0.2 %mol

T = 70°C

CONCENTRACION (%MOL)		LONGITUD DE SECUENCIAS (EQ.1)	
(MMA)	(HEMA)	MMA	HEMA
75.0	25.0	59.50	23.91
55.0	45.0	33.12	32.42
44.0	56.0	26.37	40.00
42.0	58.0	26.00	42.74
33.0	67.0	22.38	54.13

VI.3.2. CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE INICIADOR

TABLA # 10

Variables fijas, Concentración de monómeros, temperatura de reacción.

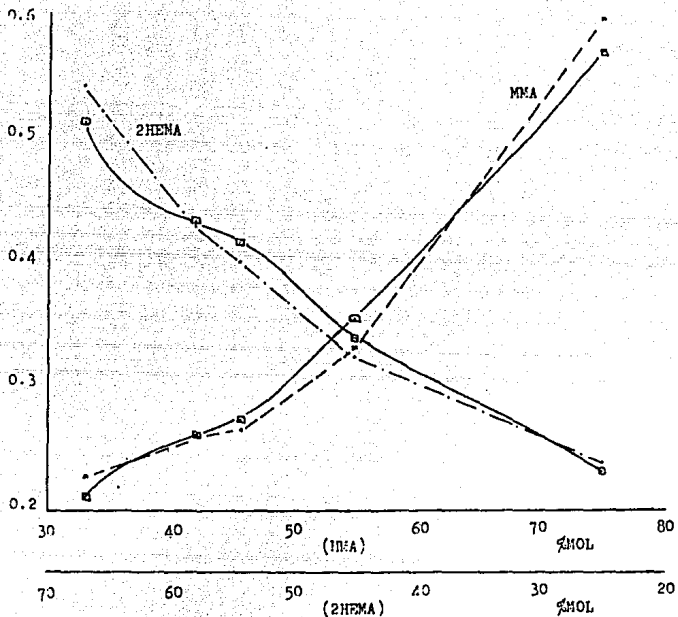
(MMA) = 80 %mol

T = 70°C

CONCENTRACION (%MOL)	LONGITUD DE SECUENCIAS (EQ.1)	
(I)	MMA	HEMA
0.1	75.96	22.85
0.2	75.68	22.81
0.3	75.57	22.77

GRÁFICO N. 2

Longitud de Secuencias



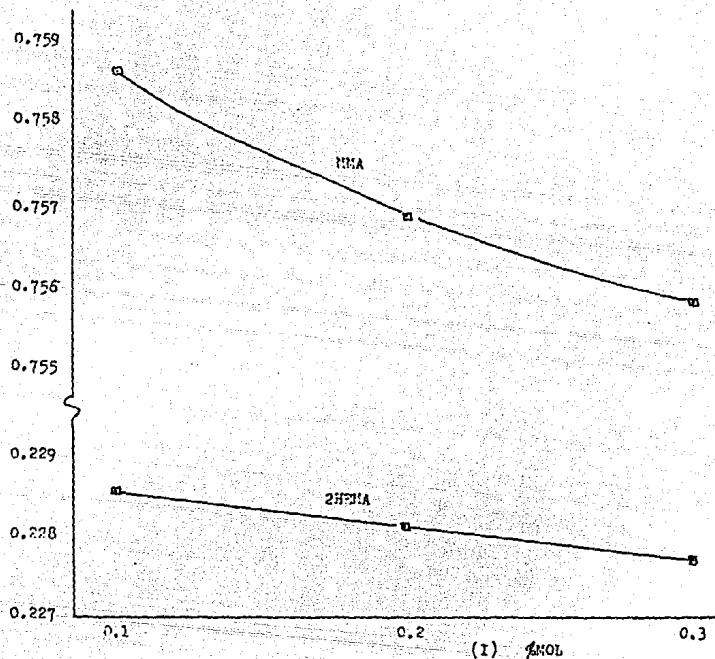
La variación de la longitud cinética de secuencias del MMA queda establecida con las ecuaciones siguientes.

$$f_{MMA} = 0.096563 + \text{EXP}(0.023641 * (MMA))$$

Para el 2HEMA tendremos:

$$f_{2HEMA} = 10.95597 + \text{EXP}(-0.0189208 * (MMA))$$

Longitud de Secuencias



La variación de la longitud cinética de secuencias (o de cadena), cuando $[MMA] = 80 \text{ kmol}$ y $T = 70^\circ\text{C}$, con respecto a la concentración del iniciador queda establecida con las siguientes ecuaciones:

$$\phi_{MMA} = 0.75254 - 0.00264 \cdot \ln(I)$$

$$\phi_{2HEMA} = 0.2289 - 0.004 \cdot \ln(I)$$

GRAFICO # 11

(MMA) = 95 Xmol
 T = 70°C

CONCENTRACION (Xmol)	LONGITUD DE SECUENCIAS	
	MMA	HEMA
(1)		
0.1	3.001	0.1845
0.2	2.998	0.1843
0.3	2.969	0.1838

VI.3.5 CON RESPECTO A LA TEMPERATURA DE REACCION

GRAFICO # 12

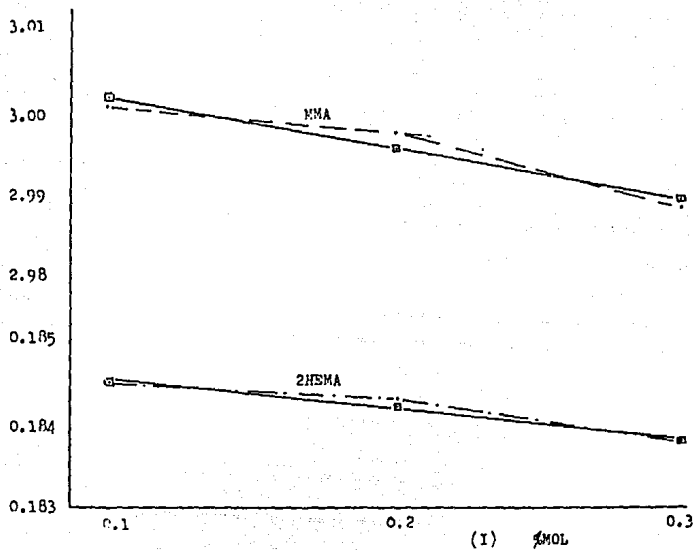
Variables fijas: Concentración de monómeros y concentración de iniciador.

(MMA) = 95 Xmol
 (I) = 0.2 Xmol

TEMPERATURA (K)	LONGITUD DE SECUENCIAS	
	MMA	HEMA
329.15	3.000	0.1848
339.15	3.004	0.1845
343.15	2.998	0.1843
349.15	2.988	0.1837

GRAFICA 11

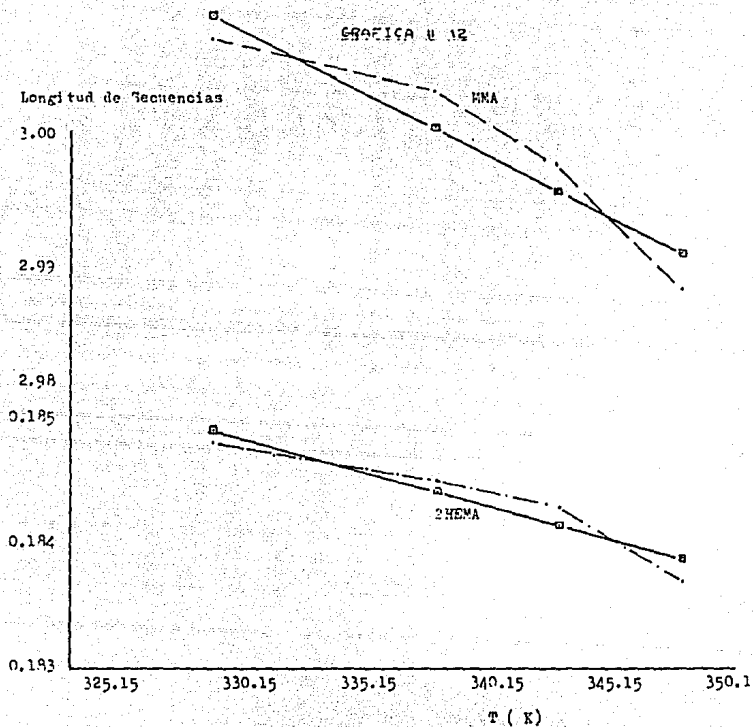
Longitud de Secuencias



La variación de la longitud de secuencias cuando (MMA) = 95 μ mol y T = 70 °C, queda establecida con las siguientes ecuaciones:

$$g_{MMA} = 3.008 - 0.06(1)$$

$$g_{2HEMA} = 0.1849 - 0.0035(1)$$



Variación de la longitud de secuencias con respecto al cambio en la temperatura:

$$\zeta_{EPOXICA} = 3.3425977 - 0.001010152 * T$$

$$\zeta_{2HEMA} = 0.2026868 - 5.4 E-05 * T$$

VI.4 VARIACION DE LA CONCENTRACION DE DIADAS Y TRIADAS

Con respecto a la concentracion de diadas y triadas tampoco se encontraron datos experimentales para llevar a cabo la comparacion de estos con los obtenidos mediante el modelo cinetico propuesto.

VI.4.1 CONCENTRACION DE DIADAS CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE MONOMEROS

TABLE # 13

Variables fijas: Concentracion de iniciador, temperatura de reaccion.

(I) = 0.2 Xmol
T = 70°C

CONCENTRACION (MOL/L)		CONCENTRACION DE DIADAS (EOL MOL/LI)		
(MMA)	(ZHEMA)	MMA-MMA	MMA-ZHEMA	ZHEMA-ZHEMA
75.0	25.0	3.10	4.00	1.50
55.0	45.0	1.10	3.30	3.10
44.0	56.0	0.60	2.60	3.80
42.0	58.0	0.50	2.50	3.90
33.0	67.0	0.20	1.90	4.40

VI.4.2 CONCENTRACION DE TRIADAS CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE MONOMEROS

TABLE # 14

Variables fijas: concentracion de iniciador, temperatura de reaccion.

(I) = 0.2 Xmol
T = 70°C

CONCENTRACION (MOL/L)		CONCENTRACION DE TRIADAS (EOL MOL/LI)		
(MMA)	(ZHEMA)	MMA-MMA-MMA	MMA-MMA-ZHEMA	MMA-ZHEMA-MMA
75.0	25.0	147.15	163.40	36.51
55.0	44.0	17.79	46.16	43.37
44.0	56.0	3.92	15.69	32.00
42.0	58.0	2.87	12.46	29.42
33.0	67.0	0.59	3.75	18.24

CONCENTRACION (MOL)		CONCENTRACION DE TRIADAS (E02 MOL/LI)		
(MMA)	(HEMA)	ZHEMA-ZHEMA-ZHEMA	ZHEMA-ZHEMA-MMA	ZHEMA-MMA-ZHEMA
75.0	25.0	4.03	6.61	5.04
55.0	45.0	17.06	14.65	3.07
44.0	56.0	25.61	15.49	1.56
42.0	58.0	27.34	15.34	1.34
33.0	67.0	34.87	13.52	0.58

VI.4.3 CONCENTRACION DE DIADAS CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DEL INICIADOR

Tabla # 15

Variables fijas; Concentración de monómeros, temperatura de reacción.

(MMA) = 80 %mol
T = 70°C

CONCENTRACION (MOL)	CONCENTRACION DE DIADAS (E01 MOL/LI)		
(1)	MMA-MMA	MMA-ZHEMA	ZHEMA-ZHEMA
0.1	3.956	3.785	1.069
0.2	3.957	3.790	1.075
0.3	3.955	3.784	1.068

Tabla # 16

(MMA) = 95 %mol
T = 70°C

CONCENTRACION (MOL)	CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LI)		
(1)	MMA-MMA	MMA-ZHEMA	ZHEMA-ZHEMA
0.1	8.321E-1	1.131E-1	3.554E-3
0.2	8.320E-1	1.133E-1	3.561E-3
0.3	8.324E-1	1.132E-1	3.560E-3

VI.4.4 CONCENTRACION DE TRIADAS CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DEL INICIADOR

Tabla # 17

Variables fijas: Concentración de monómeros, temperatura de reacción.

(MMA) = 80 %mol
T = 70°C

CONCENTRACION (%MOL)	CONCENTRACION DE TRIADAS (%EQ MOL/LIT)		
	MMA-MMA-MMA	MMA-MMA-ZHENA	MMA-ZHENA-MMA
0.1	22.892	19.435	2.7554
0.2	22.891	19.436	2.7622
0.3	22.899	19.432	2.7538

CONCENTRACION (%MOL)	CONCENTRACION DE TRIADAS (%EQ MOL/LIT)		
	ZHENA-ZHENA-ZHENA	ZHENA-ZHENA-MMA	ZHENA-MMA-ZHENA
0.1	1.9033	4.0263	4.7021
0.2	1.9375	4.0574	4.7048
0.3	1.6997	4.0217	4.7007

Tabla # 18

(MMA) = 95 %mol
T = 70°C

CONCENTRACION (%MOL)	CONCENTRACION DE TRIADAS (%EQ MOL/LIT)		
	MMA-MMA-MMA	MMA-MMA-ZHENA	MMA-ZHENA-MMA
0.1	77.552	10.541	0.025394
0.2	77.592	10.549	0.025441
0.3	77.581	10.547	0.025432

CONCENTRACION (X MOL)		CONCENTRACION DE TRIADAS		
(I)	ZHEMA-ZHEMA-ZHEMA (E06)	ZHEMA-ZHEMA-MMA (E05)	ZHEMA-MMA-ZHEMA (E03)	
0.1	1.0006	3.3020	3.6294	
0.2	1.0048	3.3116	3.6341	
0.3	1.0042	3.3101	3.6332	

VI.4.5 CONCENTRACION DE DIADAS CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

TABLA # 12

Variables fijas; Concentración de monómeros, concentración de iniciador.

(MMA) = 95 Xmol

(I) = 0.2Xmol

TEMPERATURA (K)	CONCENTRACION DE DIADAS (EQE MOL/LI)		
	MMA-MMA	MMA-ZHEMA	ZHEMA-ZHEMA
329.15	83.197	11.309	0.025336
338.15	83.195	11.310	0.355300
343.15	83.251	11.326	0.356100
348.15	83.179	11.313	0.355540

VI.4.6 CONCENTRACION DE TRIADAS CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

TABLA # 20

Variables fijas; Concentración de monómeros e iniciador.

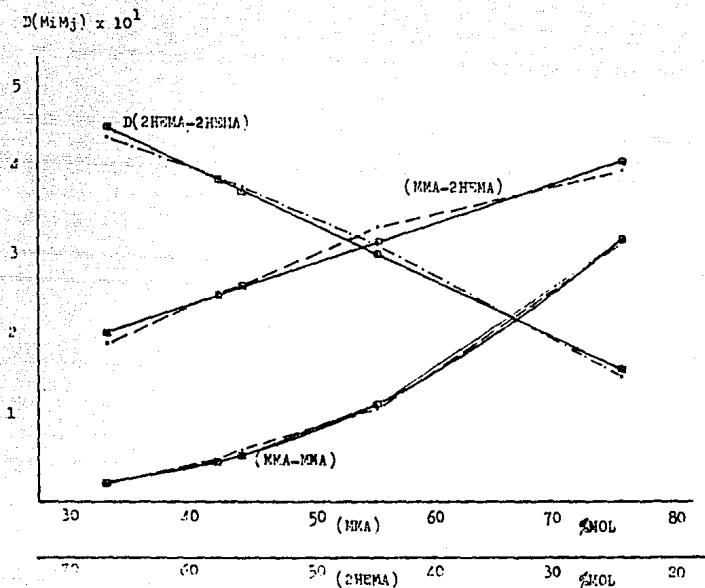
(MMA) = 95 Xmol

(I) = 0.2Xmol

TEMPERATURA (K)	CONCENTRACION DE TRIADAS (EQE MOL/LI)		
	MMA-MMA-MMA	MMA-MMA-ZHEMA	MMA-ZHEMA-MMA
329.15	77.547	10.534	0.025336
338.15	77.534	10.535	0.025357
343.15	77.590	10.549	0.025441
348.15	77.506	10.538	0.025386

TEMPERATURA (K)	CONCENTRACION DE TRIADAS (EQ2 ML/LIT)		
	ZHEMA-ZHEMA-ZHEMA (E07)	ZHEMA-ZHEMA-MMA (E05)	ZHEMA-MMA-ZHEMA (E03)
329.15	9.9581	3.2910	3.6248
338.15	9.9779	3.2954	3.6263
343.15	10.0481	3.3116	3.6341
348.15	10.0050	3.3015	3.6286

GRAFICA # 13



Variación de la concentración de diadas en el copolímero con respecto a la concentración de los monómeros:

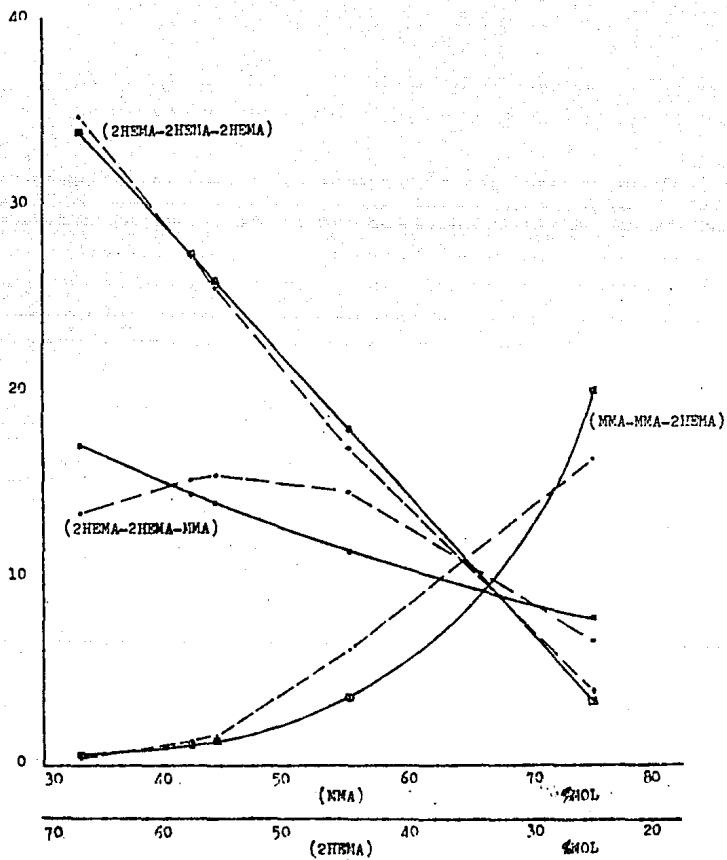
$$D(MMA-MMA) = 2.3355 E-07 * (MMA)^{3.27}$$

$$D(MMA-HEMA) = 0.03930 + 4.9537 E-03 * (MMA)$$

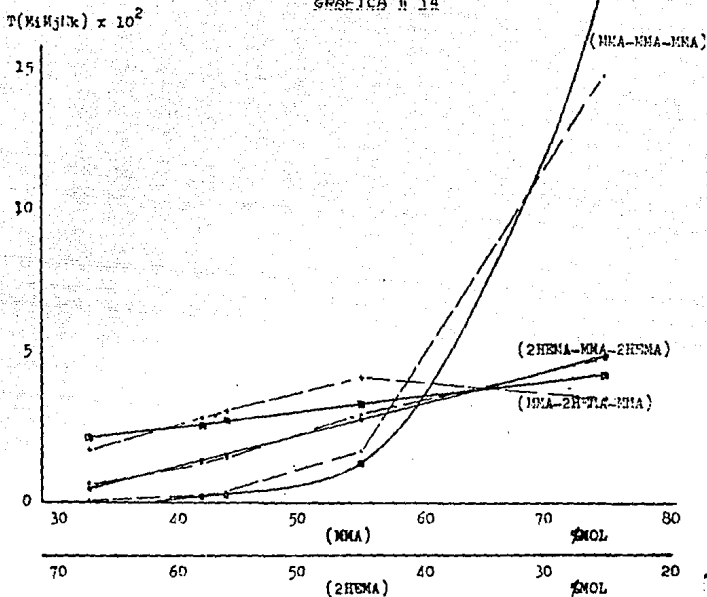
$$D(HEMA-HEMA) = 0.681373 - 6.9754 E-03 * (MMA)$$

GRÁFICA # 14

$T(K1MjMk) \times 10^2$



GRAFICA # 14



Variación de la concentración de triadas con respecto a la concentración de monómeros:

$$T(\text{MMA-MMA-MMA}) = 1.17253 \text{ E-}05 * \text{EXP}(0.128486 * (\text{MMA}))$$

$$T(\text{MMA-MMA-ZHEMA}) = 2.91253 \text{ E-}04 * \text{EXP}(0.087122 * (\text{MMA}))$$

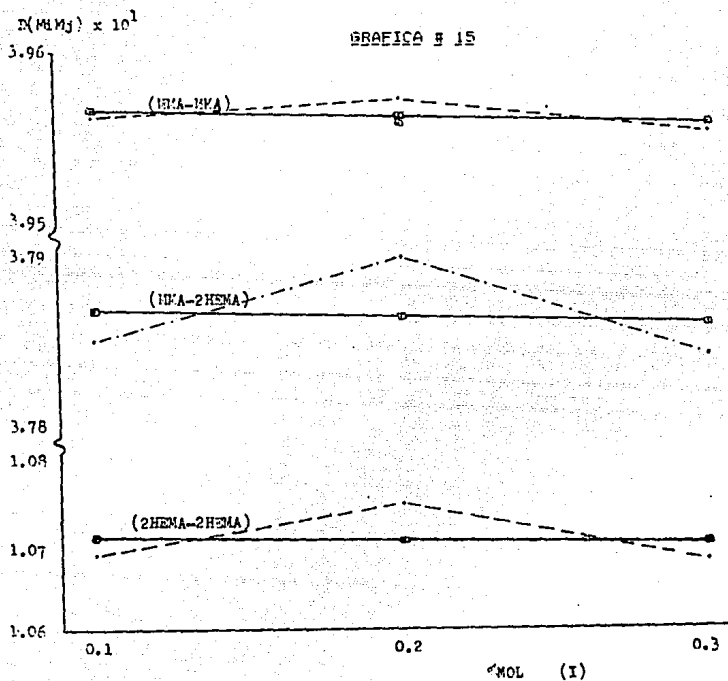
$$T(\text{MMA-ZHEMA-MMA}) = 1.2007 \text{ E-}03 * (\text{MMA})$$

$$T(\text{2ZHEMA-ZHEMA-ZHEMA}) = 0.580887 - 7.24051 \text{ E-}03 * (\text{MMA})$$

$$T(\text{2ZHEMA-ZHEMA-MMA}) = 0.317893 * \text{EXP}(-0.0186652 * (\text{MMA}))$$

$$T(\text{2ZHEMA-MMA-ZHEMA}) = -0.0313411 + 1.0948 \text{ E-}03 * (\text{MMA})$$

GRAFICA # 15



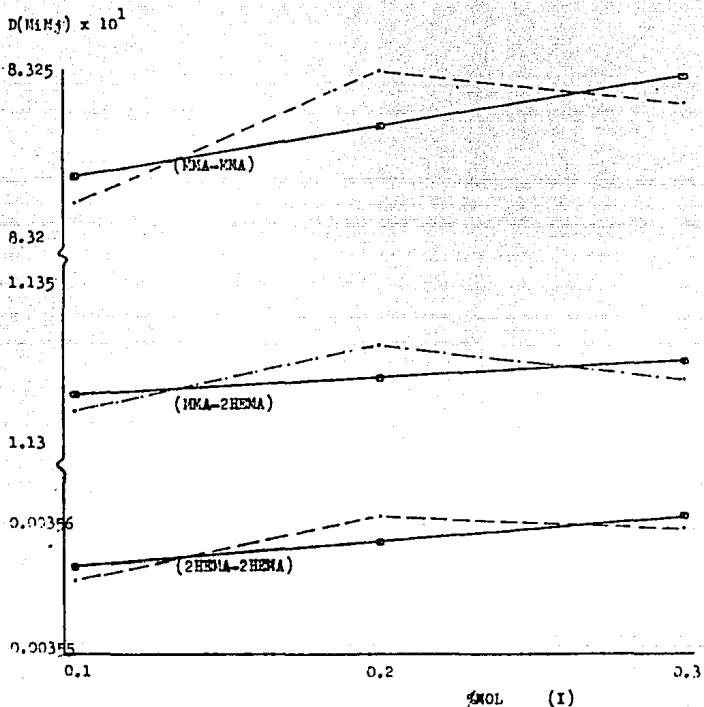
Variación de la concentración de diadas con respecto a la concentración del iniciador, cuando (MMA) = 80 %mol y T = 70°C:

$$D(\text{MMA-MMA}) = 0.3957 - 5 \text{ E-}04 \cdot (I)$$

$$D(\text{MMA-ZHEMA}) = 0.378733 - 5 \text{ E-}04 \cdot (I)$$

$$D(\text{ZHEMA-ZHEMA}) = 0.107167 - 5 \text{ E-}04 \cdot (I)$$

GRAFICA # 16



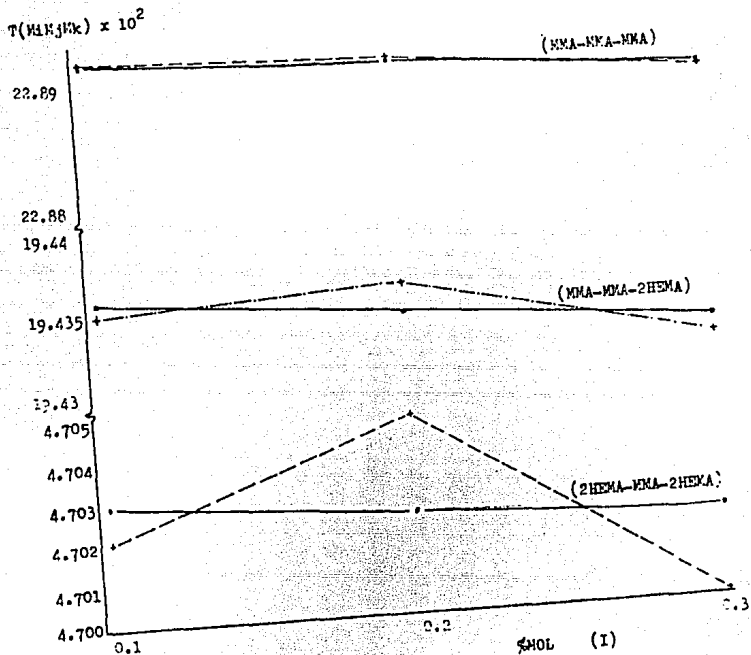
Variación de la concentración de diadas con respecto a la concentración del iniciador, cuando (MMA) = 95 %mol y $T = 70^{\circ}\text{C}$:

$$D(\text{MMA-MMA}) = 0.832033 + 1.5 \text{ E-}03 \cdot (I)$$

$$D(\text{MMA-2HEMA}) = 0.1131 + 5 \text{ E-}04 \cdot (I)$$

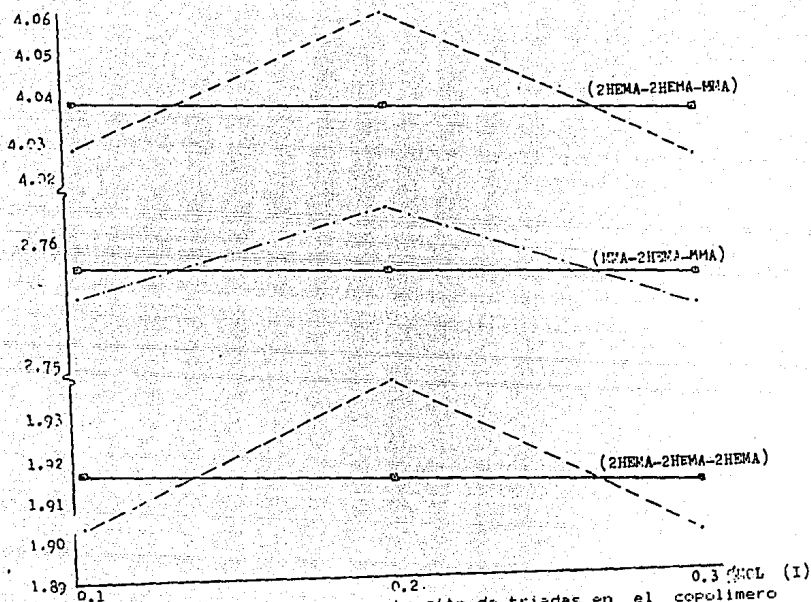
$$D(\text{2HEMA-2HEMA}) = 3.555 \text{ E-}03 + 2 \text{ E-}05 \cdot (I)$$

ГРАФИК # 17



$T(\text{MMA}, \text{Mk}) \times 10^2$

GRAFICO # 17



Variación de la concentración de triadas en el copolímero con respecto a la concentración del iniciador cuando $(\text{MMA}) = 80 \text{ mmol}$ y $T = 70 \text{ C}$:

$$T(\text{MMA-MMA-MMA}) = 0.228937 - 1.5 \text{ E-}04 * (I)$$

$$T(\text{MMA-MMA-2HEMA}) = 0.194373 * \text{EXP}(-7.71867 \text{ E-}04 * (I))$$

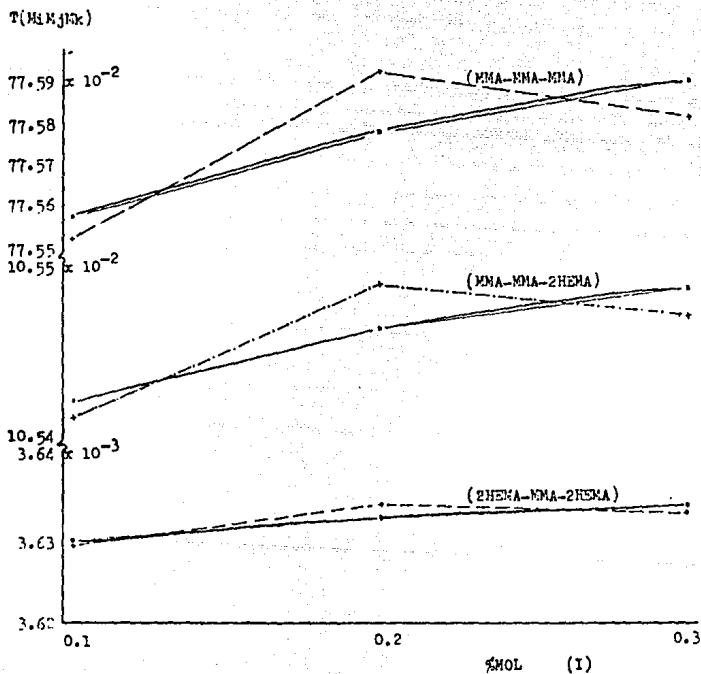
$$T(\text{MMA-2HEMA-MMA}) = 0.0275873 * \text{EXP}(-2.9042 \text{ E-}03 * (I))$$

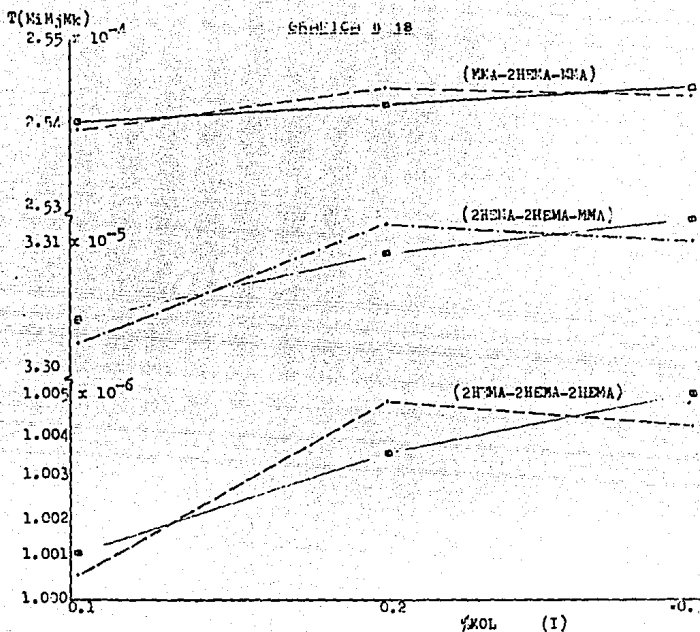
$$T(\text{2HEMA-2HEMA-2HEMA}) = 0.01917 * \text{EXP}(-9.4661 \text{ E-}03 * (I))$$

$$T(\text{2HEMA-2HEMA-MMA}) = 4.03973 \text{ E-}02 - 2.3 \text{ E-}04 * (I)$$

$$T(\text{2HEMA-MMA-2HEMA}) = 0.0470131 * (I) - 1.52678 \text{ E-}04$$

ГРОФИКА 1.2





Variación de la concentración de triadas con respecto a la concentración del iniciador, cuando (MMA) = 95 Xmol y T = 70°C:

$$3.83776E-04$$

$$T(\text{MMA-MMA-MMA}) = 0.776258 * (I)$$

$$5.80056 E-04$$

$$T(\text{MMA-MMA-2HEMA}) = 0.105561 * (I)$$

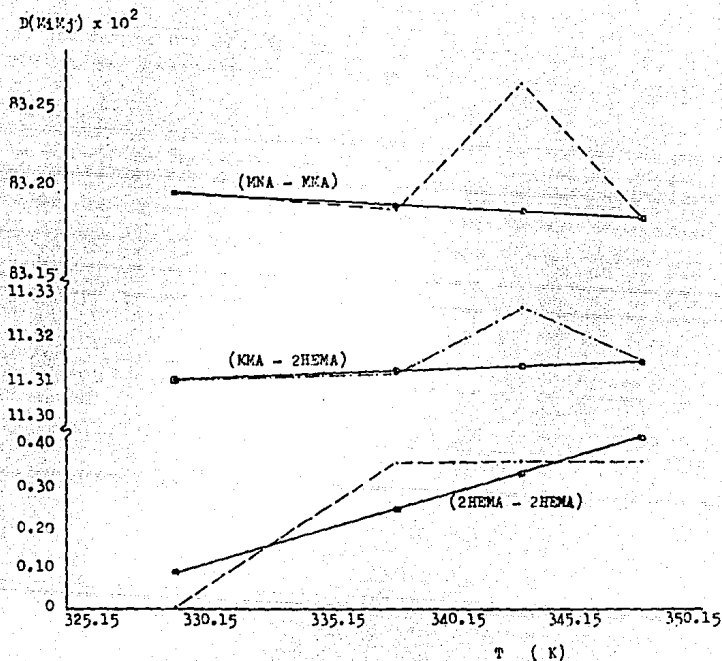
$$T(\text{MMA-2HEMA-MMA}) = 2.53803 E-04 + \text{EXP}(8.06717 E-03 * (I))$$

$$T(\text{2HEMA-2HEMA-2HEMA}) = 1.0093 E-06 + 9 E-10 * \text{LN}(I)$$

$$T(\text{2HEMA-2HEMA-MMA}) = 3.2998 E-05 + \text{EXP}(0.01225 * (I))$$

$$T(\text{2HEMA-MMA-2HEMA}) = 3.6387 E-03 + 3.81661 E-06 * \text{LN}(I)$$

GRAFICA # 13



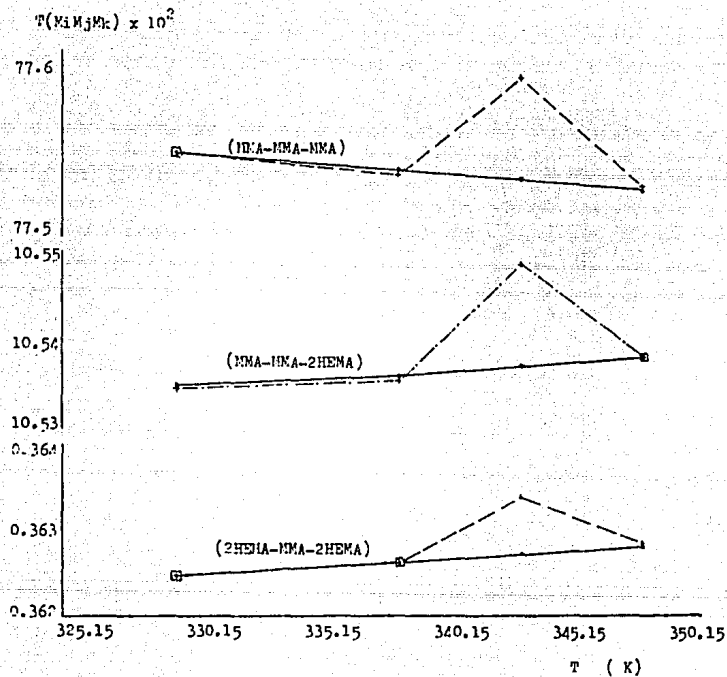
Variación de la concentración de diada: con respecto a la temperatura:

$$D(\text{MMA-MMA}) = 0.83506 + \text{EXP}(-1.13114 \text{ E-}05 * T)$$

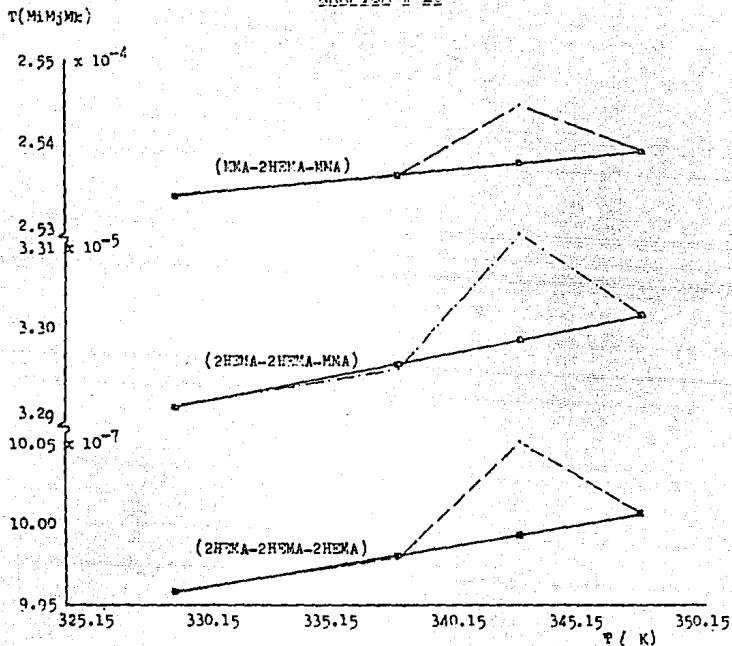
$$D(\text{MMA-2HEMA}) = 0.112388 + 2.12177 \text{ E-}06 * T$$

$$D(\text{2HEMA-2HEMA}) = -5.52878 \text{ E-}02 - 1.7059 \text{ E-}04 * T$$

ГРАФИКА № 20



GRÁFICA # 20



Variación de la concentración de triadas con respecto a la temperatura:

$$T(\text{MMA-MMA-MMA}) = 0.779079 - 1.0996 \text{ E-}05 + T$$

$$T(\text{MMA-MMA-HEMA}) = 0.104639 + 2.12177 \text{ E-}06 + T$$

$$T(\text{MMA-HEMA-MMA}) = 2.4467 \text{ E-}04 + 2.63653 \text{ E-}08 + T$$

$$T(\text{HEMA-HEMA-HEMA}) = 9.1433 \text{ E-}07 + 2.47288 \text{ E-}10 + T$$

$$T(\text{HEMA-HEMA-MMA}) = 3.10855 \text{ E-}05 + 5.5369 \text{ E-}03 + T$$

$$T(\text{HEMA-MMA-HEMA}) = 3.56401 \text{ E-}03 + 1.84502 \text{ E-}07 + T$$

VI.5 VARIACION DEL CALOR DESPRENDIDO Y DEL TIEMPO DE REACCION.

Los resultados obtenidos por medio del modelo cinético propuesto del calor desprendido y del tiempo de reacción tampoco pudieron ser comprobados por la falta de datos experimentales.

VI.5.1 CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DE MONOMEROS

TABLA # 21

Variables fijas; Concentración de iniciador, temperatura de reacción.

(I) = 0.2 Xmol

T = 70°C

CONCENTRACION (XMOLE)		CALOR DESPRENDIDO (G-CAL/HRI) (E-03)		TIEMPO (SEG) (E-03)
MMA	2HEMA	MAX	MIN	
75.0	25.0	56.826	4.894	6.6040
55.0	45.0	56.641	11.401	4.6680
44.0	56.0	56.853	17.906	3.6360
42.0	58.0	56.856	19.399	3.4321
33.0	67.0	56.872	27.600	2.6480

VI.5.2 CON RESPECTO A LA CONCENTRACION DEL INICIADOR

TABLA # 22

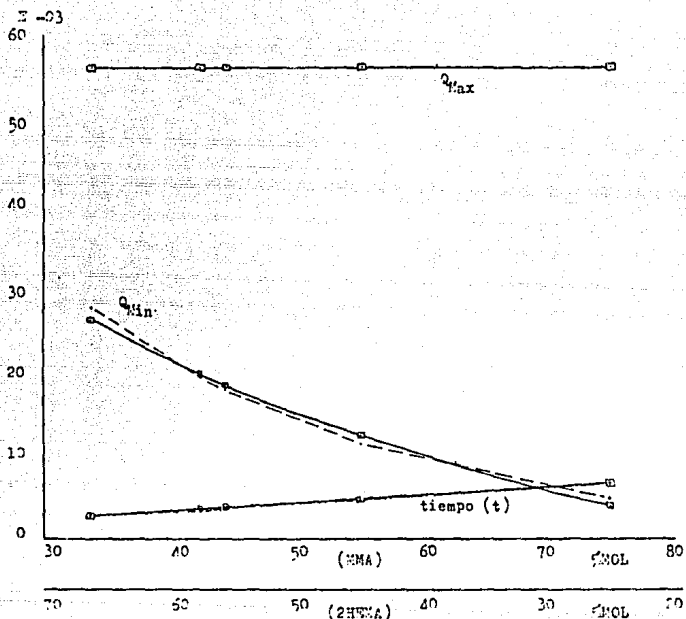
Variables fijas; Concentración de monómeros y temperatura de reacción.

(MMA) = 80 Xmol

T = 70°C

CONCENTRACION (XMOLE)	CALOR DESPRENDIDO (G-CAL/HRI) (E-03)		TIEMPO (SEG) (E-04)
(I)	MAX	MIN	
0.1	56.823	0.13877	1.0945
0.2	56.633	0.36301	1.2568
0.3	56.823	0.61406	1.1356

GRAFICA N 21



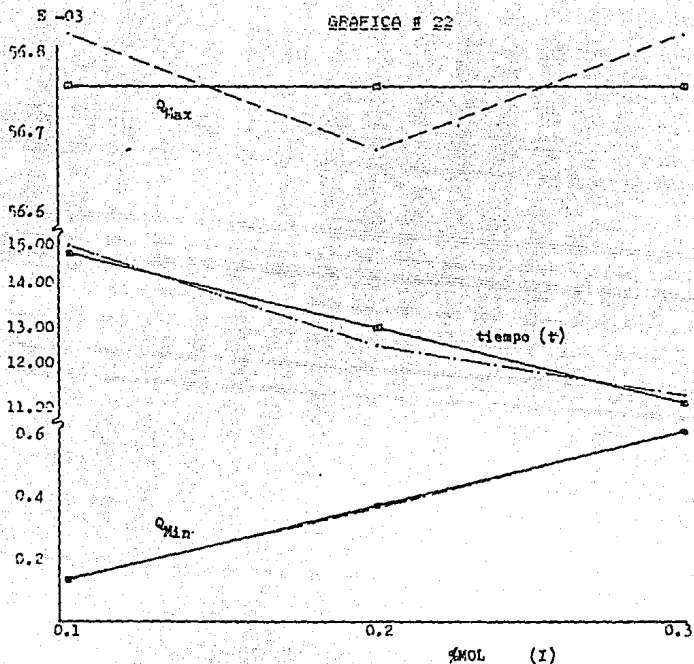
Variación del Calor desprendido con respecto a la concentración de monómeros:

$$Q_{Max} = 5.69016 E04 - 1.04486 * (MMA)$$

$$Q_{Min} = 1.2263 E05 - 2.75 E04 * (MMA)$$

Variación del tiempo de reacción con respecto a la concentración de los monómeros:

$$t = -5.1318 E02 + 94.5734 * (MMA)$$



Variación del Calor desprendido con respecto a la concentración del iniciador, teniendo que (MMA) = 30 %mol y T = 70°C:

$$Q_{\text{Max}} = 5.67597 \text{ E}04$$

Max:

$$Q_{\text{Min}} = -103.343 + 2.37645 \text{ E}03 * (I)$$

Min:

Variación del tiempo de reacción con respecto a la concentración del iniciador teniendo (MMA) = 30 %mol y T = 70°C:

$$t = 1.65453 \text{ E}04 - 1.7945 \text{ E}04 * (I)$$

TABLE # 23

(MMA) = 95 %mol

(I) = 70°C

CONCENTRACION (%MOL)	CALOR DESPRENDIDO (G-CAL/HR)		TIEMPO (SEG)
	(E-03)		
	MAX	MIN	
0.1	45.612	0.097747	1.5629
0.2	45.612	0.287350	1.3143
0.3	45.612	0.489520	1.1876

VI.5.3 CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

TABLE # 24

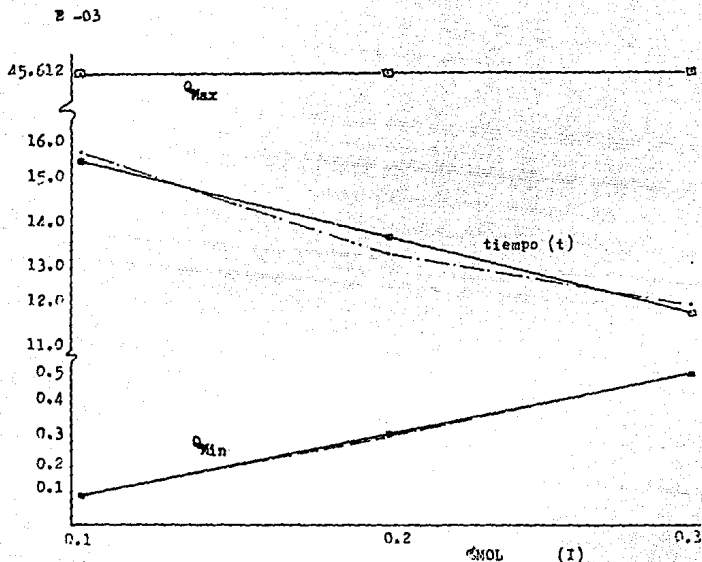
Variables fijas, Concentración de monómeros e iniciador.

(MMA) = 95 %mol

(I) = 0.2 %mol

TEMPERATURA (K)	CALOR DESPRENDIDO (G-CAL/HR)		TIEMPO (SEG)
	(E-03)		
	MAX	MIN	
329.15	25.197	0.062348	2.0560
338.15	26.134	0.097079	1.5354
343.15	27.625	0.287350	1.3143
348.15	32.709	0.705870	1.1300

GRAFICA # 23



Variación del Calor desprendido con respecto a la concentración del iniciador, teniendo (MMA) = 95 %mol y T = 70°C:

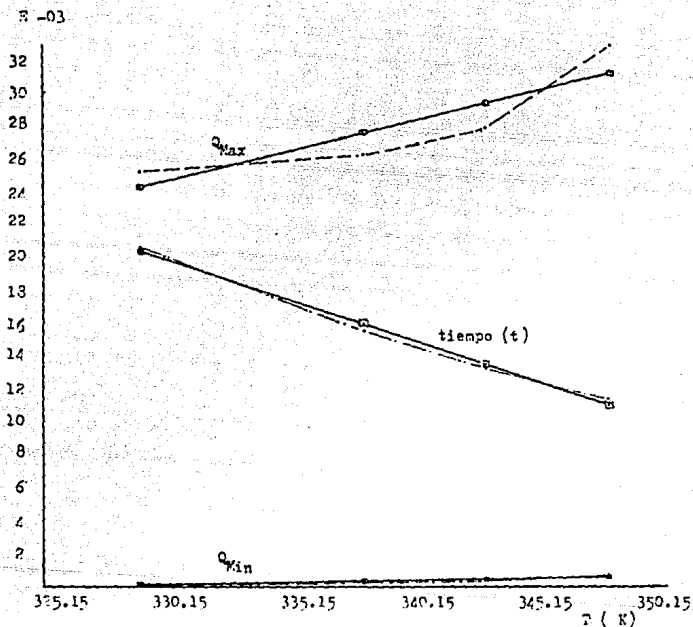
$$Q_{Max} = 45.612 \times 10^3$$

$$Q_{Min} = -100.167 + 1.95862 E03 * (I)$$

Variación del tiempo de reacción con respecto a la concentración del iniciador con (MMA) = 95 %mol y T = 70°C:

$$t = 1.73023 E04 - 1.8765 E04 * (I)$$

GRÁFICA # 24



Variación del Calor desprendido con respecto a la Temperatura de reacción:

$$Q_{\text{Max}} = -9.44 \text{ E}04 + 360.124 * T$$

$$Q_{\text{Min}} = 1.09912 \text{ E}-16 + \text{EXP}(0.123661 * T)$$

Variación del tiempo de reacción con respecto a la Temperatura:

$$t = 1.32038 \text{ E}05 - 491.678 * T$$

VI.6 ANALISIS DE LOS RESULTADOS

VI.6.1 PESO MOLECULAR

En relación a los resultados obtenidos por medio del programa de simulación podemos observar que éstos difieren de los experimentalmente en un 10% de error máximo con referencia a los datos registrados por Varma Indra K (Ref. 90) y por el D. Jorge Sierra, así como en la forma de la ecuación matemática obtenida por regresión lineal.

El peso molecular acumulado se ve afectado en forma directamente proporcional por la velocidad de propagación, la velocidad de terminación y las velocidades de transferencia (en este caso específico sólo por la velocidad de transferencia a monómeros), estas velocidades dependen de su constante correspondiente (que varía con la temperatura) y la concentración de los monómeros, así como la de sus radicales correspondientes; pero en copolímeros como el que se encuentra en estudio también la velocidad tiene un gran efecto en la velocidad de propagación y la de terminación (principalmente en esta última) por lo que al no haber tomado en cuenta esta variable puede afectar en la obtención del peso molecular real.

Otra razón puede ser la falta de exactitud de ciertos parámetros necesarios para el cálculo del peso molecular, como la constante de terminación, de propagación y transferencia del 2-hidroxi-etil metacrilato, por lo que se utilizaron los datos más aproximados posibles.

Sin embargo, a pesar del error que se puede ver en los resultados del modelo cinético éste da una buena aproximación del peso molecular esperado, dentro del rango de concentraciones y temperaturas estudiadas en el presente trabajo:

00 %mol = (MMA) <= 75 %mol

25 % mol <= (2HEMA) <= 67 %mol

0.1 %mol <= (I) <= 0.5 %mol

329.15 K <= T de reacción <= 348.15 K

VI.6.2 VELOCIDAD DE PROFAGACION

Como podemos ver en las tablas correspondientes a la velocidad de propagación (6, 7, 8), la obtenida experimentalmente es mayor en un 40 % (máximo) a la obtenida en el programa.

De esta forma podemos ver la relación directa que guarda la velocidad de propagación con el Peso Molecular (como se explicó anteriormente), tal y como propone el modelo experimental estudiado: para saber si el error consiste en no tomar en cuenta la viscosidad o algún otro parámetro se necesitaría contar con datos de velocidad de terminación y de transferencia experimentales.

También es importante notar que la velocidad de propagación reportada por el G. Jorge Sierra, es una velocidad promedio, mientras que las obtenidas por el programa son velocidades puntuales, la máxima (obtenida al principio de la reacción) y la mínima (obtenida al final).

VI.6.3 VELOCIDAD DE TRANSFERENCIA A MONOMEROS

A partir de este punto los análisis posteriores de los resultados se limitan a los obtenidos por medio del modelo cinético propuesto por falta de datos experimentales.

En la gráfica # 5 vemos que la velocidad de transferencia a monómeros disminuye al aumentar la concentración del Metil Metacrilato, esto es debido principalmente a que en el rango de temperatura utilizado la constante de transferencia y la reactividad del 2-hidroxietil metacrilato es mayor que las del metil metacrilato.

En las gráficas 6 y 7 vemos el aumento de la velocidad de transferencia a monómeros al aumentar la concentración del iniciador, esto es debido a que la velocidad de transferencia es directamente proporcional a la velocidad de propagación y ésta a su vez a la velocidad de iniciación (matemáticamente) que aumenta al aumentar la concentración del iniciador utilizado.

El aumento de la velocidad de transferencia por efecto del aumento de temperatura es debido a que a mayor temperatura mayor son las constantes de transferencia a monómeros.

Por lo tanto podemos decir que las velocidades de transferencia a monómeros obtenidas por medio del programa siguen un comportamiento esperado.

VI.6.4 LONGITUD DE SECUENCIAS

La longitud de secuencias es la probabilidad de formación del "Mi-Mi" entre la suma de probabilidades de formación de "Mi-Mi", "Mi-Mj", "Mj-Mj".

Por lo mismo esta probabilidad aumenta en forma directamente proporcional al aumentar la concentración del monómero Mi en la mezcla de reacción.

Estas probabilidades dependen directa y únicamente de la concentración de monómeros y sus reactividades y por lo tanto solo se ven afectadas por los cambios en estas variables y no con el cambio en la concentración de iniciador o el aumento o disminución de la temperatura.

VI.6.5 CONCENTRACION DE DIADAS Y TRIADAS

En el caso de la variación de la concentración de diadas y triadas con respecto a la concentración de monómeros se ve en forma muy clara que para la diadas y triadas de la forma Mi-Mi ó Mi-Mi-Mi su concentración debe aumentar al aumentar la concentración del monómero Mi.

En estas diadas y triadas vemos que las formadas por el 2-hidroxietil metacrilato aumentan en mucho mayor proporción al aumento de concentración de este monómero, que las diadas y triadas de Metil Metacrilato, esto se explica satisfactoriamente al saber que la reactividad del CHEMA es mayor que la del MMA, lo que significa que el CHEMA tiene una mayor tendencia a la homopolimerización que a la heteropolimerización.

El comportamiento de las demás triadas es producto de la reactividad de ambos monómeros y a su facilidad de homopolimerizarse o copolimerizarse, pero su tendencia no es tan sencilla de explicar y merecería un estudio experimental profundo de las concentraciones de diadas y triadas y su comportamiento ante diferentes variables.

El comportamiento que sigue la concentración de las diadas y triadas con respecto a la concentración del iniciador muestra (como se puede ver en las expresiones matemáticas utilizadas en su cálculo y desarrolladas en el capítulo IV) que no existe una relación directa entre estos dos parámetros; el ligero aumento que se produce a una concentración de 0.2 % mol de iniciador sólo comprueba los datos que se encontraron en la literatura, señalando que esta concentración de iniciador es la mejor y más utilizada por que da un máximo rendimiento en la reacción sin producir transferencia de cadena a iniciador.

Tampoco la variación de la Temperatura afecta en forma significativa la concentración de diadas y triadas ya que no se tomó en cuenta su efecto sobre las reactividades considerándose estas constantes; sin embargo se puede observar un aumento similar al producido con el iniciador, en este caso a una temperatura de 343.15 K, ya que esta temperatura, según la literatura, es la óptima para este tipo de reacción.

VI.6.6 CALOR DESPRENDIDO Y TIEMPO DE REACCION

Esta copolimerización es exotérmica y según los resultados obtenidos podemos observar que el calor desprendido guarda estrecha relación con el tiempo que dura la reacción, obteniéndose así el máximo desprendimiento de calor al inicio de la reacción (Q_{max}) y a medida que el tiempo consumido es mayor el calor que se desprende al final de la reacción va disminuyendo (Q_{min}).

El calor desprendido al inicio de la reacción es prácticamente el mismo en cualquier caso, sin importar la variación de concentración de los monómeros o del iniciador, siendo afectado únicamente con la temperatura; al ser una reacción exotérmica un aumento de Temperatura significa directamente un aumento proporcional en el calor desprendido, una disminución en el tiempo requerido para completar la reacción.

En el caso del calor desprendido al final de la reacción (Q_{min}) vemos que el aumento de concentración del Metil Metacrilato provoca un aumento en el tiempo requerido para completar la reacción, esto es debido a que el MMA tiene mayor tendencia a la copolimerización, lo que provoca la formación de copolímeros de un mayor peso molecular lo cual consume una mayor cantidad de tiempo en el proceso y menor cantidad de calor desprendido al finalizar la reacción.

y como el tiempo requerido para completar la reacción disminuye al aumentar la cantidad de iniciador, el calor desprendido al final de la reacción aumentará.

CAPITULO VII

VII. CONCLUSIONES

Basandome en los resultados obtenidos y comentados en la presente tesis he llegado a la conclusión de que el modelo teórico de copolimerización por radicales libres con:

- Inicio por azocompuestos o peróxidos,
- Propagación por modelo Terminal,
- Transferencia de cadena a iniciador, monómeros y solvente, y
- Terminación por desproporción y acoplamiento;

se aproxima lo suficiente a los resultados experimentales y tiene un comportamiento lógico, de forma que puede dar una idea bastante cercana a la realidad del:

- Peso Molecular,
- Velocidad de Propagación,
- Velocidades de transferencia,
- Longitud cinética de secuencias,
- Concentración de diadas y triadas,
- Calor desprendido y tiempo de reacción;

bajo las siguientes condiciones:

- Monómeros Metacrílicos (hay que realizar nuevas pruebas para ver si se acopla a otro tipo de monómeros),
- Uso de azocompuestos o peróxidos para iniciar la reacción,
- Que la reacción experimental siga la vía de los radicales libres, y
- Que se trabaje entre los rangos de:

- (1) 25 \leq (MONOMEROS) \leq 75 %mol
- (2) 0.1 \leq (INICIADOR) \leq 0.3 %mol
- (3) 329.15 \leq Temperatura de reacción \leq 348.15 K

Yo recomendaría por lo tanto que se siga trabajando con este modelo para ver si se puede ajustar en forma más exacta a los resultados experimentales tomando en cuenta la viscosidad y el efecto de la temperatura en las reactividades; además ver si el presente modelo (o uno mejorado) se puede acoplar a otras copolimerizaciones y a otros rangos de concentraciones y temperaturas.

ANEXO (PROGRAMA)

```

LIST
1 CLS:PRINT "FECHA:(DIA/MES/AÑO) " :INPUT F$
2 P=1: M1$="METIL METACRILATO" :A1$="MMA"
3 M2$="2-HIDROXIETIL METACRILATO": A2$="HEMA"
4 FOR I=1 TO 19:PRINT:NEXT I
5 PRINT TAB(35) "U L S A" :PRINT
6 PRINT TAB(30) "ESCUELA DE QUIMICA":PRINT
7 PRINT TAB(30) "INGENIERIA QUIMICA"
8 FOR I=1 TO 9:PRINT:NEXT I
9 PRINT TAB(9) "PROGRAMA PARA LA SIMULACION DE UN SISTEMA DE COPOLIMERIZACION"
10 FOR I= 1 TO 11 :PRINT:NEXT I
11 PRINT TAB(20) "FECHA: " :F$ :PRINT
12 PRINT TAB(20) "LUGAR: UNIVERSIDAD LA SALLE":PRINT
13 PRINT TAB(20) "REALIZADO POR: ALICIA GUTIERREZ CABREFA":FOR I=1 TO 30:PRINT
: NEXT I
14 CLS:PRINT TAB(25) "DAME EL NOMBRE DE TUS MONOMEROS":PRINT:PRINT
15 PRINT:FOR I=1 TO 2
16 PRINT TAB(24) "MONOMERO ":I:INPUT M$(I):PRINT
17 NEXT I:PRINT
18 IF M$(1)= M1$ THEN 25
19 IF M$(2)= M2$ THEN 25
20 PRINT TAB(29) "DAME TUS ABEVIATURAS":PRINT
21 FOR I=1 TO 2
22 PRINT TAB(22) "ABREVIATURA DEL ":M$(I): INPUT A$(I)
23 NEXT I
24 M1% = M$(1):A1% = A$(1)
25 M2% = M$(2):A2% = A$(2)
26 GOSUB 5000
27 PRINT:PRINT TAB(15) "DESEAS CAMBIAR ALGUNA CONCENTRACION INICIAL SI/NO":INPUT
S$:PRINT
28 IF S$ = "NO" THEN GOTO 36
29 PRINT TAB(19) "CONCENTRACION INICIAL DEL ":M1$: INPUT A0
30 PRINT TAB(19) "CONCENTRACION INICIAL DEL ":M2$:INPUT B0:PRINT
31 PRINT TAB(36) "DEL INICIADOR=":INPUT C0
32 PRINT TAB(26) "DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA=":INPUT AG0
33 PRINT TAB(34) "DEL SOLVENTE=":INPUT S0:PRINT
34 PRINT:PRINT TAB(14) "DESEAS CAMBIAR LA EFICIENCIA DEL INICIADOR SI/NO":INPUT
S$:PRINT
35 IF S$ = "NO" THEN GOTO 41
36 PRINT TAB(30) "EFICIENCIA DEL INICIADOR=":INPUT E1
41 PRINT:PRINT TAB(12) "DESEAS CAMBIAR LOS PESOS MOLECULARES DE LOS MONOMEROS SI
/NO":INPUT S$:PRINT
42 IF S$ = "NO" THEN GOTO 45
43 PRINT TAB(22) "PESO MOLECULAR DEL ":M1$: INPUT M01
44 PRINT TAB(22) "PESO MOLECULAR DEL ":M2$:INPUT M02:PRINT
45 PRINT:PRINT TAB(21) "DESEAS CAMBIAR SUS REACTIVIDADES SI/NO":INPUT S$:PRINT
46 IF S$ = "NO" THEN GOTO 49
47 PRINT TAB(29) "DEL ":M1$: "=":INPUT R0
48 PRINT TAB(29) "DEL ":M2$: "=":INPUT R0
49 PRINT
50 PRINT TAB(11) "DESEAS CAMBIAR LAS ENTALPIAS O TEMPERATURA DE REACCION, SI/NO"
:INPUT S$:PRINT
51 IF S$ = "NO" THEN GOTO 55
52 PRINT TAB(19) "ENTALPIA DE REACCION DEL ":M1$: "=":INPUT H01
53 PRINT TAB(19) "ENTALPIA DE REACCION DEL ":M2$: "=":INPUT H02:PRINT
54 PRINT TAB(28) "TEMPERATURA DE REACCION=":INPUT T0:PRINT
55 PRINT:PRINT TAB(20) "A QUE CONVERSION DEL MONOMERO UNO DESEAS LLEGAR":I
NPUT CONF1:PRINT
56 CLS

```



```

45 FOR I=1 TO 27 :PRINT:NEXT I
110 PRINT TAB(30): "UNIVERSIDAD LA SALLE":PRINT
120 PRINT "ESC. DE QUIMICA";TAB(26) "SIMULADOR DE COPOLIMERIZACION", TAB(69) "IN
5. QUIMICA"
130 PRINT "*****
140 PRINT F#, TAB(20) M1#-"M2%: TAB(73) "PAG. 1"
150 FOR I= 1 TO 15: PRINT
190 NEXT I
200 REM PROGRAMA PRINCIPAL
210 DIM Y(4), DERY(4), D(2,2), T(2,2,2), G(5), PHI(4), SAVEY(4), P(2,2), L(2,2,2)
)
220 FOR I=1 TO 4
230 DERY(I)=.5
240 NEXT I
260 Y(1)=A0
270 Y(2)= B0
280 Y(3)=T0
290 Y(4)=T00
300 X= .001
310 CAF= A0*(1 - CONFMI)
320 FOR I= 1 TO 4: PHI(I)=0
330 SAVEY(I)=0:NEXT I
332 PRINT TAB(15) "DATOS INICIALES:";FOR I=1 TO 4 ;PRINT:NEXT I
335 PRINT TAB(19) "CONCENTRACIONES(MOL/LT):"
336 PRINT TAB(35) A1#;"=",TAB(49) USING "#.####":A0
337 PRINT TAB(35) A2#;"=",TAB(48) USING "#.####":B0
338 H# =-1;PRINT:PRINT:PRINT
340 PRINT TAB(25) "TEMPERATURAS(O):"
342 PRINT TAB(22) "REACCION=" USING "###.####":T0
346 PRINT TAB(20) "AGUA DE ENFRIAMIENTO=" USING "###.####":T00;PRINT:PRINT
348 PRINT:PRINT TAB(12) "CONCENTRACION FINAL(MOL/LT):"
349 PRINT TAB(27) A11#;"=" TAB(45) USING "#.####":L#E
350 B#0#A#0#D#0#B#0
351 D#0#D#0#D#0#D#0
352 FOR I=1 TO 20:PRINT:NEXT I
360 FOR I=1 TO 2
370 FOR J=1 TO 2
380 D(I,J)=0
390 FOR K= 1 TO 2
400 T(I,J,K) = 0
410 NEXT K
420 NEXT J
430 NEXT I
440 FOR I = 1 TO 5
450 G(I)=0
460 NEXT I
480 ACFMNI=0
490 TEMPO=0
510 C=50
540 AB = A0
550 GOEUB 4000
555 FOR I=1 TO 18:PRINT:NEXT I
560 PRINT "*****
*****"
565 FOR I=1 TO 5 :PRINT: NEXT I
570 PRINT TAB(22) "PESO MOLECULAR NUMERAL INSTANTANEO"
575 PRINT TAB(31) USING "###.####":PMNI
576 PRINT:PRINT:PRINT
580 PRINT TAB(22) "PESO MOLECULAR NUMERAL ACUMULADO"
590 PRINT TAB(31) USING "###.####":ACPMNI
592 FOR J= 1 TO 5:PRINT:NEXT I
595 PRINT "*****
*****"
597 FOR I=1 TO 27:PRINT:NEXT I
600 L#E;PRINT "DESEAS LANBIAR DE MONOMEROS SI/NO":INPU S#
605 IF CA

```

```

520 PRINT:PRINT "DESEAS CAMBIAR DE CONCENTRACIONES INICIALES SI/NO":INPUT S
525 IF S="SI" THEN GOTO 650
530 GOTO 660
640 FOR I= 1 TO 32 :PRINT:NEXT I: GOTO 14
650 FOR I= 1 TO 30 :PRINT:NEXT I: GOTO 27
660 END
900 REM SUBROUTINA DE DERIVADAS
810 T=Y(3): TC=Y(4)
820 F1 = Y(1)/(Y(1)+Y(2))
830 F2 = Y(2)/(Y(1)+Y(2))
840 EX = (A0 +B0-Y(1)-Y(2))/(A0+B0)
850 F11 = (RA*F1^2+F1*F2)/(RA*F1^2+2*F1*F2+RB*F2^2)
860 F22 = 1 - F11:IF T=0 THEN T=.5: IF TC=0 THEN TC=.5
870 CKTC11 = 3.588E+08 * EXP(-881.3/T):CKTC22 = 7350000!
880 CKTD11 = 1.079E+09*EXP(-1259/T):CKTD22 = 7500000!
890 CKTC = F11*CKTC11+F22*CKTC22
900 CKTD = (F11*CKTD11+F22*CKTD22)/2
910 CKT = CKTC + CKTD
920 CKDI = 124840!*EXP(-15400!/T):IF CKDI=0 THEN CKDI=.00001
930 CIN = C10 * EXP(-(CKDI)*(-X)):IF CIN=0 THEN CIN=C10
1010 RIN= 2*F1*CKDI*CIN
1020 CK11 = 644.74E*P(-2.519/T):CKTR11=.000017*CK11:CKTR12=3.575E-05*CK11
1030 CK22 = 126:CKTR21=.000017*CK22:CKTR22=3.575E-05*CK22
1040 DA = RA*Y(1)^2+2*Y(1)*Y(2)+RB*Y(2)^2
1050 DB = RA*Y(1)/CK11
1060 DC = RB*Y(2)/CK22
1070 RP=(RIN/CKT)^.5*(DA/DB)*(DA/(DA+DB))
1080 DERY(1) = (RP/DA)*(RA*Y(1)^2+Y(1)*Y(2)+CKTR11*Y(1)/DB+CKTR21*Y(1)/DC+RIN*DA/
RP)*(-X)
1090 DERY(2) = (RP/DA)*(RB*Y(2)^2+Y(1)*Y(2)+CKTR21*Y(2)/DB+CKTR22*Y(2)/DC+RIN*DA/
RP)*(-X)
1100 CP1 = 4.015 + .8813 * (T) - .000033 * (T)^2 - 1.369E-09 * (T)^3
1110 CP2 = -9.03 + .1323 * (T) - 4.665E-05 * (T)^2 - 2.3664E-08*(T)^3
1120 CP = F11*CP1+F22*CP2
1130 D = 1960*(TC-T)
1140 DERY(3)=-D*(V*(HR1*RA+HR2*RB)))/(MT*CP*-X*3600)
1150 CPC = 7.701 + .0004595 * (TC) + 2.521E-06 * (TC)^2
1160 DERY(4) = 0/(WC * CPC *3600)
1170 IF ABS(T-Y(3)+DERY(3))<=.5 THEN RETURN
1180 T = Y(3)+DERY(3)
1190 TC = Y(4)+DERY(4)
1200 GOTO 850
1210 RETURN
2000 REM "SUBROUTINA DE MICROESTRUCTURA"
2010 CONV = (A0+B0-Y(1)-Y(2))/(A0+B0)
2020 CKTR11= 0*CK11:CKTR12=0*CK22
2030 CKTRS1=.000005*CK11:CKTRS2=.0000081*CK22
2040 CKTRAG1=B.999999E-03*CK11:CKTRAG2=.038*CK22
2050 RTEMON=(RP/DA)*(DB*(CKTR11*Y(1)+CKTR12*Y(2))+DC*(CKTR21*Y(1)+CKTR22*Y(2)))
2060 RTRI=(RP/DA)*CIN*(DB*CKTR11+DC*CKTR12)
2070 CM1R = RP*DB/DA:CM2R = RP*DC/DA
2080 DTEMPO=-X-TEMPO
2090 DS = S * DTEMPO * (CKTRS1*CM1R+CKTRS2*CM2R)
2100 S = S - DS
2110 IF S < 0 THEN S = 0
2120 DAG = AG * DTEMPO * (CKTRAG1 * CM1R + CKTRAG2 * CM2R)
2130 AG = AG - DAG
2140 IF AG < 0 THEN AG = 0
2150 TEMPO = -X
2160 RTPS = (RP/DA)* S * (CKTRS1 * DB + CKTRS2 * DC)
2170 RTRAG = (RP/DA) * AG * (CKTRAG1 * DB + CKTRAG2 * DC)
2180 RT = CKT * (CM1R + CM2R)^2
2190 RTTOT = RT + RTEMON + RTRI + RTRS + RTRAG
2200 IF RTTOT <= 0 THEN GOTO 2230
2210 C = RE/RTTOT
2220 RE = RE - C*RTTOT

```

```

**10**"DB"*(1-C)/(1-C):D1*WAB*(D)
2230 M0 = F11 * M01 + F22 * M02
2240 PMNI = M0 * DF1
2250 ACPMNI = ACPMNI + PMNI * CONV
2260 IF CONV < .0000001 THEN RETURN
2270 G(1) = CONV: IF G(1) = 0 THEN G(1) = .00001
2290 P(1,1) = RA * Y(1)/(RA*Y(1)+Y(2))
2300 P(1,2) = Y(2)/(RA*Y(1)+Y(2))
2310 P(2,1) = Y(1)/(Y(1)+RB*Y(2))
2320 P(2,2) = RB * Y(2)/(Y(1)+RB*Y(2))
2330 A = P(2,1)/(P(1,2)+P(2,1))
2340 B = P(1,2)/(P(1,2)+P(2,1)): G(3) = G(1) - G(2)
2350 D(1,1) = A * P(1,1) * G(3) + D(1,1)
2360 D(1,2) = A * P(1,2) * G(3) + D(1,2)
2370 D(2,2) = B * P(2,2) * G(3) + D(2,2)
2380 D(2,1) = D(1,2)
2390 DE = RA*2*Y(1)^3+RA*Y(1)^2*Y(2)+Y(1)*Y(2)^2+RB*Y(2)^3
2400 DF = RA*Y(1)^3+Y(1)^2*Y(2)+RB*Y(1)*Y(2)^2+RB*2*Y(2)^3
2410 L(1,1,1) = RA*2*Y(1)^3/DE
2420 L(1,1,2) = RA*Y(1)^2*Y(2)/DE
2430 L(1,2,1) = Y(1)*Y(2)^2/DE
2440 L(1,2,2) = RB*Y(2)^3/DE
2450 L(2,1,1) = RA*Y(1)^3/DF
2460 L(2,1,2) = Y(1)^2*Y(2)/DF
2470 L(2,2,1) = RB*Y(1)*Y(2)^2/DF
2480 L(2,2,2) = RB*2*Y(2)^3/DF
2490 T(1,1,1) = A*P(1,1)*L(1,1,1)*G(3)+T(1,1,1)
2500 T(1,1,2) = B*P(2,1)*L(2,1,1)*G(3)+T(1,1,2)
2510 T(1,2,1) = A*P(1,2)*L(1,2,1)*G(3)+T(1,2,1)
2520 T(1,2,2) = A*P(1,2)*L(1,2,2)*G(3)+T(1,2,2)
2530 T(2,1,2) = B*P(2,1)*L(2,1,2)*G(3)+T(2,1,2)
2540 T(2,2,2) = B*P(2,2)*L(2,2,2)*G(3)+T(2,2,2)
2550 T(2,1,1) = T(1,1,2)
2560 T(2,2,1) = T(1,2,2)
2570 G(4) = G(4) + (G(3)*A/D(1,2))
2580 G(5) = G(5) + (G(3)*B/D(2,1))
2590 G(2) = G(1)
2730 WAA=D(1,1)
2740 WAB=D(1,2)*2
2750 WBB=D(2,2)
2760 WAAA=T(1,1,1)
2770 WAAB=T(1,1,2)*2
2780 WABA=T(1,2,1)
2790 WBBB=T(2,2,2)
2800 WBBB=T(2,2,1)*2
2810 WBAB=T(2,1,2)
2820 WLA=G(4)
2830 WLB=G(5)
2835 IF Y(1)≠CAF THEN GOTO 2845
2840 IF PA55<1000 THEN GOTO 2860
2845 F=P+1
2846 PRINT:PRINT
2850 PRINT TAB(30) "UNIVERSIDAD LA SALLE":PRINT
2852 PRINT "ESC. DE QUIMICA": TAB(26) "SIMULADOR DE COPOLIMERIZACION",TAB(69) "1
NG. QUIMICA"
2853 PRINT "*****"
2855 PRINT F%, TAB(18) M1% - "M2%: TAB(73) "PAG." USING "###":P
2856 FOR I = 1 TO 3:PRINT:NEXT I
2860 PRINT:PRINT TAB(14) "TIEMPO DE REACCION(SEG)=",TAB(46) USING "###.###":
(-X)
2870 PRINT:PRINT
2875 PRINT TAB(14) "TEMPERATURA DE REACCION(K)=", TAB(46) USING "###.###":Y(L
)
2880 PRINT TAB(14) "CALOR DESPRENDIDO(GCAL/HR)=", TAB(46) USING "###.###":
2890 PRINT:PRINT: PRINT TAB(14) "% DE CONVERSION GLOBAL=", TAB(46) USING "###.###"
0005:PRINT

```

*****COMV

```
2892 PRINT:PRINT TAB(14) "CONCENTRACIONES (MOL/LT):"
2895 PRINT TAB(35) A1%:"=",TAB(46) USING "##.#####";Y(1)
2900 PRINT TAB(35) A2%:"=",TAB(46) USING "##.#####";Y(2)
2910 PRINT TAB(26) "DEL INICIADOR=",TAB(46) USING "##.#####";CIN
2920 PRINT
2935 PRINT TAB(26) "DE RADICALES:"
2940 PRINT TAB(35) A1%:"=",TAB(46) USING "##.#####";CMIR
2950 PRINT TAB(35) A2%:"=",TAB(46) USING "##.#####";EMPR:PRINT
2955 PRINT:PRINT TAB(4) "VELOCIDADES LE TRANSFERENCIA (MOL/LT*SEG):"
2954 PRINT:PRINT TAB(27) "AL INICIADOR=",TAB(46) USING "##.#####";R1I
2960 PRINT TAB(27) "AL MONOMERO=",TAB(46) USING "##.#####";RTMML
2961 PRINT TAB(27) "AL SOLVENTE=",TAB(46) USING "##.#####";R1S
2962 PRINT TAB(27) "AL AGENTE=",TAB(46) USING "##.#####";RTRAS
2965 PRINT:PRINT TAB(4) "CONCENTRACION DE DIADAS (MOL/LT):"
2965 PRINT TAB(29) A1%:"-";A1%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WAA
2966 PRINT TAB(29) A1%:"-";A2%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WAB
2967 PRINT TAB(29) A2%:"-";A2%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WBB:PRINT:PRINT
2968 PRINT TAB(4) "CONCENTRACION DE TRIADAS (MOL/LT):"
2969 PRINT TAB(33) A1%:"-";A1%:"-";A1%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WAAA
2970 PRINT TAB(33) A1%:"-";A1%:"-";A2%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WAAB
2971 PRINT TAB(33) A1%:"-";A2%:"-";A1%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WABA
2972 PRINT TAB(33) A2%:"-";A2%:"-";A2%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WBBB
2973 PRINT TAB(33) A2%:"-";A2%:"-";A1%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WBBA
2974 PRINT TAB(33) A2%:"-";A1%:"-";A2%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WEAB:PRINT
T
2975 PRINT:PRINT TAB(4) "LONGITUD PROMEDIO DE SECUENCIAS:"
2976 PRINT TAB(25) A1%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WLA
2977 PRINT TAB(25) A2%:"=",TAB(46) USING "##.#####";WLB:PRINT
2978 PRINT:PRINT TAB(4) "VELOCIDAD DE PROPAGACION (MOL/LT S):",TAB(46) USING "##.#####";W
###
2980 FOR I = 1 TO 6: PRINT : NEXT I
2990 ASUB 800
4000 REM SUBROUTINA RUNGE KUTTA
4010 REM "PASO 1"
4015 PASS=PASS+1 :IF PASS=100! THEN PASS=0
4020 GOSUB 800
4030 REM "PASO 2"
4040 FOR J = 1 TO 4
4070 SAVEY(J)=Y(J)
4080 PHI(J)=DERY(J)
4090 Y(J) = SAVEY(J)+.5*H*DERY(J)
4100 NEXT J
4110 X=X+.5*H
4120 GOSUB 800
4140 REM "PASO 3"
4150 FOR J = 1 TO 4
4160 PHI(J)=PHI(J)+2*DERY(J)
4170 Y(J) =SAVEY(J)+.5*H*DERY(J)
4180 NEXT J
4200 GOSUB 800
4210 REM "PASO 4"
4220 FOR J = 1 TO 4
4230 PHI(J)=PHI(J)+2*DERY(J)
4240 Y(J)=SAVEY(J)+H*DERY(J)
4250 NEXT J
4260 X=X+.5*H
4280 GOSUB 800
4290 REM "PASO 5"
4310 FOR J = 1 TO 4
4320 Y(J)=SAVEY(J)+(PHI(J)+DERY(J))*H/6
4330 NEXT J
4350 IF Y(1)=-CAF THEN GOTO 4380
4360 GOSUB 2000
4370 GOTO 4010
4380 GOSUB 2000
4390 GOSUB 2000
```

4308 RETURN

5000 REM SUBROUTINA DE DATOS

5010 READ A0, B0, C10, A60, S0

5020 DATA 0.8, 0.2, 1E-03, 0, 0

5030 READ F1, CONFM1, M01, M02

5040 DATA 0.7, 0.015, 100.12, 130.14

5050 READ RA, RB, V, MT

5060 DATA 0.86, 1.06, 2, 205.25

5070 READ HR1, HR2, WC, TO, TCO

5080 DATA -1.397E E04, -1.206 E04, 153, 343.15, 298.15

5090 RETURN

OK

BIBLIOGRAFIA

- (1) Abkin A.D., Dokl. Akad. Navk. SSSR, **75**, 403 (1950).
- (2) Alfrey T. y Goldfinger G., J. Chem. Phys. **12**, 205, 244. 322 (1944).
- (3) Alfrey T. y Hardy V., J. Polym. Sci. **3**, 500 (1948).
- (4) Alfrey T. y Price C.C., J. Polym. Sci. **2**, 101 (1947).
- (5) Allen P.E.M. y Patrick C.R., Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions, Wiley, N.Y., pp. 131 et seq. (1974).
- (6) Atherton J. y North A., Trans. Faraday Soc. **58**, 2049 (1962).
- (7) Atkinson W.H., Bamford C.H. y Eastmond G.C., Trans. Farad. Soc. **66**, 1446 (1970).
- (8) Bamford C.H. y Basahel S.N., J. Chem. Soc. Farad. Trans. **174**, 1020 (1978).
- (9) Bamford C.H. y Basahel S.N., Polymer **19**, 943, 1237 (1978).
- (10) Bamford C.H., Barb W.G., Jenkins A.D. y Onyon P.F., The Kinetics of Vinyl Radical Polymerizations, Butterworths, London (1958).
- (11) Bamford C.H. y Jenkins A.D., J. Polym. Sci. **53**, 149 (1961).
- (12) Bamford C.H. y Jenkins A.D., Trans. Farad. Soc. **59**, 530 (1963).
- (13) Bamford C.H., Jenkins A.D. y Johnston R., Trans. Farad. Soc. **55**, 418 (1959).
- (14) Bartlett P.D. y Nozaki K., J. Am. Chem. Soc. **68**, 1495 (1946).
- (15) Benson S.W. y North A.M., J. Am. Chem. Soc. **81**, 1339 (1959).
- (16) Bevinston J.C., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11**, 89 (1987).
- (17) Bevington J.C., Ebdon J.R. y Huckberby T.W., Eur. Polym. J. **21**, 685 (1985).
- (18) Bevington J.C., Suggate J.R. y Weale K.E., Polymer **18**, 749 (1977).
- (19) Bontà G., Gallo B.M. y Russo S., J. Chem. Soc. Farad. Trans. **171**, 1727 (1975).
- (20) Bontà G., Gallo B.M. y Russo S., Polymer **16**, 429 (1975).
- (21) Bontà G., Gallo B.M., Russo S. y Uliana C., Polymer **17**, 217 (1975).
- (22) Breitenbach J.W. y Schneider H., Ber. **76B**, 1088 (1943).
- (23) Cais R.E., Farmer R.G., Hill D.J. y O'Donnell J.H., Macromolecules **12**, 835 (1979).
- (24) Choudhary M.S. y Varma I.K., Angew. Makromol. Chem. **87**, 75 (1980).
- (25) Choudhary M.S. y Varma I.K., Europ. Polym. J. **15(10)**, 957 (1979).
- (26) Choudhary M.S. y Varma I.K., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **23(7)**, 1917 (1985).
- (27) Deb P.C., Europ. Polym. J. **11**, 31 (1975).
- (28) Farina M., Makromol. Chem., Macromol. Symp **10/11**, 255 (1987).

- (29) Flory P.J., J. Am. Chem. Soc. **59**, 241 (1937).
- (30) Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, p. 334 (1953).
- (31) Foldes-Berezsnich T., Szestay M., Boros Gyevi E. y Tudos F., J. Macromol. Sci. Chem. **A16**, 977 (1981).
- (32) Gallo B.M. y Russo S., J. Macromol. Sci. Chem. **AB**, 521 (1974).
- (33) Ham G., J. Polym. Sci. **45**, 169 (1960).
- (34) Harwood H.J., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11**, 331 (1987).
- (35) Harwood H.J., Kodaira Y. y Neumann D.L., Computers in Polymer Sci., Ed. by J.S. Mattson, H.B. Mark Jr. and H.C. Mac Donald Jr., M. Kekker Inc., N.Y., Chap. 2 (1977).
- (36) Hautus F.L.M., Linsen H.N. y German A.L., J. Polym. Sci. Polym. Chem. **22**, 3487, 3661 (1984).
- (37) Hill D.J. y O'Donnell J.H., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11**, 375 (1987).
- (38) Jenkins A.D., Advances in Free Radical Chemistry 2, ed. G.H. Williams, p. 139 (1967).
- (39) Jenkins A.D., Europ. Polym. J. **1**, 177 (1965).
- (40) Jenkins A.D., Pure and Appl. Chem. **30**, 167 (1972).
- (41) Kabanov V., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11**, 1200 (1987).
- (42) Kaszas G., Foldes-Berezsnich T. y Tudos F., Eur. Polym. J. **20**, 395 (1984).
- (43) Kelen T., Tudos F., J. Macromol. Sci. Chem. **A9**, 1 (1975).
- (44) Kell R.W. y Krebs E., J. Am. Chem. Soc. **64**, 1103 (1942).
- (45) Kelsall D.G. y Martland G.C., Polymer Reaction Engineering: Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties, K.H. Reichert and Geiseler Eds., Hanser Munich (1983).
- (46) Kirchner K., Makromol. Chem. **128**, 150 (1969).
- (47) Kuchanov W.J. y Bort D.N., Polym. Sci. USSR. **15**, 2712 (1974).
- (48) Lissi E.A., J. Macromol. Sci. Chem. **A15**, 447 (1981).
- (49) Madruga E.L., San Román J. y Guzmán J., J. Macromol. Sci. Chem. **A13**, 1089 (1979).
- (50) Madruga E.L., San Román J. y del Puerto M.A., J. Macromol. Sci. Chem. **A13**, 5 (1979).
- (51) Mahabadi H.K., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11**, 1327 (1987).
- (52) Mahabadi H.J. y O'Driscoll K.F., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **15**, 283 (1977).
- (53) Mahabadi H.J. y O'Driscoll K.F., Macromolecules **10**, 55 (1977).
- (54) Mayo F.R., J. Am. Chem. Soc. **65**, 2324 (1943).
- (55) Mayo F.R., J. Am. Chem. Soc. **90**, 1279 (1968).
- (56) Mayo F.R. y Lewis F.M., J. Am. Chem. Soc. **66**, 1594 (1944).
- (57) Melville H.W., Noble B. y Watson W.F., J. Polym. Sci. **2**, 229 (1947).

- (58) Merz E.T., Alfrey T y Goldfinger G., J. Polym. Sci. **1**, 75 (1946).
- (59) Moad G., Rizzardo E., Solomon D.H., Johns S.R. y Willing R.I., Makromol. Chem. Rap. Commun. **5**, 793 (1984).
- (60) Moad G., Solomon D.H., Johns S.R., Willing R.I., Macromolecules **17**, 1094 (1984).
- (61) Nencioni M. y Russo S., J. Macromol. Sci. Chem. **A17**, 1255 (1982).
- (62) North W. y Potliethwaite D., Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization, ed. K.O. Driscoll y Marcel Kelker, Inc. N.Y., (1985).
- (63) O'Driscoll K.F., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11**, 2239 (1987).
- (64) O'Driscoll K.F., Kale L.T., Garcia-Rubio L.M. y Reilly P.M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **22**, 2777 (1984).
- (65) Olaj O.F., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11**, 1005 (1987).
- (66) Price C.C. y Kell B.W., J. Am. Chem. Soc. **63**, 2798 (1941).
- (67) Prochka O. y Kratochvil P., J. Polym. Sci. Chem. Ed. **21**, 3269 (1983).
- (68) Ray W.H., J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. **CB**, 1 (1972).
- (69) Russo S. y Munari S., J. Macromol. Sci. Chem **A2**, 1321 (1968).
- (70) Seiner J.A. y Litt M., Macromolecules **4**, 308 (1971).
- (71) Sierra Jorge, Estudio crítico de la reacción de obtención del copolímero Metacrilato de Metilo - 2-Hidroxietil Metacrilato, Tesis de Licenciatura, U.N.A.M., (1990).
- (72) Simon E. Ann. **31**, 265 (1839).
- (73) Smith W.V., J. Am. Chem. Soc. **68**, 2069 (1947).
- (74) Smith W.V., May J.A. y Kim C.W., J. Polym. Sci. **A2(4)**, 365 (1966).
- (75) Staudinger H., Ber **52**, 1073 (1920).
- (76) Taylor H.S. y Jones W.H., J. Am. Chem. Soc. **52**, 1111 (1930).
- (77) Tirrell K., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11**, 567 (1987).
- (78) Tompa H., Comprehensive Chemical Kinetics, C.K. Bamford y C.F.H. Tipote eds., American Elsevier, N.Y., Vol. 14A, Chap. 7 (1976).
- (79) Todos F., Kelen T. y Foldes-Berezsnich T., J. Polym. Sci. Symp. **50**, 109 (1975).
- (80) Tung L.H., J. Polym. Sci. Chem. Ed. **12**, 3209 (1981).
- (81) Varma Indra K. y Pathaik S., Europ. Polym. J. **12(4)**, 259 (1976).
- (82) Varma Indra K. y Pathaik S., J. Polym. Sci. Polym. Chem. **17(10)**, 3279 (1979).