

15  
2ej.



Universidad Nacional Autónoma de  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

**PROCESOS DE POLIMERIZACION EN SOLUCION  
Y EN SUSPENSION.**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A:  
**GREGORIO MONTOYA GOMEZ**

DIRECTOR DE TESIS  
Q. JAIME MONDRAGON AGUILAR



Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx.

1992.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## I N D I C E

PROLOGO.	
CAPITULO I. QUIMICA DE LA POLIMERIZACION	1
CAPITULO II. POLIMERIZACION EN SOLUCION Y EN SUSPENSION	33
CAPITULO III. POLIMERIZACION EN SOLUCION	38
CAPITULO IV. POLIMERIZACION EN SUSPENSION	93
CONCLUSIONES	135
SIMBOLOGIA	138
BIBLIOGRAFIA	142

## PROLOGO

El proceso por medio del cual se unen muchas moléculas pequeñas (monómeros) para formar otras muy grandes (polímeros) recibe el nombre de polimerización.

Básicamente existen cuatro procesos de polimerización: en masa, en solución, en emulsión y en suspensión.

En este trabajo se consideran los procesos en solución y en suspensión.

En la actualidad los polímeros son un tipo de compuestos que se utilizan en todos los sectores de la industria. Entre los productos que involucran polímeros se encuentran los plásticos, resinas, fibras sintéticas, etc.

Muchos de los productos, utensilios, dispositivos, etc. que se emplean en la vida diaria son polímeros moldeados y acondicionados para satisfacer ciertas necesidades.

El objetivo principal de la presente tesis es ofrecer un panorama general de los procesos en solución y suspensión y de temas de importancia relacionados directamente con dichos procesos.

La información contenida en esta tesis se obtuvo básicamente de artículos de revistas científicas con una antigüedad no mayor de diez años a la fecha. Lo anterior es con el fin de dar una visión lo más actualizada posible. Los temas que se trataron así como la amplitud de los mismos estuvieron restringidos entre otras cosas por el número de artículos que se pudieron obtener.

Con la ayuda del *Chemical Abstracts* (C.A), del Catálogo de CONACyT y de algunos bibliotecarios, se localizaron los artículos de interés así como los sitios en donde se encontraban.

Una vez obtenidas fotocopias de los artículos en cuestión y de acuerdo con el asesor, se efectuó una selección de aquellos que cumplieran fielmente con los propósitos de esta tesis.

En la bibliografía están anotadas las revistas y textos que se utilizaron en este trabajo y el lector interesado puede profundizar en ellas sobre algún tema en especial.

## I. QUIMICA DE LA POLIMERIZACION

Los dos métodos principales para la obtención de polímeros son la polimerización por adición hoy llamada polimerización en cadena, en cadena creciente, o reacción de polimerización en cadena y la polimerización por condensación, hoy llamada polimerización en paso creciente o polimerización por reacción en pasos.

Las propiedades químicas de los polímeros son similares a las de sus moléculas pequeñas análogas. Un grupo funcional unido a una cadena polímera, reacciona generalmente en la misma forma que si estuviera presente en un monómero. Por ejemplo, un grupo ácido puede ser esterificado, un anillo aromático puede sulfonarse y un hidrógeno alílico puede ser abstraído vía radicales libres.

No obstante, la rapidez con la que reaccionan los grupos funcionales unidos a las cadenas polímeras puede ser muy diferente. Por ejemplo, debido a efectos estéricos y a la hidrofobisidad de sus entornos, el grupo éster en el polimetacrilato de metilo es considerablemente menos susceptible a la hidrólisis.

Debido a las propiedades mecánicas peculiares de los polímeros, algunos son sometidos a fuertes deformaciones sin que se rompan, otros son duros y fuertes, otros suaves y flexibles y otros pueden soportar impactos considerables sin romperse. El comportamiento inusual de un polímero se debe a la gran cantidad de interacciones entre sus cadenas. Estas interacciones consisten de varios tipos de enlaces intermoleculares y de arreglos físicos. La magnitud de dichas interacciones depende de la naturaleza de las fuerzas, del peso molecular, de la manera en la que son compactadas las cadenas y de la flexibilidad que tenga la cadena polimera.

Las fuerzas de enlace secundarias presentes en los polímeros son idénticas a las que se presentan en las moléculas pequeñas. Sin embargo, en los polímeros todos los tipos de fuerzas electrostáticas pueden estar presentes y actuar en diferentes partes de la misma molécula. La fuerza de estos enlaces aumenta con el aumento de la polaridad y decrece bruscamente con el incremento de la distancia.

A pesar de que los valores de las energías individuales no son altos, el efecto acumulativo de miles de estos enlaces a lo largo de la cadena del polímero resulta en grandes campos electrostáticos de atracción. Dichos enlaces se producen debido a dipolos de vida extremadamente corta que surgen como consecuencia del movimiento de electrones en las moléculas.

No debería sorprender que muchos polímeros comerciales contengan grupos funcionales polares que proporcionan fuertes interacciones dipolo-dipolo entre cadenas (figura 1).

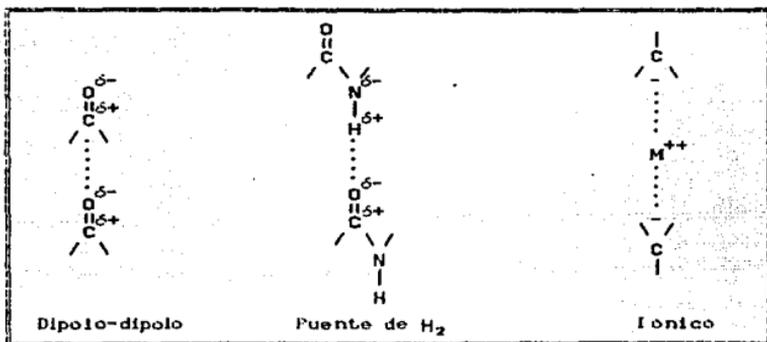


Figura 1. Enlaces Intermoleculares Típicos de Polímeros.

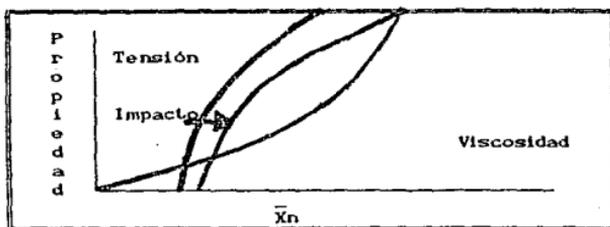
Entre los substituyentes comunes tenemos los grupos ester, nitro, ciano y halogeno. Puesto que las interacciones dipolo-dipolo dependen del alineamiento de estos, las interacciones entre las moléculas polares poliméricas pueden incrementarse considerablemente, orientando en forma apropiada las cadenas.

Los polímeros que contienen puente de hidrogeno entre las cadenas poseen propiedades mecánicas superiores a las de sistemas polares análogos. Una clase de polímeros relativamente nueva llamados ionómeros, tiene interacciones iónicas entre las cadenas (figura 1). Estas poliolefinas contienen grupos carboxilato asociados con cationes metálicos libres de los grupos I y II. Debido a que la cantidad de energía de los enlaces iónicos es del orden de 100 kcal/mol, la cantidad de interacciones entre las cadenas es grande; esto resulta en una gran resistencia al impacto.

El número de polimerización promedio  $\bar{X}_n$  se define como el número promedio de unidades repetidas en las cadenas poliméricas. Estrechamente asociado con  $\bar{X}_n$  se encuentra el número de peso molecular promedio  $\bar{M}_n$ . Ambos parámetros son dependientes de la distribución de peso molecular de la muestra, esto es, del peso molecular de cada una de las especies presentes.

Si la intensidad de fuerzas electrostáticas por unidad de longitud para un conjunto de moléculas es la misma, entonces la cantidad total de fuerza atractiva se incrementa en proporción al incremento del peso molecular. El incremento en interacción produce primero cambios en el estado físico.

A un peso molecular de aproximadamente 1,000, las moléculas empiezan a descomponerse antes de hervir. Esto significa que la fuerza de enlace total entre las moléculas no polares llega a ser más fuerte que sus enlaces covalentes intramoleculares, hasta que se alcanza un valor crítico de  $\bar{X}_n$  (esquema 1).



Esquema 1. Plano de Propiedades Selectas Contra  $\bar{X}_n$ .

En este punto, la molécula comienza a desarrollar propiedades mecánicas tales como resistencia a la tensión, elongación, al rompimiento y resistencia al impacto. Para polímeros que contienen puente de hidrógeno, como las poliamidas,

el valor de este  $\bar{X}_n$  crítica puede ser tan baja como 40.

No obstante, los polihidrocarburos pueden alcanzar valores mayores de 100 antes de que el proceso comience. Arriba de este valor de  $\bar{X}_n$  las propiedades mecánicas se incrementan rápidamente con el aumento de peso molecular, hasta que se alcanza un segundo valor crítico de  $\bar{X}_n$ . Los posteriores incrementos en el peso molecular producen cambios muy pequeños en una propiedad particular.

El valor de este  $\bar{X}_n$  crítica depende del tipo de enlace intermolecular presente. Otra propiedad que se incrementa con el aumento de peso molecular es la viscosidad (esquema 1).

La velocidad a la cual la viscosidad aumenta es baja, hasta que se alcanza un peso molecular crítico (esquema 1). Después de este punto, la viscosidad se incrementa rápidamente. Este comportamiento se debe al hecho de que los polímeros de bajo peso molecular tienen libertad para fluir como moléculas simples. A medida que la longitud de la cadena se incrementa, las cadenas empiezan a entrecruzarse y ocurre un *flujo red*. Conforme las moléculas llegan a ser más grandes ( $\bar{M}_n \approx 10^7$ ) el flujo red, y por consiguiente la resistencia al flujo, aumentan rápidamente al grado de que no se puede trabajar el polímero mecánicamente.

En la práctica, el límite superior para el peso molecular del polímero es usualmente fijado por los requerimientos de flujo de la operación de proceso empleada.

Se debe enfatizar que no todas las propiedades físicas son dependientes del peso molecular o de la magnitud de las interacciones moleculares. Por ejemplo, el índice de refracción de

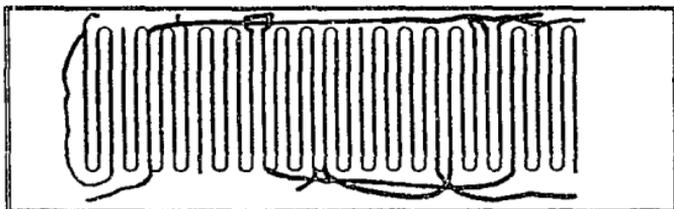
un polímero, su color, dureza, densidad y propiedades eléctricas son independientes del peso molecular.

Las cadenas lineales de polímeros se compactan en forma desordenada (amorfa) y en forma ordenada (cristalina). A pesar de que estos dos tipos de empaque son análogos a las formas amorfa y cristalina de moléculas pequeñas, la microestructura de los polímeros es más compleja. Los polímeros con frecuencia contienen ambas regiones, cristalina y amorfa. De hecho los polímeros pueden dividirse en dos clases: aquellos que son completamente amorfos bajo cualquier condición y aquellos que son semicristalinos.

Se considera generalmente que los polímeros totalmente amorfos tales como el poliestireno y el polimetacrilato de metilo, existen como cadenas entrecruzadas y enrolladas al azar. Solamente parte de algunas cadenas pueden moverse en cualquier tiempo. La intensidad del movimiento de estos segmentos del polímero es dependiente de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), los segmentos del polímero no tienen suficiente energía para moverse pasando de uno a otro segmento. En este punto el movimiento de los segmentos termina y el material pasa de sólido gomoso a un estado parecido al vidrio brillante. Un polímero arriba de su  $T_g$  puede resistir considerable impacto, pero el mismo polímero abajo de su  $T_g$  puede romperse al golpearlo.

En los sistemas cristalinos, el orden cristalino existe en los dominios llamados *cristalitos* o *laminillas*, las cuales están rodeadas por una matriz amorfa. Las cristalitas no tienen la forma regular de la mayoría de los cristales orgánicos. Ellas son mucho más pequeñas en tamaño, típicamente  $100\text{Å} \times 100\text{Å} \times 200\text{Å}$ , y

contienen muchas imperfecciones. No obstante que las moléculas individuales del polímero tienen varios angstroms de longitud, las cadenas están alineadas normalmente a las superficies cristalinas (esquema 2).



Esquema 2. Representación Esquemática Bidimensional del Modelo de Laminilla.

Esto significa que una molécula puede permanecer en el orden cristalino hasta  $\approx 100\text{\AA}$  antes de que alcance la superficie del cristal. Entonces se pliega a sí misma y vuelve a entrar al cristal en otro punto. Algunas cadenas no regresan al cristal pero entran a la región amorfa de los alrededores, donde pueden llegar a formar parte de otra cristallita. Estas pequeñas cristallitas tienden a agregarse en regiones tridimensionales más grandes, llamadas *esferulitas*.<sup>1-6</sup>

Puesto que normalmente no existen límites bien definidos entre las regiones cristalinas y las partes amorfas del sistema, es en ocasiones útil considerarlas como sistemas de una sola fase con grados de orden variable. La regularidad y empaque cerrado de las moléculas en una cristallita maximiza las fuerzas electrostáticas que operan entre las cadenas.

Asociado con las regiones cristalinas está el otro parámetro térmico importante, el punto de fusión cristalino ( $T_m$ ).

Esto es, que algo de un erróneamente llamado polímero tiende a fundir sobre un intervalo de 2 a 10°C. Ello se debe principalmente al hecho de que, en efecto, cada muestra contiene más de un tipo de cristal.

De lo dicho acerca de  $T_g$  no es sorprendente que la mayoría de los polímeros semicristalinos muestren sus propiedades más útiles arriba de su  $T_g$  y abajo de su  $T_m$ . Se han efectuado estudios específicos sobre algunos polímeros líquidos cristalinos.<sup>1,7,8</sup>

Dentro de la naturaleza de la compactación de la cadena, también se consideran los siguientes aspectos:

1) Conformación del Polímero. Para que un polímero cristalice, debe ser capaz de asumir una conformación regular. Los polímeros amorfos tienden a existir en conformaciones completamente al azar.

2) Configuración del Polímero. Para que una cadena de polímero sustituido cristalice, debe tener una configuración regular. Los dos tipos que existen son la regularidad recurrente y la estereoregularidad.

La regularidad recurrente se refiere a la regularidad con la cual la repetición de unidades ocurren a lo largo de la cadena. Sin embargo, la presencia de un alto grado de regularidad no garantiza la cristalizabilidad.

La regularidad espacial, la estereoregularidad, es también muy importante y los polímeros vinílicos monosustituídos pueden existir en tres configuraciones espaciales (figura 2).

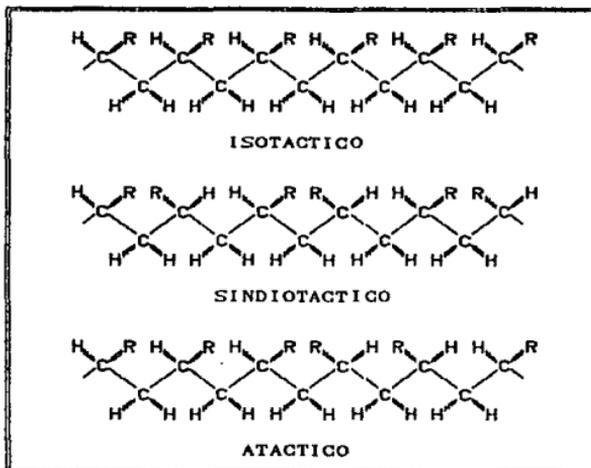


Figura 2. Configuraciones Estereoquímicas de Polímeros Vinílicos Monosustituidos.

3) **Tamaño del Sustituyente Unido.** Mientras el sustituyente sea corto y voluminoso tal como un grupo metilo o fenilo y esté unido en forma estereoregular a la cadena del polímero, ello no impedirá el desarrollo de la cristalinidad en el polímero. En efecto, pueden aumentar las interacciones intermoleculares en la cristalita por endurecimiento de la cadena. Conforme la longitud de los sustituyentes aumenta, la distancia entre las regiones cristalinas aumenta. Esto resulta en interacciones electrostáticas considerablemente menores entre las cadenas.

Eventualmente las cadenas mayores no serán capaces de cristalizar. Si los sustituyentes grandes tienen estructuras regulares pueden cristalizar formando una estructura parecida a un

peine.

4) Flexibilidad de la Cadena. Las cadenas lineales de un polímero que satisfacen los requerimientos de conformación y configuración tienden a cristalizar considerablemente más rápida y fácilmente que los polímeros con cadenas rígidas. El término flexibilidad tal y como se usa aquí, se refiere a la facilidad con la cual los segmentos de cadena pueden tener movimientos vibratorios y rotatorios para asumir diferentes conformaciones. La flexibilidad de la cadena es controlada por la estructura química de la cadena polimérica y por el tipo y forma de los sustituyentes unidos.<sup>1</sup>

En la polimerización por pasos, normalmente se emplean dos monómeros bifuncionales que son capaces de llevar a cabo reacciones orgánicas típicas. En este caso el crecimiento de la cadena se inicia por la reacción de uno de los grupos funcionales con el grupo funcional de otra molécula. Este proceso se repite en toda la mezcla polimérica hasta que todos los monómeros se convierten en especies de bajo peso molecular tales como dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. Estas moléculas, llamadas oligómeros, pueden entonces reaccionar una con otra por medio de los grupos funcionales libres. Obteniéndose de esta manera cadenas de polímeros con pesos moleculares moderados.

Generalmente no se alcanzan los altos pesos moleculares comunes a las polimerizaciones por reacción en cadena. Esto se debe al hecho de que a medida que se incrementa el peso molecular, la concentración de los grupos funcionales libres decrece dramáticamente. Además, los grupos se unen a los extremos de las

cadenas y en consecuencia ya no son capaces de moverse libremente por el medio viscoso de la reacción.

Algunas características generales de este tipo de reacción son las siguientes:

1) La cadena de polímero se forma lentamente requiriendo en ocasiones desde varias horas hasta varios días.

2) Todos los monómeros son rápidamente convertidos a oligómeros, por lo tanto, la concentración de cadenas crecientes es alta.

3) Puesto que la mayoría de las reacciones químicas empleadas tienen energías de activación relativamente altas, la mezcla de polimerización es usualmente calentada hasta altas temperaturas.

4) Las polimerizaciones por reacción en pasos, normalmente producen polímeros con pesos moleculares moderados (<<10,000).

5) No ocurren enlaces transversales o ramificaciones, a menos que se utilice un monómero con tres o más grupos funcionales.<sup>1,9</sup>

En la polimerización por reacción en cadena, los monómeros empleados contienen un doble enlace carbono-carbono que puede participar en una reacción en cadena. El mecanismo de la polimerización consiste de tres etapas diferentes.

En la etapa de iniciación, una o varias moléculas son térmicamente descompuestas o sometidas a reacción química para generar especies activas, que pueden ser un radical libre, un catión, un anión, o un compuesto de coordinación.<sup>1,10</sup>

La polimerización se inicia al adicionarse especies activas al doble enlace carbono-carbono del monómero. La reacción ocurre de tal manera que se genera un nuevo radical libre, catión, anión o complejo de coordinación. El monómero inicial se convierte en la primera unidad repetida en la incipiente cadena del polímero.

En el paso de propagación, la nueva especie activa generada se adiciona a otro monómero en la misma forma que en el paso de iniciación. Este proceso se repite una y otra vez hasta que ocurre el paso final del proceso, la terminación. En este paso, la cadena creciente finaliza por reacción con otra especie presente en la mezcla de polimerización o por la descomposición espontánea del sitio activo.

Bajo ciertas condiciones pueden realizarse polimerizaciones aniónicas y por coordinación sin el paso de terminación para generar los llamados polímeros vivos.

Algunas características de la polimerización por reacción en cadena son:

1) Una vez que ocurre la iniciación, la cadena del polímero se forma muy rápidamente, de  $10^{-1}$  a  $10^{-6}$  seg.

2) La concentración de especies activas es muy baja. En las polimerizaciones por radicales libres es aproximadamente de  $10^{-8}$  M. Por consiguiente, la mezcla de polimerización consiste principalmente de polímero nuevo formado y de monómero sin reaccionar.

3) Puesto que los dobles enlaces carbono-carbono, en los monómeros, son convertidos a dos enlaces simples carbono-carbono

en el polímero, se desprende energía haciendo exotérmica la polimerización y requiriendo con frecuencia un enfriamiento.

4) Las reacciones en cadena normalmente producen polímeros con altos pesos moleculares ( $10^4$ - $10^7$ ).

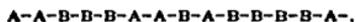
5) Pueden obtenerse polímeros que contengan cadenas secundarias (ramificaciones) unidas a la cadena principal.

6) Se pueden formar sistemas transversales en donde todas las cadenas principales están interconectadas con cadenas secundarias, en la figura 3 se muestra este tipo de polimerización.<sup>1,11,12</sup>

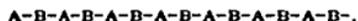
Dos o más monómeros diferentes se emplean frecuentemente en una polimerización por reacción en cadena para producir un polímero que contenga las correspondientes unidades repetidas, tal proceso es llamado copolimerización y el producto resultante se denomina copolímero.

Se han preparado cuatro tipos diferentes de estructuras de copolímeros:

1) Copolímeros al Azar. Las unidades repetidas están distribuidas al azar a lo largo de la cadena.



2) Copolímero Alternado. Las unidades repetidas se localizan en posiciones alternadas a lo largo de la cadena.

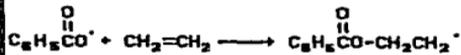
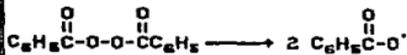


3) Copolímero en Bloque. Las unidades repetidas se encuentran en largos segmentos alternados.

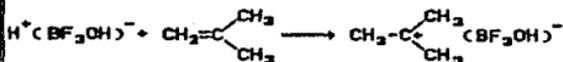
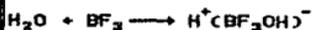


## INICIACION

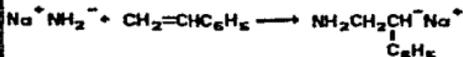
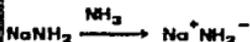
### Radicales libres



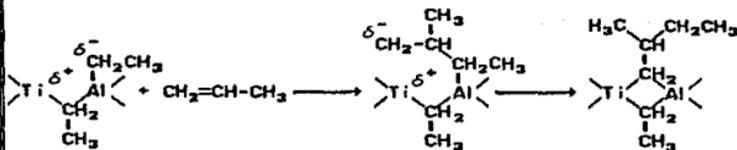
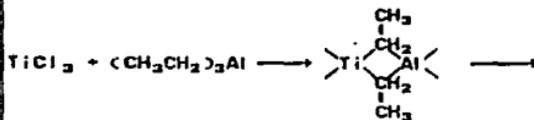
### Catiónica



### Aniónica



### Compuesto de coordinación





Compuesto de coordinación

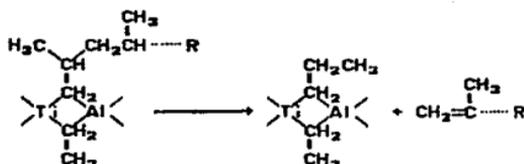
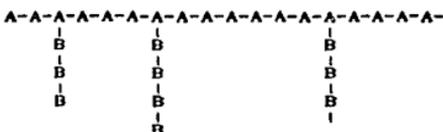


Figura 3. Polimerización por Reacción en Cadena.

4) Copolímero Injertado. Ramificaciones que contienen una unidad repetida están unidas a la cadena principal, la cual contiene otra unidad.<sup>1,10,14</sup>



La posibilidad de la polimerización de monómeros tales como las  $\alpha$ -olefinas y sus derivados y varios de los derivados vinílicos, depende de si es favorable la energía libre de tal proceso. La energía libre está bastante correlacionada con los valores de entalpía o del calor de polimerización. En la tabla 1 se proporciona la lista de valores para el  $\Delta H$  de polimerización de monómeros vinílicos.

Puede notarse que en general, la transformación de un alqueno a especies poliméricas es muy exotérmica. El valor exacto depende de la estructura detallada del monómero utilizado. Una importante correlación entre la estructura del monómero y el calor de polimerización tiene que ver con el grado de sustitución del carbono donde se produce la especie activa. Se puede notar que el valor del  $\alpha$ -metilestireno es aproximadamente la mitad que para el estireno. Esta correlación estructural se puede ver mejor en la

Tabla 2.

Monómero	$-\Delta H_p$ (kcal/mol) <sup>a</sup>
Etileno	22.7
Propileno	20.5
Isobutileno	12.3
1,3-Butadieno	17.4
Isopreno	17.8
Estireno	16.7
$\alpha$ -Metilestireno	8.4
Cloruro de Vinilo	22.9
Cloruro de Vinilideno	18.0
Tetrafluoroetileno	37.2
Acrilato de Metilo	18.8
Metacrilato de Metilo	13.5
Acetato de Vinilo	21.0

<sup>a</sup> $\Delta H_p$  : se refiere a la conversión de monómero líquido a polímero amorfo o ligeramente cristalino.

Tabla 1. Calores de Polimerización.

La conversión de un doble enlace a un enlace sencillo se acompaña de un calor de polimerización del orden de 10 a 20 Kcal/mol. Con monómeros de peso molecular cercano a 100 y calor específico de 0.5 cal/g°C significa una elevación adiabática de la temperatura de 200° a 400°C.

La eliminación de este calor limita la rapidez con que la reacción puede llevarse a cabo debido a que la mayoría de los monómeros y polímeros son pobres conductores de calor. Las temperaturas altas de reacción producen a menudo polímeros de peso molecular bajo. Debido a esto, una temperatura variable amplía la distribución de pesos moleculares. Una elevación en la temperatura aumenta la rapidez de la reacción y la rapidez de generación de calor.

Los monómeros altamente sustituidos tienen una mayor repulsión por efecto estérico en el polímero, lo que se refleja en calores más bajos de polimerización (comparar estireno y  $\alpha$ -metilestireno en la tabla 1).<sup>16</sup>

Monómero	Calor de Polimerización (kcal/mol, $\Delta H$ )	Temperatura máxima ( $T_c$ °C) (Polimerización en masa)
Estireno	16	235
$\alpha$ -Metilestireno	7	61
Acrilato de Metilo	20	
Metacrilato de Metilo	13	164
Formaldehido	13	-26
Acetaldehido	0	-11
Acetona	6	
Cloruro de Vinilo	22	
Cloruro de Vinilideno	14	
Etileno	26	407
Propileno	21	300
Isobutileno	17	50

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S + R \ln [M]}$$

$\Delta S$  = Diferencia de entropía  
 $R$  = cte. universal de los gases  
 $[M]$  = Concentración del monómero

$$\text{-----} R_n + M \xrightleftharpoons[k_d]{k_p} (R_n + 1)$$

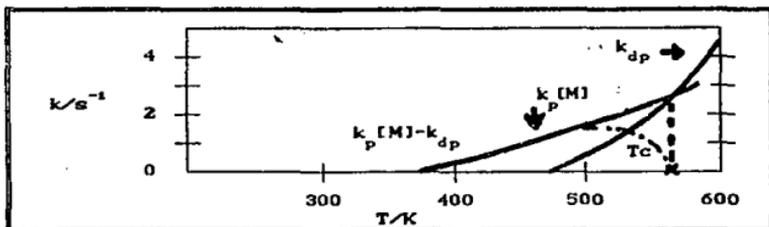
A la temperatura  $T_c$  la propagación y la despropagación son igualmente probables.

Tabla 2. Calores y Temperaturas Máximas de Polimerización.

Otro término en conexión con la termodinámica de polimerización es la llamada temperatura máxima de polimerización, esta puede ser definida por la ecuación de la tabla 2 o por la idea de que a la temperatura máxima de polimerización, la velocidad de propagación será esencialmente equivalente a la velocidad de despropagación. Esto se ilustra gráficamente en el esquema 3.

El fenómeno de temperatura máxima de polimerización no es muy significativo para monómeros parecidos al etileno, propileno o incluso al estireno en donde la temperatura máxima de polimerización está alojada de las temperaturas normales de polimerización, no obstante este fenómeno llega a tener bastante

importancia para monómeros tales como el metacrilato de metilo y es extremadamente importante para sistemas tales como el  $\alpha$ -metilestireno o acetaldehido. El metacrilato de metilo puede facilmente llegar a polimerizar hasta un 100% de conversión. Sin embargo, el concepto de temperatura máxima de polimerización también tiene relación con la degradación de polimeros.



Esquema 3. Dependencia de  $k_p [M]$  y  $k_{dp}$  con la Temperatura

Si el polimetacrilato de metilo es expuesto a radicales libres a altas temperaturas, fácilmente se puede abrir la cadena del polimero y regenerar en forma aproximadamente cuantitativa las especies monoméricas.

El monómero  $\alpha$ -metilestireno ha sido exactamente estudiado y es bien conocido que es muy difícil de polimerizar a altas temperaturas y que más bien deben usarse bajas temperaturas.

Es posible utilizar un mecanismo aniónico a  $-78^\circ\text{C}$  y polimerizar completamente el  $\alpha$ -metilestireno. En la tabla 3 se muestran los cálculos de H. Sawada sobre el decremento teórico en la energía de enlace para la polimerización de una variedad de sistemas con enlaces dobles y triples. Estos cálculos ilustran claramente por lo menos una razón del por qué la mayoría de las polimerizaciones por reacción en cadena involucran la

transformación de un enlace doble carbono-carbono hacia un enlace simple.<sup>9,17</sup>

	Energías de enlace kcal/mol	a		Calor de polimerización calculado (kcal/mol)
$\text{C}=\text{C}$ (82.6)	(145.9)	a	$-\text{C}-\text{C}-$	-20
$\text{C}=\text{O}$ (85.3)	(176.0)	a	$-\text{C}-\text{O}-$	-5
$\text{C}=\text{N}$ (72.8)	(147.0)	a	$-\text{C}-\text{N}-$	-1.4
$\text{C}=\text{NH}$ (147)	(212.5)	a	$-\text{C}=\text{N}-$	-7.2
$\text{C}=\text{S}$ (65)	(129)	a	$-\text{C}-\text{S}-$	-2
$\text{S}=\text{O}$ (35.5)	(104)	a	$-\text{S}-\text{O}-$	-7

Tabla 3. Cálculo del Decremento en la Energía para la Polimerización.

Mientras que la termodinámica ayuda a predecir si procederá alguna reacción de polimerización, se debe contar con los aspectos cinéticos para conocer la rapidez con la cual pueden ocurrir esas reacciones. Un esbozo de la cinética de polimerización iniciada por radicales libres se muestra en la figura 4.

La etapa de iniciación involucra la descomposición de un iniciador tal como un peróxido o un azocompuesto para producir dos radicales por mol de reactivo.

Aunque esto nunca es exactamente cierto, sin embargo, para propósitos de la investigación cinética se supondrá cierto. Las expresiones para la velocidad de iniciación incluyen la concentración del iniciador, la constante de velocidad de reacción

y un factor de 2 debido al hecho de que dos cadenas se pueden iniciar con la fragmentación de una molécula de iniciador.

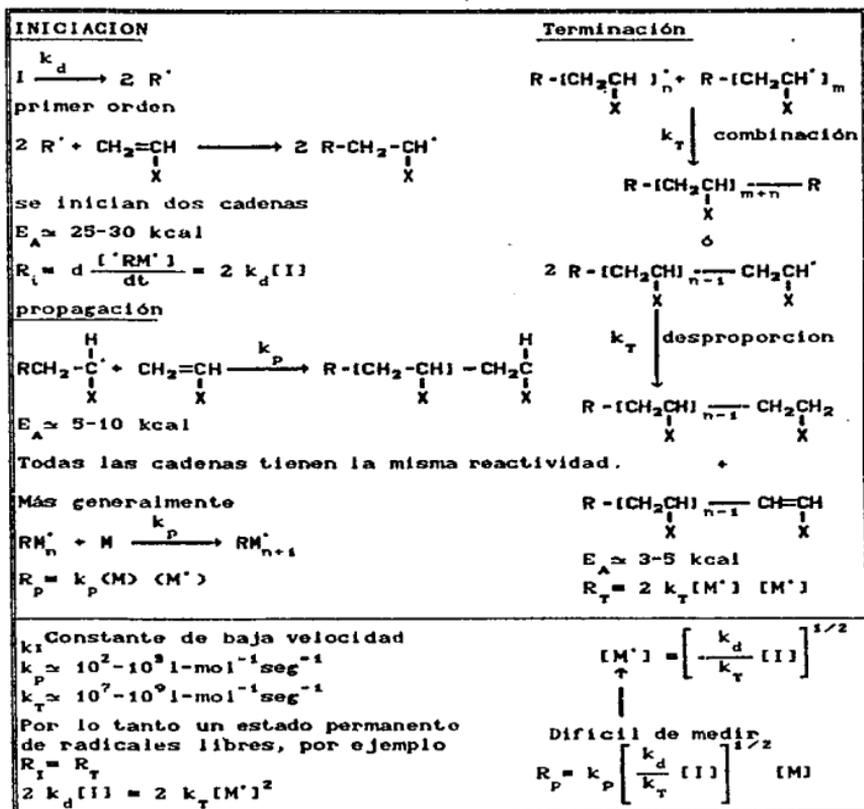


Figura 4. Cinética de la Polimerización por Radicales Libres.

En el paso de la propagación o crecimiento de la cadena se adicionan más monómeros a las especies iniciales, en donde R representa ahora una larga cadena. Una suposición importante es que todas las cadenas tienen la misma reactividad. Otra suposición razonable es que como el paso de iniciación solamente incluye la reacción de una molécula de monómero y el paso de propagación la de muchas moléculas de monómero, entonces la velocidad de la polimerización puede ser designada como  $R_p$  y puede demostrarse que es básicamente equivalente a la velocidad de propagación.

La etapa de terminación ocurre por combinación entre dos macroradicales crecientes que interactúan para generar especies inactivas. Debe señalarse que si lo anterior ocurre puede ser posible obtener una macromolécula que tenga fragmentos del iniciador en ambos extremos de la cadena.

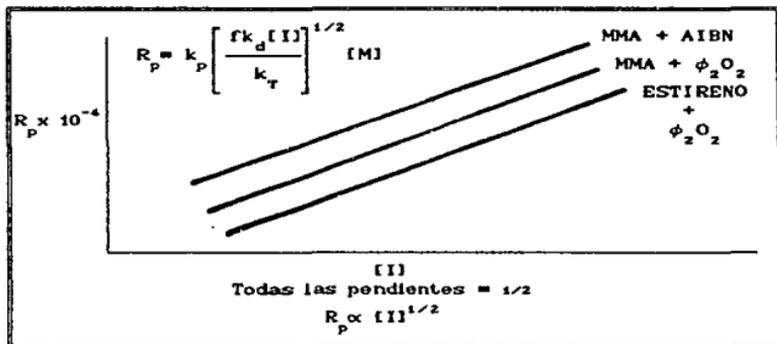
Otro modo alternativo de terminación es la desproporción. En este caso dos radicales macromoleculares se terminan uno al otro. Uno de ellos abstrae un protón para formar un grupo final saturado y al mismo tiempo la otra cadena termina como un grupo final insaturado.

Ambos procesos completos son bastante rápidos y tienen baja energía de activación, por lo tanto se puede definir la velocidad de terminación de la cadena, como el producto de las dos concentraciones de macroradicales por una constante de velocidad  $k_t$  y por un factor de 2 que es usualmente incluido. En este caso  $k_t$  incluye tanto la combinación como la desproporción.

Algunas constantes de velocidad típicas se enlistan en la figura 4 y puede verse fácilmente que la constante de velocidad de

terminación es mucho más grande que la de los otros dos pasos. Ello lleva a efectuar una suposición de estado permanente en donde se iguala la velocidad de iniciación con la velocidad de terminación. Una ventaja de hacer esto es que es posible resolver la ecuación mostrada en la figura 4 en términos de la concentración del radical.

De la sustitución de este valor dentro de la expresión de velocidad se obtiene una expresión final de velocidad la cual es muy útil. Básicamente, esta señala que la velocidad de polimerización dependerá de varias constantes y que también será proporcional a la concentración del monómero elevada a la primera potencia y a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador. Por consiguiente cuando uno duplica la concentración del iniciador se espera que la velocidad se incremente aproximadamente en un factor de 1.4. Esto ha sido confirmado por varios investigadores y en el esquema 4 se muestran las curvas de este efecto.



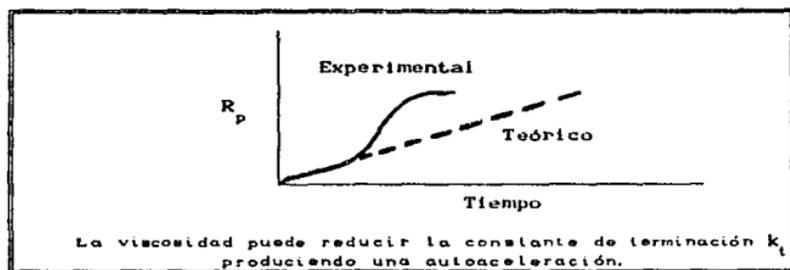
Esquema 4. Cinética de la Polimerización de Cadenas de Radicales.

Al graficar la velocidad de reacción contra la

concentración del iniciador para una variedad de monómeros e iniciadores, tales como el metacrilato de metilo (MMA) y el azoisobutironitrilo (AIBN) o estireno y peróxido de benzoilo ( $\phi_2O_2$ ), se observan pendientes iguales a  $1/2$ . La expresión de velocidad en el esquema 4 tiene un término adicional, el término  $f$ , que es la eficiencia fraccional de iniciación. En otras palabras para una eficiencia del 100% tendrá un valor de 1.0.

Ello nunca se logra, no obstante muchos investigadores han reportado valores tan altos como 0.9 en casos particulares en los que se usan iniciadores azo. Trabajos recientes tienden a indicar que este valor puede ser alto.

A medida que la reacción procede, otros efectos importantes influyen en la cinética de la reacción. Por ejemplo, en el esquema 5 se ilustra el bien conocido efecto gel o efecto de Tromsdorf.



Esquema 5. Efecto Gel o Tromsdorf para Polimerización en Masa o en Solución Concentrada.

Lo que se muestra es que después de un cierto porcentaje de conversión la polimerización puede acelerarse más rápidamente. Una interpretación de este fenómeno es que a medida que la

viscosidad aumenta se puede obtener una disminución en la constante de velocidad de terminación. Ya que la velocidad de polimerización es una función de la razón de  $k_p$  a  $k_t$ , se observa un efecto de aceleración. Recientes trabajos sobre este tema parecen indicar que este fenómeno de control de difusión ocurre mucho antes de lo que tradicionalmente se ha supuesto.<sup>17,18-20</sup>

Existe otro proceso en la cinética de polimerización que requiere ser analizado. Este es el llamado *reacción por transferencia de cadenas*. Las reacciones de transferencia de cadenas pueden ser muy importantes en una variedad de casos como se bosqueja en la figura 5.

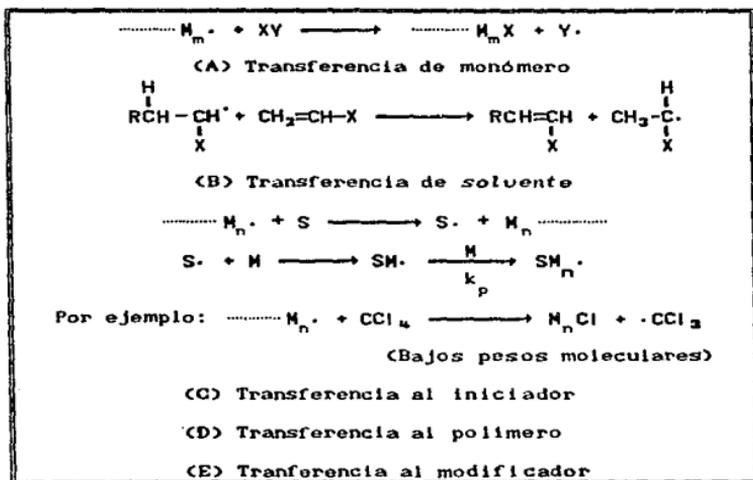


Figura 5. Transferencia de Cadena.

Aquí se representa una cadena creciente interactuando con una pequeña molécula en tal forma que una porción de la molécula puede terminar la cadena del radical activo y al mismo tiempo

producir un nuevo radical Y. Por ello este paso básicamente regula el peso molecular.

Esto no necesariamente disminuye la rapidez de la polimerización si se supone que el nuevo radical Y reacciona con más monómeros y la velocidad de polimerización puede proceder básicamente como antes. Hay varios tipos de transferencia de cadena tales como transferencia al monómero, transferencia a un solvente, a un iniciador, a un polímero o incluso a un modificador.

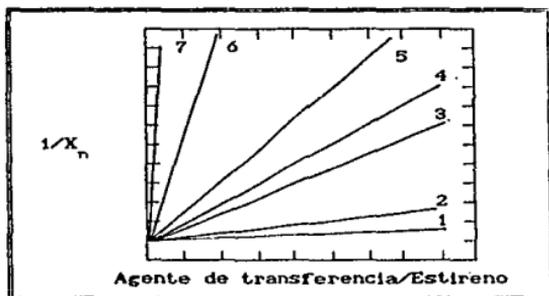
En todos los casos el peso molecular disminuye. La cantidad de la disminución depende de la reactividad de los macrorradicales crecientes con las pequeñas especies moleculares. La amplitud a la cual esto ocurre depende mucho de la estructura del agente en cuestión y puede ser aproximadamente relacionada a su reactividad con unas pequeñas especies de radicales moleculares. Algunos datos típicos se muestran en la tabla 4.

Agente	$10^4 C_w$
Benceno	0.023
n-Heptano	0.42
Sec-Butilbenceno	6.22
m-Cresol	11.0
$CCl_4$	90
$CBr_4$	22,000
n-Butilmercaptano	210,000

Tabla 4. Constantes de Transferencia de Cadena de Varios Agentes al Estireno a  $333^{\circ}K$ .

De una molécula aromática tal como el benceno no debe

esperarse que interactúe con particular eficiencia con los radicales y realmente la constante de transferencia de cadena es muy pequeña. Por otra parte, las moléculas tales como el tetracloruro de carbono o ciertos mercaptanos tienen enorme actividad con los macrorradicales y son agentes de transferencia muy eficientes. Se puede evaluar la efectividad de un agente de transferencia de cadena por el comportamiento en las polimerizaciones en varias proporciones del agente de transferencia de cadena al monómero y también al graficar el recíproco del número promedio de peso molecular o el número promedio del grado de polimerización contra esta proporción. Entonces es posible observar que tanta importancia tiene un compuesto particular como agente de transferencia de cadena, lo que se muestra en el esquema 6.



Esquema 6. Efecto de la Transferencia de Cadena a Varios Solventes Sobre el Grado de Polimerización del Poliestireno a 333°K

- (1. Benceno, 2. *n*-Heptano, 3. *S*-Butilbenceno, 4. *m*-Cresol  
5.  $\text{CCl}_4$ , 6.  $\text{CBr}_4$ , 7. *n*-Butilmercaptano)

Aquí se puede ver que el benceno no es muy efectivo y que el butilmercaptano sí lo es. Es posible definir la constante de transferencia de cadena ( $C_{tr}$ ) de la pendiente de tal gráfica.

Esta gráfica es a veces referida como una gráfica de Mayo.

Una perspectiva de la cinética de las polimerizaciones de radicales libres que toma en cuenta la transferencia de cadena se da en la figura 6.

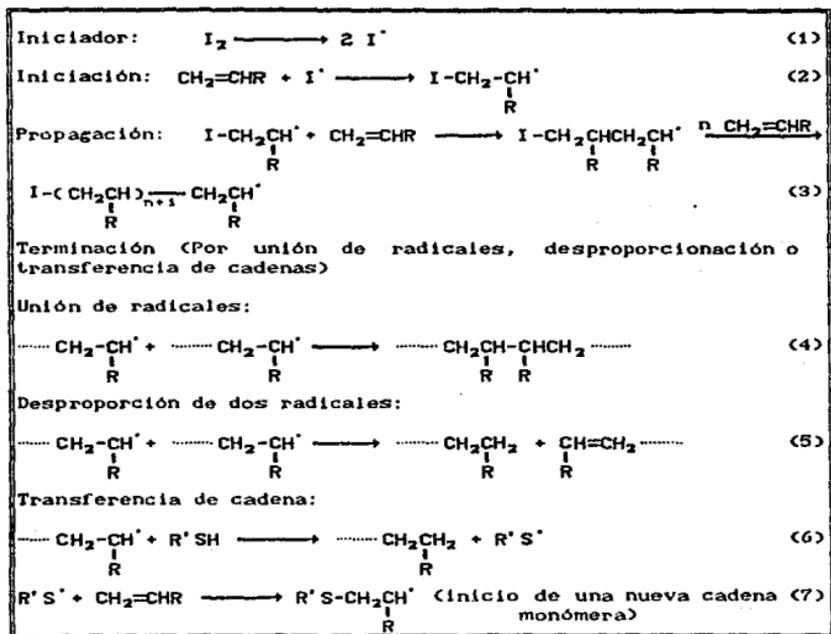


Figura 6. Perspectiva de la Cinética de Radicales Libres.

La transferencia de cadena a la cadena polimera produce un tipo particular de estructura llamada molécula ramificada. Lo anterior puede ocurrir en alguna escala durante las polimerizaciones de radicales libres. Es bien conocido que el polietileno de baja densidad (LDPE), el cual se produce bajo alta presión con radicales libres como iniciadores, contiene algunas

largas ramificaciones que se forman como resultado de la transferencia de cadena de un macroradical activo sobre una cadena polimera ya terminada. Este es un fenómeno importante que influye en la reología y procesamiento del LDPE. Otra modificación que ocurre en el LDPE se muestra en la figura 7.

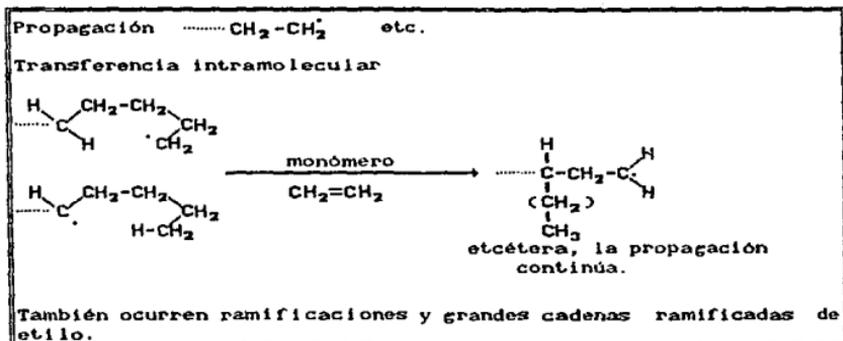


Figura 7. Formación de Pequeñas Cadenas Ramificadas en el LDPE.

Aquí es posible abstraer un hidrógeno de la cadena para producir un radical butilo, el cual puede entonces continuar la polimerización (propagación). Estos pequeños radicales son muy importantes en el acomodo del empaque de cadena en el LDPE y son responsables principalmente de la disminución del grado de cristalinidad y del punto de fusión del polietileno por aproximadamente 25°C.

Existen tipos adicionales de ramificación que pueden ocurrir. Con ayuda de técnicas espectroscópicas tales como la RMN se piensa que el tipo de cadena corta en el LDPE es, en efecto, una ramificación de butilo.

Las ecuaciones cinéticas discutidas hasta ahora se pueden

usar para predecir la así llamada cinética de la longitud de cadena de polímeros producidos por radicales libres. Considerando los parámetros cinéticos discutidos anteriormente, es posible relacionar el número de unidades monómeras consumidas con el número de centros activos producidos. De nuevo, aplicando la suposición del estado permanente, se puede relacionar la cinética de la longitud de cadena con la proporción, ya sea de la propagación a la iniciación o de la propagación a la terminación.

Al sustituir los valores dentro de los parámetros discutidos antes, es posible derivar una expresión para la cinética de la longitud de la cadena en términos de algunas constantes de velocidad, de la concentración del monómero elevada a la primera potencia y de la raíz cuadrada de la concentración del iniciador (figura 8).

Número de unidades de monómero consumidas/centro activo

$$(1) \nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \text{ (Estado permanente)}$$

$$(2) \nu = \frac{k_p [M]}{2k_t [M.]} \text{ Puesto que } R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M.]$$

$$(3) \nu = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p}; \text{ Para iniciador PZN } [M.] = \frac{fk_d [I]^{1/2}}{k_t}$$

$$(4) \nu = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}}$$

Figura 8. Cinética de la Longitud de la Cadena.

Esta importante ecuación indica que la cinética de la longitud de cadena se incrementa en función de la concentración de monómero y que realmente llega a volverse más pequeña conforme se aumenta la cantidad del iniciador. Esto es por supuesto bastante

lógico si se supone que cada molécula de iniciador puede comenzar dos cadenas. La distribución de los pesos moleculares es otra cuestión muy importante. Las distribuciones esperadas de pesos moleculares a baja conversión para los dos diferentes procesos de velocidad de terminación se muestran en la figura 9.

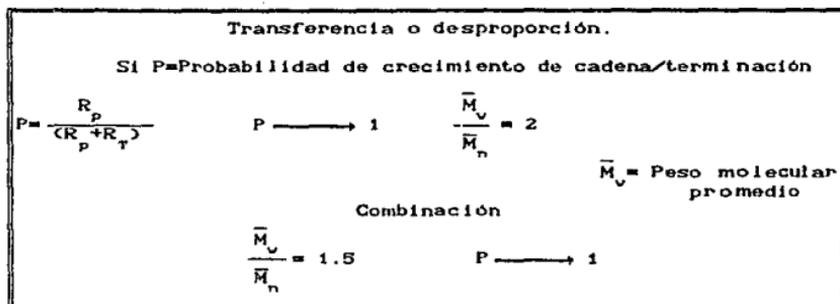


Figura 9. Distribución de Peso Molecular.

Sin embargo se debe considerar que esto básicamente es verdad solamente para conversiones relativamente bajas. En conversiones altas de la mayoría de los procesos comerciales se observan proporciones algo más alejadas de  $\bar{M}_v/\bar{M}_n \geq 2$ .

Las desviaciones de las expresiones cinéticas previamente discutidas son muy frecuentes debido a la realización de los procesos de transferencia de cadena como se indica en la figura 10.

Por lo tanto si se tiene un sistema que muestre una significativa actividad de transferencia de cadena, es muy posible que la cinética sea dominada por este hecho y que los grupos terminales sobre las macromoléculas serán al menos parcialmente derivados de la estructura del agente de transferencia de cadena.<sup>17,21-23</sup>



Caso general

$$\begin{aligned} \text{CDP)} &= \frac{\text{Rapidez de crecimiento}}{\text{Todas las constantes de velocidad que conducen hacia polimeros "inactivos"}} \\ &= \frac{R_p}{fk_d[I] + k_{TRM}[M][M'] + k_{TRS}[S][M'] + k_{TRI}[I][M]} \\ k_{TRM} &= \text{Transferencia al mon6mero} \\ k_{TRS} &= \text{Transferencia al solvente} \\ k_{TRI} &= \text{Transferencia al iniciador} \end{aligned}$$

Figura 10. Desviaciones Debidas a Transferencia de Cadena.

## II. POLIMERIZACION EN SOLUCION Y SUSPENSION

Existen esencialmente cuatro procesos de polimerización. En el primero de ellos se puede tener una reacción en masa en donde básicamente sólo el monómero y posiblemente el iniciador sean utilizados.

Alternativamente se puede usar un proceso de reacción en solución en el cual el monómero, el iniciador y un solvente estén presentes.<sup>17</sup> Los polímeros en solución se preparan en agua y en solventes orgánicos.<sup>9,24</sup> La elección del solvente está influenciada por el costo, punto de vaporización súbita (riesgo de fuego), toxicidad, disolvenencia y eficiencia de transferencia de cadena. Los límites de solubilidad de los reactivos, monómero e iniciadores determinan si un solvente particular es adecuado debido a que la homogeneidad de la fase debe mantenerse a través del proceso.<sup>9,25</sup>

En las tablas 5 y 6 se observan los solventes para algunos monómeros y las solubilidades en agua de varios iniciadores. El polímero resultante puede o no ser soluble en el solvente y existen las posibilidades de separarlo en forma de solución, por evaporación de la película delgada, por secado, por

aspersión o por extrusión.<sup>9,26</sup>

Monómero	Fabricante	Solvente	
		Orgánico	Agua
Acido acrílico	Rohm & Hass	+	+
	BASF		
	Hoechst-Celanese		
Acido metacrílico	Rohm & Hass	+	+
Metacrilato de metilo	Rohm & Hass	+	-
Acrilato de metilo	Rohm & Hass	+	+
Acrilato de etilo	Rohm & Hass	+	-
Acrilato de butilo	Rohm & Hass	+	-
Acido maleico	Monsanto	+	+
Acido itacónico	Pfizer	+	+
Acrilonitrilo	American Cyanamid	+	+
Estireno	Dow	+	-
	USX Co.		
	Hoechst-Celanese	+	+
Acetato de vinilo	Hoechst-Celanese	+	+
Eter metilvinílico	GAF	+	+
Butadieno	Exxon	+	-
$\alpha$ -Metil estireno	USX Co.	+	-
Vinilpirrolidina	GAF	+	+
Cloruro de vinilo	Dow	+	-
Cloruro de vinilideno	Dow	+	-

Tabla 5. Solventes para Iniciadores de Radicales Libres.

Iniciador	Fabricante	Solubilidad en agua	Rango de
			Temperatura °C
Persulfato de potasio	FMG	+	40-80
Peróxido de benzoilo	Lucidol	-	40-90
Hidroperóxido de cumilo	Lucidol	-	50-100
Hidroperóxido de di-ter-butilo	Lucidol	-	80-150
Peroctoato de ter-butilo	Lucidol	-	60-120
2,2'-Azobisisobutironitrilo	DuPont	-	20-100
Hidroperóxido de ter-butilo	Lucidol	+	100-200

Tabla 6. Iniciadores de Radicales Libres.

Las reacciones en masa y en solución son algunas veces referidas como procesos homogéneos. Los otros dos procesos de importancia son frecuentemente referidos como procesos heterogéneos y se conocen como reacciones en emulsión y reacciones en suspensión.

Polimerización en:	Ventajas:	Desventajas:	Polímeros:
<b>Masa.</b> - Polimerización en ausencia de solvente inerte a medio de dispersión.	Alto funcionamiento del reactor; bajos costos de separación; alta pureza del producto; no hay reacciones de transferencia hacia solventes o aditivos.	Alta viscosidad con problemas de eliminación de calor y mezcla; problemas de bombas; ensuciamiento de la pared del reactor por formación de película.	LDPE, LLDPE, PS, HIPS, PMAA, PA, Poliester.
<b>Suspensión.</b> - Polimerización de gotitas de monómero dispersas en una fase inerte con un iniciador del monómero soluble o precipitación del polímero a partir de una solución de monómero polimerizado.	Baja viscosidad de la dispersión; buena transferencia de calor; bajos costos de separación comparados con los de emulsión.	Capacidad del reactor más pequeña que para masa; solamente operación discontinua; problemas con el agua de desecho; ensuciamiento de la pared del reactor por formación de película.	Tipo espuma: PMAA, SAN, PS Tipo no espuma: PVC, PIFE, PAA, HIPS Proceso en suspensión: HDPE, PP
<b>Emulsión.</b> - Formación de pequeñas partículas de polímero via nucleación acuosa u homogénea en un sistema disperso de gotitas de monómero en una fase inerte con iniciador disuelto.	Baja viscosidad de la dispersión comparada con la de masa; buena transferencia de calor; alta velocidad de polimerización y altos pesos moleculares; aplicación directa del látex.	Altos costos de separación en caso de aislamiento del polímero; problemas con el agua de desecho; ensuciamiento del muro del reactor por formación de película; emulsificador como impureza del producto polimérico.	PVC, ABS, PAA, PMAA, SAN, PTFE SR, CA, MER
<b>Solución.</b> - Polimerización de monómeros disueltos en un solvente inerte.	Viscosidad más baja que en masa con mejor transferencia de calor y mezcla; aplicación directa de la solución; menor ensuciamiento de la pared del reactor que en masa.	Capacidad del reactor más pequeña que para masa; altos costos de separación en caso de aislamiento del polímero, a menudo solventes tóxicos e inflamables; reacciones de transferencia a el solvente y bajos pesos moleculares.	SR, PAA, PAA, PS, PVAL, BR IR, EPDM
LDPE = Polietileno de Baja Densidad Lineal LLDPE = Polietileno Baja Densidad HIPS = Poliestireno Alta Impacto PMAA = Poliacrilato de Metilo EPDM = Monómero Etileno-Propileno PIFE = Politetrafluoretileno	PVAL = Alcohol Polivinílico ABS = Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno MER = Hule Nitrilo-Butadieno SAN = Estireno-Acrilonitrilo PAA = Poliácridonitrilo PVC = Cloruro de Polivinilo	SR = Hule Estireno-Butadieno PS = Poliestireno PA = Poliamida IR = Polioisopreno PP = Polipropileno CR = Policloropreno	

#### Esquema 7. Ventajas y Desventajas de los Procesos de Polimerización.

Algunas ventajas y desventajas de los procesos de polimerización mencionados están tabulados en la figura 11.

El proceso en masa tiene la ventaja de admitir un bajo nivel de impurezas. Además es posible bajo ciertas condiciones realizar la polimerización en moldes.

Se puede imaginar sin embargo que será muy difícil, si no

imposible, controlar la temperatura de tal reacción recordando los calores de polimerización discutidos anteriormente en la termodinámica de la polimerización. Además la viscosidad llega a ser enorme rápidamente y se tiene que encontrar alguna forma de disipar el calor de polimerización. Los procesos continuos tienen la ventaja de que en una serie de reactores es posible un mejor control de la temperatura que en un proceso en masa tipo batch. No obstante, aún se tiene que separar el polímero por medio de una etapa de desvolatilización a un relativamente alto vacío.

Esto puede hacerse y se hace comercialmente pero de cualquier manera puede considerarse una desventaja. Además, una serie de reactores requiere una ingeniería de diseño adecuada de tal manera que sea posible recircular el monómero poco convertido hasta el primer reactor para polimerización adicional.

Algunos de los problemas mencionados se pueden resolver llevando a cabo el proceso de solución en un solvente inerte. Ello proporciona un mejoramiento del control térmico y disminuye la viscosidad, aunque es difícil eliminar cuantitativamente el solvente al final del proceso.

Por otra parte, el solvente puede servir como un agente de transferencia de cadena el cual limitará el peso molecular hacia los valores que se deseen.

Los procesos de suspensión utilizan un agente tal como el alcohol polivinílico u óxidos inorgánicos como el óxido de zinc para estabilizar las partículas polímeras crecientes que se forman al unirse muchas partículas. La generación de partículas produce entonces esencialmente un sistema de partículas de relativa baja

viscosidad, lo cual es deseable.

Si se convierte todo el monómero en polímero, entonces su separación se convierte en un simple proceso de filtración separando la molécula polimera final del medio acuoso. Muchos polímeros importantes se fabrican por procesos en suspensión, por ejemplo el PVC y el poliestireno.

Por la parte negativa se requiere agitar muy cuidadosamente, en especial al inicio de la reacción. Por otra parte, se debe enfrentar la posibilidad de que las partículas polímeras crecientes tenderán a juntarse en lugar de permanecer como pequeñas partículas discretas separadas. Al final de la reacción se tiene que aceptar el hecho de que el polímero contendrá una pequeña cantidad residual de agente de suspensión. No debe sorprender que los procesos en suspensión sean considerados en reacciones en medio homogéneo continuo, pero en un sentido, ellos son parecidos a una reacción en micromasa.<sup>17,27-30</sup>

### III. POLIMERIZACION EN SOLUCION

Se ha observado desde hace tiempo que los reactores continuos de polimerización tienen un comportamiento dinámico extraño. Para la polimerización en masa por radicales libres y en solución se han reportado los resultados de estudios de modelos en la literatura. Sin embargo los reactores a escala industrial frecuentemente se comportan como lo predicen dichos modelos.

A pesar de toda esta actividad sobre modelos, no ha habido escritos dentro de la literatura que den demostraciones experimentales de estados múltiples permanentes o de oscilaciones en reactores para polimerización por radicales libres en solución o en masa.<sup>31</sup>

A continuación se describen brevemente algunos experimentos que ilustran el comportamiento dinámico de los reactores de polimerización de tipo continuo. Más adelante se describen experimentos acerca de los estados múltiples en la polimerización en solución.

Los resultados obtenidos por Jaisinghani para un proceso de copolimerización en solución se extienden a la homopolimerización en solución cuyo modelo está representado por



Las regiones en el espacio paramétrico se clasifican de acuerdo a la convención usada por Uppal y colaboradores y la simbología es la siguiente:<sup>33</sup>

- Estado estable permanente
- Estado estable transitorio
- Ciclos de límite estable o
- x x Evaporación<sup>35</sup>

En la figura 11 se pueden observar las siguientes regiones:<sup>33,35</sup>

- I En esta región existe un solo estado estable permanente para todos los valores del número de Damkohler ( $Da$ ).
- II Para esta región puede haber múltiples estados estables en la parte de la curva marcada con guiones. Para los otros valores de  $Da$  sólo hay un simple estado estable. No se encuentran ciclos de límite para los parámetros que caen en esta región.
- IIIa Aquí sólo se tiene bifurcación a ciclos de límite inestables.
- IIIb Se tiene solamente un punto para bifurcación a ciclos de límite estables.
- V En el primer punto sombreado de la curva existe una bifurcación de ciclos de límite. Para las partes de la curva que se encuentran antes del primer punto sombreado y después del último punto sombreado existe solamente un estado estable permanente. Para los otros valores de  $Da$  que se encuentran entre el primero y el último punto sombreados, el estado estable es transitorio y está rodeado por un ciclo de límite estable.

Uppal y colaboradores propusieron un modelo para estudiar el carácter dinámico de los cambios del CSTR (reactor de mezcla completa) con el tiempo de residencia en el reactor. No obstante que la aproximación puede aplicarse a cualquier cinética de reacción, sus resultados numéricos se determinaron para una cinética de reacción de primer orden exotérmica e irreversible. Las ecuaciones del modelo son:

$$V \frac{dC_i}{dt} = F(C_{if} - C_i) - V k_o \exp(-E/RT) C_i \quad (4)$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = \rho C_p F(T_f - T) + V(-\Delta H)k_o \exp(-E/RT)C_i - hA(T - T_c) \quad (5)$$

donde  $C_i$  es la concentración del reactivo y  $T$  es la temperatura del reactor (ver Apéndice para simbología).

Los estados permanentes, los cuales se denotan por  $(X_{1s}, X_{2s})$ , son las soluciones independientes del tiempo de la forma adimensional de las ecuaciones 4 y 5. Por sustitución de la forma adimensional de  $Da$  y  $\beta$  dentro de la forma adimensional de las ecuaciones 4 y 5 se puede demostrar que los estados permanentes son soluciones de

$$G(X_{1s}, \tau) = Da_o \tau - \frac{X_{1s}}{1 - X_{1s}} \exp \frac{-(\tau X_{1s} + \beta_o \tau T_{2c})}{(1 + \beta_o \tau) + \frac{1}{k_o} (\tau X_{1s} + \beta_o \tau T_{2c})} = 0 \quad (6)$$

$$\text{donde } X_{2s} = \frac{\tau X_{1s} + \beta_o \tau T_{2c}}{1 + \beta_o \tau} \quad (7)$$

Para explicar el fenómeno de isolas nos referimos a la figura 12.

Las curvas tipo S corresponden a  $X_{1s}$  vs  $Da$  (Ec. 6) para varios valores fijos de  $\tau$  (y  $\beta = \beta_o \tau$ ), la ecuación 6 requiere que el estado estable tome  $Da = Da_o \tau$  proporcionado por las líneas verticales. Por consiguiente el efecto de  $\tau$  sobre  $X_{1s}$  está dado por la intersección de las curvas tipo S y las líneas verticales para  $\tau$  equivalente. Variando  $\tau$  se produce el fenómeno de la isola mostrado por las líneas punteadas. <sup>26,30</sup>

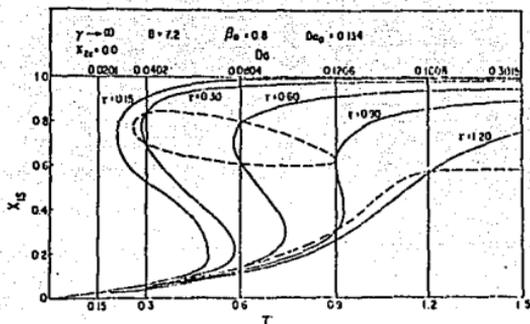


Figura 12. Ilustración de la Formación de Isola.

A continuación se describen algunos experimentos que ilustran el comportamiento de multiplicidad no isotérmico en la homopolimerización del metacrilato de metilo (MMA) y del acetato de vinilo (VA) en procesos en solución.

Estos experimentos fueron guiados por detallados modelos de homopolimerización del MMA y del VA. Además estos modelos se utilizaron, para explorar la sensibilidad de la operación del reactor a pequeños cambios en los parámetros de operación del reactor.

Las ecuaciones del modelo del reactor son esencialmente idénticas a las desarrolladas anteriormente, con la adición de un balance de energía más detallado. Debido al pequeño volumen de los reactores de laboratorio (500-1,000 ml), se considera que se deben tomar en cuenta los elementos externos al reactor (paredes,

agitador, etc.) en el modelo del comportamiento dinámico.

En el modelo, el balance de energía se utilizó para determinar la temperatura del reactor, solamente cuando el reactor opera abajo del punto de ebullición de la solución de reacción.

Los estudios sobre bifurcación hechos por Hamer y colaboradores indican que para la polimerización del metacrilato de metilo (MMA) se espera la multiplicidad en un amplio rango de condiciones de operación del reactor (figura 11), pero las oscilaciones dinámicas ocurrirán a altas conversiones (y altas viscosidades) y que probablemente surjan dificultades en la operación del reactor.

Por lo tanto, solamente realizaron experimentos de estados permanentes múltiples para la polimerización de MMA. El rango de operación experimental se indica en la figura 13.<sup>34</sup>

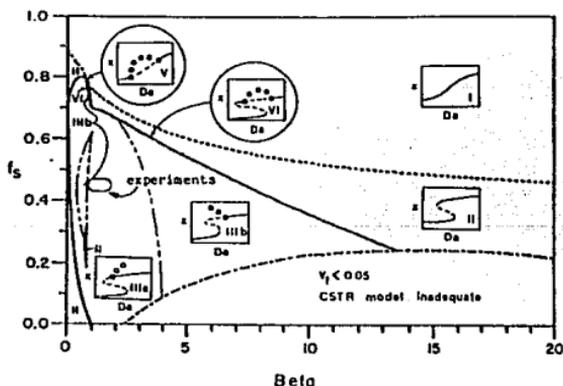


Figura 13. Comportamiento de Bifurcación para la Polimerización del MMA en un CSTR Predichos por Hamer y cols. Se Indican También los Parámetros de Estudio Experimental.

Utilizando expresiones de Lorimer, la concentración de masa del polímero ( $C_{pol}$ ) puede ser relacionada con el índice de refracción de la solución  $\eta$  por:

$$a_2 C_{pol} + \nu C_{pol} - (\eta - \eta_0) = 0 \quad (8)$$

$$\text{en donde } a_2 = \frac{(3\eta_0^2 - 2)\nu^2}{2\eta_0(\eta_0^2 + 2)} \quad (9)$$

Aquí  $\eta_0$  es el índice de refracción del solvente y del monómero, mientras que  $\nu$  es el incremento del índice de refracción específico

$$\left[ \frac{d\eta}{dC_{pol}} \right] = 0$$

Para la variación de las fracciones de volumen de polímero libre de solvente ( $\hat{\phi}_s$ ) y del monómero ( $\hat{\phi}_m$ ), los valores de  $\eta_0$  y  $\nu$  pueden ser calculados de

$$\eta_0 = 1.374 \hat{\phi}_s + 1.4129 \hat{\phi}_m \quad (10)$$

$$\nu = 0.118 \hat{\phi}_s + 0.075 \hat{\phi}_m \quad (11)$$

Donde las fracciones volumen ( $\hat{\phi}_s$ ,  $\hat{\phi}_m$ ) se determinan sobre una base de polímero libre a partir de

$$\hat{\phi}_s = \frac{Sw_s / \rho_s}{Sw_s / \rho_s + Mw_{MMA} / \rho_{MMA}} \quad (12)$$

$$\hat{\phi}_m = 1 - \hat{\phi}_s$$

Con estas expresiones se pueden construir tablas que relacionen  $X_p$ ,  $X$  con el índice de refracción medido ( $\eta$ ). Por conveniencia matemática esto se hace en orden inverso empezando con una serie de valores  $X_p$  y generando los valores correspondientes de  $\eta$  y  $X$ .

Los valores resultantes de  $X$ ,  $X_p$  y  $\eta$  se tabulan y se utiliza una fórmula de interpolación para determinar la conversión a partir de los valores del índice de refracción. Hubo limitaciones físicas asociadas con el uso del reactor vidriado

cuando la conversión de polímero se incrementó a muy altos valores.

A conversiones arriba de 40% aproximadamente, la velocidad de agitación tuvo que ser reducida para prevenir la excesiva formación de espuma de la solución del polímero. Aun con esta disminución de rapidez, la velocidad de agitación parecía adecuada para mezclar la solución. En las primeras corridas, el trazo del índice de refracción indicaba que ahí podía haber un corto-circuito de la alimentación de entrada dentro del tubo sumergido de salida.

Esto podría ser posible si la alimentación fresca permanecía cerca del tope del reactor cuando la mayor parte de la solución del polímero estuviera altamente viscosa.

Se encontró que el gel de polímero se forma lentamente sobre la pared del reactor y sobre el agitador durante el curso de la reacción. La formación de gel del polímero se aceleró a conversiones arriba de 40%. La cantidad de formación de gel se estimó durante el curso de la reacción deteniendo momentáneamente el agitador y observando el polímero formado sobre este. Al final de la polimerización, el agitador fue removido y colocado en un vaso de precipitados de vidrio lleno de agua. El volumen de gel puede ser determinado exactamente al final de la corrida y fue estimado a otros tiempos basado en la densidad del polímero formado sobre el agitador.

La presencia de un gel semisólido en el reactor reduce el volumen efectivo y esto reduce el tiempo de residencia del reactor cuando la velocidad de flujo de entrada se mantuvo constante.

Usualmente la formación de gel no fue mayor de 50 ml, lo cual fue el 10% del volumen del reactor. Sin embargo, al final de las largas corridas de polimerización (aproximadamente 8 hr.) con altas conversiones, algunas veces podrían ser de 100 a 150 ml de formación de gel.

La formación de espuma y burbujas debida a la ebullición a altas conversiones también redujo el volumen efectivo del reactor. Cuando la agitación se detuvo, se observó la formación de gel en la mayoría de las burbujas rotas.

Esta reducción de volumen se notó y se incluyó en el cálculo del volumen efectivo del reactor. El efecto de la formación de burbujas fue generalmente menor de 50 ml.

Debido a la formación de gel y de espuma no fue posible operar el reactor arriba de una conversión de aproximadamente 70% (para una fracción de volumen de solvente de 0.4).<sup>32</sup>

Los parámetros del reactor y las condiciones de aplicación se dan en el esquema 8.

Para las condiciones mostradas en la tabla, el modelo predice una muy interesante estructura de multiplicidad, como se muestra en la figura 14.

Una región de estado estable múltiple tipo S a muy grandes tiempos de residencia, existe junto con un ramal aislado (isola) a pequeños tiempos de residencia. Estos resultados son consistentes con anteriores estudios de Uppal y colaboradores, los cuales mostraron, para cinética más simple en un CSTR, que variando el número de Damköler se produce solamente multiplicidad tipo S, mientras que variando el tiempo de residencia, se pueden

1. Parámetros cinéticos (litros, moles, segundo)

$$k_d = 1.69 \times 10^{14} \exp(-30,000/RT)$$

$$k_{po} = 4.92 \times 10^5 \exp(-4353/RT)$$

$$k_{to} = 9.8 \times 10^7 \exp(-701/RT)$$

$f =$  eficiencia del iniciador

$$\frac{k_{td}}{k_{tc}} = 8.23 \quad f = 0.5 \quad k_f = 0.043 \quad k_{fs} = 0.091$$

2. Propiedades físicas (T en °C)

a. densidades (g/ml)

monómero  $\rho_{mma} = 0.9654 - 0.00109T - 9.7 \times 10^{-7}T^2$

polímero  $\rho_p = \rho_{mma} / (0.754 - 9.0 \times 10^{-7}(T-70))$

solvente  $\rho_{ea} = 0.925 - 1.239 \times 10^{-3}T$  ea = acetato de estilo

b. capacidades caloríficas (cal/g °C)

monómero  $C_{p_{mma}} = 0.490$

polímero  $C_{p_p} = 0.339 + (T-25) 9.55 \times 10^{-4}$

solvente  $C_{p_{ea}} = 0.457$

c. entalpía de reacción  $\Delta H_p(25^\circ\text{C}) = -13,800 \text{ cal/mol}$

3. Parámetros de operación del reactor

$A_c = 355 \text{ cm}^2$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ,  $h = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2\text{-seg-}^\circ\text{C}$

$c = 3.0$  (reactor a vacío con chaqueta),  $T_f = 23^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 23^\circ\text{C}$

$I_f = 0.032 \text{ mol/l}$ ,  $\phi_s = 0.45$ ,

punto de ebullición del fluido:  $82.5^\circ\text{C}$

Esquema B. Parámetros para la Polimerización del MMA.

producir isolas. Es extremadamente tedioso investigar experimentalmente el comportamiento de estado estable de un CSTR teniendo de 10 a 15 horas de tiempo de residencia promedio, de tal manera que la multiplicidad de la región tipo S no fue explorada. En lugar de ello se llevaron a cabo experimentos cercanos al lado izquierdo del punto de extinción de la isola. Estos resultados y

las predicciones del modelo correspondiente se muestran en la figura 15.

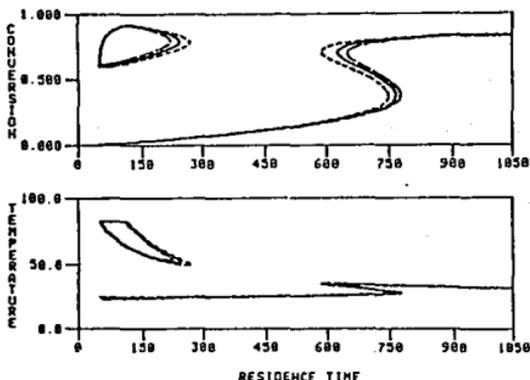


Figura 14. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del MMA a los Cambios en la Temperatura de Alimentación. Caso Base ( $T_f = 23^\circ\text{C}$ ), —;  $T_f = 21^\circ\text{C}$ , ---;  $T_f = 25^\circ\text{C}$ , - - -.

Se nota que para un tiempo de residencia promedio de 63 minutos, existen dos estados estables permanentes, lo cual indica multiplicidad.

Se ve claro que el modelo de polimerización del MMA está de acuerdo con los experimentos isotérmicos de Schmidt y Ray y con los de Schmidt, Clinch y Ray.

Por lo tanto, se puede usar el modelo con alguna confianza para predecir el efecto de cambios de los parámetros sobre el funcionamiento del reactor. Las figuras 14 a 20 muestran la influencia de variaciones relativamente pequeñas en los parámetros del reactor.

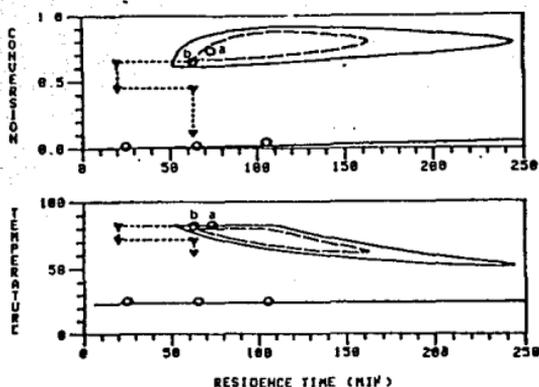


Figura 15. Una Comparación de Datos Experimentales del MMA y las Predicciones del Modelo de Estado permanente. O, Estado Estable Permanente;  $\phi$ , Transiente Inestable; —, Parámetros Nominales:  $\phi_a = 0.45$ ,  $h = 1.50 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \text{ seg}^\circ \text{C}$ ,  $I_f = 0.032 \text{ mol/l}$ ,  $T_{pe} = 82.5^\circ \text{C}$ ; ---, Parámetros Ligeramente Alterados:  $\phi_a = 0.47$ ,  $h = 1.45 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \text{ seg}^\circ \text{C}$ ,  $I_f = 0.031 \text{ mol/l}$ ,  $T_{pe} = 80.0^\circ \text{C}$ .

Debe notarse que mientras leves cambios en la temperatura de alimentación y la concentración del iniciador tienen solamente efectos menores, las pequeñas variaciones en la temperatura de enfriamiento, coeficiente de transferencia de calor del reactor, concentración de alimentación de solvente o constante de velocidad de propagación, pueden tener enormes efectos cualitativos sobre el comportamiento del reactor.

En particular la figura 19 muestra que un pequeño cambio en la concentración del solvente de alimentación puede cambiar la situación del estado estable de dos regiones de multiplicidad ( $\phi_a = 0.45$ ) hasta no multiplicidad ( $\phi_a = 0.5$ ).

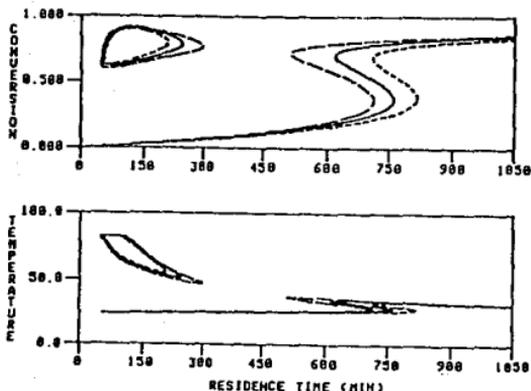


Figura 16. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del MMA a los Cambios en la Concentración del Iniciador Alimentado. Caso Base  $I_f = 0.032 \text{ mol/l}$ , —;  $I_f = 0.029 \text{ mol/l}$ , ----;  $I_f = 0.035 \text{ mol/l}$ .

Este resultado se debe a la muy fuerte dependencia del efecto gel sobre la concentración del solvente y conducirá a problemas enormes de operación de una planta industrial. Si se imagina un reactor operando en el punto  $\alpha$  con  $\phi_s = 0.045$  en la figura 19 (para maximizar la conversión a bajos tiempos de residencia) cuando una perturbación en la alimentación incrementa el nivel del solvente hasta  $\phi_s = 0.50$ , la conversión del reactor caerá desde 90% hasta un 5%. La restauración de la concentración adecuada después de una alteración temporal no puede ser suficiente para corregir la situación por la que la temperatura y la conversión transientes pueden haber caído abajo del dominio de atracción del estado estable superior.

Efectos similares surgen de las variaciones de  $h$  o  $T_c$ . Por ejemplo, si se imagina el reactor operando en la región de  $300 < \phi < 600$  en el esquema 13 para  $T_c = 25^\circ\text{C}$ , una caída de  $2^\circ\text{C}$  en

la temperatura de la chaqueta de enfriamiento provocaría que el estado estable superior en este rango desapareciera completamente.

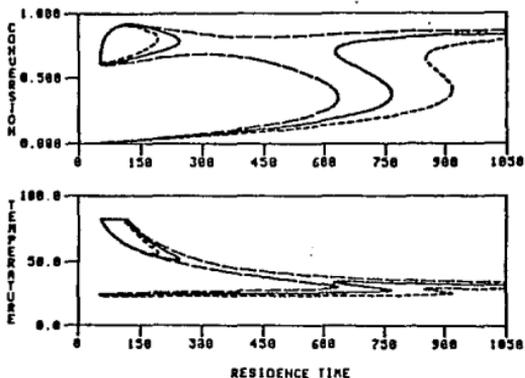


Figura 17. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del MMA a los Cambios en la Temperatura de Enfriamiento. Caso Base ( $T_c = 23^\circ\text{C}$ ), —;  $T_c = 21^\circ\text{C}$ , ---;  $T_c = 25^\circ\text{C}$ , - - -.

Efectos similares pueden observarse si se está operando en el punto  $\sigma$  de la figura 18. Un cambio en la velocidad del flujo de enfriamiento o de la agitación del reactor que incremente  $h$  por aproximadamente 6% causará que el estado estable en este punto  $\sigma$  desaparezca completamente.

El modelo predice un comportamiento de estado estable muy interesante para la polimerización del MMA bajo condiciones donde

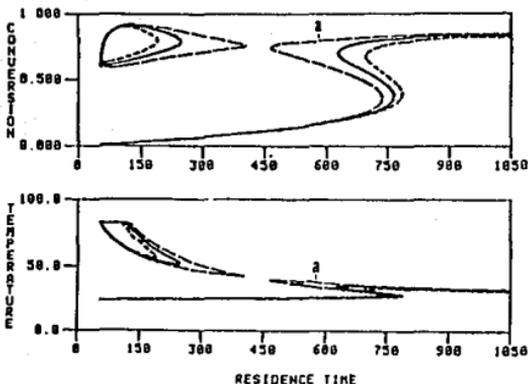


Figura 18. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Pemanente del MMA a los Cambios en el Coeficiente de Transferencia de Calor. Caso Base ( $h = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \text{ seg}^\circ\text{C}$ ),

$$h = 1.4 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \text{ seg}^\circ\text{C}. \text{ --- --};$$

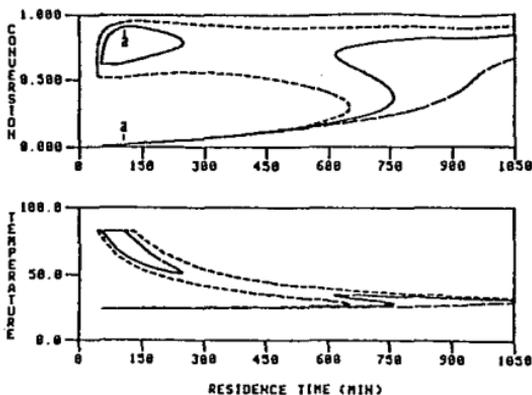


Figura 19. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del MMA a los Cambios en la Fracción Volumen de Solvente Alimentado. Caso Base ( $\phi_s = 0.45$ ), —;  $\phi_s = 0.40$ , ---;  $\phi_s = 0.50$ , — · —.

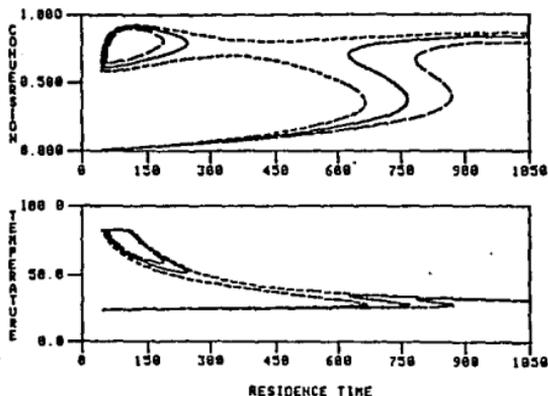


Figura 20. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del MMA a los Cambios en el Factor Pre-exponencial de la Constante de Velocidad de Propagación. Caso Base

( $k_{po} = 4.92 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{-seg}$ ), —;  $k_{po} = 4.5 \times 10^5 \text{ l/mol}^{-1}\text{-seg}$ , - - -;  
 $k_{po} = 5.4 \times 10^5 \text{ l/mol}^{-1}\text{-seg}$ , - · - ·

la multiplicidad no isotérmica es realizada para conversiones abajo del punto de ignición de multiplicidad isotérmica observado en otros experimentos anteriores. En este caso, ilustrado en la figura 21, existen valores de  $\phi$  que muestran cinco estados estables en la conversión y solamente tres en la temperatura debido a que los tres estados estables superiores ocurren en el punto de ebullición. Como es de esperarse, solamente los estados estables de la parte media superior y los de más baja concentración pueden ser permanentes.

Los estudios de bifurcación no isotérmica de Hamer y colaboradores, sugieren que para la polimerización del acetato de vinilo (VA) en un CSTR tanto las oscilaciones de ciclos límite como la multiplicidad, pueden surgir para un amplio rango de parámetros (figura 22). Sin embargo, el efecto gel para el VA es

mucho menor que aquel para el MMA, de tal manera que la multiplicidad isotérmica será menos probable que ocurra.

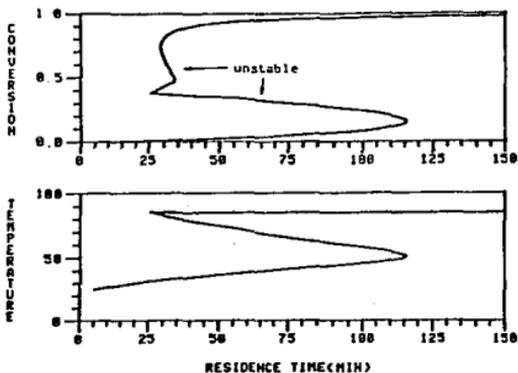


Figura 21. Curvas de Operación de Estado Permanente para el MMA que Muestran la Existencia de Cinco Conversiones de Estado Permanente a Tres Temperaturas para Tiempos de Residencia Cercanos a 30 Minutos.  $T_f = 23^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 50^\circ\text{C}$ ,  $h = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2\text{seg } ^\circ\text{C}$ ;

$$\phi_a = 0.35, I_f = 0.032 \text{ mol/l}, T_{pe} = 85^\circ\text{C}.$$

Los experimentos de polimerización del VA se llevaron a cabo en un CSTR vidriado sin chaqueta, con el equipo experimental usado previamente para la polimerización del MMA. No obstante, en los experimentos de VA se cambió el iniciador a azoisobutironitrilo (AIBN) y el solvente a *t*-butanol. Las condiciones de operación y los parámetros del sistema se indican en el esquema 9.

Antes de iniciar los estudios de estados estables múltiples, fue necesario checar de nuevo el modelo comparándolo contra experimentos por lotes y contra experimentos de dinámica del CSTR. Estos resultados mostrados en las figuras 23 y 24 indican que el modelo muestra un ajuste bastante razonable con los

1. Parámetros cinéticos (litros, moles, seg, kcal, °K)

$$f_i = 0.8, \quad E_d = 29.8, \quad \Gamma_d = 4.70$$

$$T_f = T_c = 300^\circ\text{C}, \quad \rho_{C_p} = 400, \quad \dot{C}_{if} + C_{zf} + S_f = 10.4, \quad I_f = 0.05$$

$$k_d(\text{AIBN}) = 4.5 \times 10^{14} \text{ C exp } -30,000/RT \text{ s}^{-1}$$

$$k_p = 7.0 \times 10^7 \text{ exp } \left[ - \frac{8300}{RT} \right] \frac{1}{\text{mol-s}}$$

Acetato de vinilo

$$E_{p22} = 6.3, \quad -\Delta H_{p22} = 21.0$$

$$k_{t22} = 2.8 \times 10^{10}, \quad E_{t22} = 2.8, \quad E'_{t22} = 0.444$$

$$b_{21} = 32.2, \quad b_{22} = -0.08$$

2. Propiedades físicas CT en °C

a. densidades (g/ml)

$$\text{monómero} \quad \rho_{va} = 0.9584 - 1.3278 \times 10^{-3}T$$

$$\text{polímero} \quad \rho_p = 1.211 - 8.498 \times 10^{-4}T$$

$$\text{solvente} \quad \rho_{tb} = 74.12 / (60.21 + 0.118(T + 273.15))$$

b. capacidades caloríficas (cal/g°C)

$$\text{monómero} \quad C_{pva} = 0.470$$

$$\text{polímero} \quad C_{pp} = 0.3453 + (T - 25) 9.55 \times 10^{-4}$$

$$\text{solvente} \quad C_{ptb} = 0.716$$

c. entalpia de reacción:  $\Delta H_p(25^\circ\text{C}) = -21,000 \text{ cal/mol}$

3. Parámetros de operación del reactor

$$A_c = 355 \text{ cm}^2, \quad V = 500 \text{ ml}, \quad h = 5 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \text{ seg}^\circ\text{C}$$

$$e = 0.4 \text{ (reactor sin chaqueta)}, \quad T_f = 20^\circ\text{C}, \quad T_c = 25^\circ\text{C}$$

$$I_f = 0.0417 \text{ mol/l}, \quad \phi_a = 0.35 \text{ y } 0.50$$

$$\text{punto de ebullición del fluido} = 75^\circ\text{C}$$

Esquema 9. Parámetros para la Polimerización del VA.

experimentos para una variedad de condiciones.

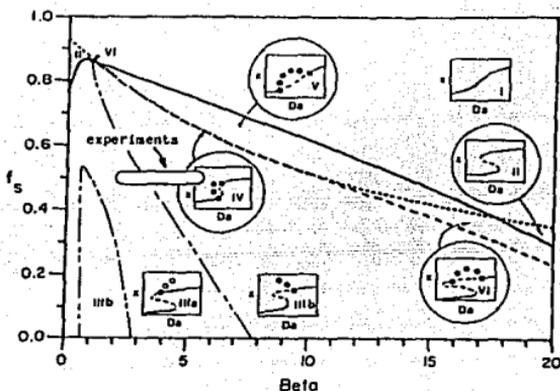


Figura 22. Comportamiento de Bifurcación para la Polimerización en un CSTR. Se Indican También los Parámetros del Estudio Experimental.

Con objeto de lograr el ajuste de los datos mostrados en las figuras 23 y 24, el valor de  $k_{po}$  mostrado en la figura 15 fue un poco más bajo que el seleccionado por Hamer para las simulaciones. Sin embargo, el valor elegido está dentro del rango de los valores de la literatura citada. Para el parámetro de la capacitancia térmica ( $\epsilon$ ), se calculó un valor de 0.66 a partir de una estimación de la capacitancia térmica de todo el exterior del reactor.

No obstante, un valor de  $\epsilon = 0.40$  proporciona un mejor ajuste a los datos de tal forma que la estimación *a priori* fue probablemente también conservadora.

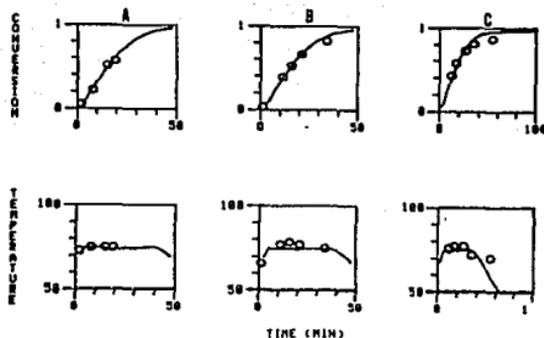


Figura 23. Una Comparación del Modelo Dinámico y de Datos Experimentales por Lotes del VA a las Condiciones Iniciales Sigüientes:  $T_0 = 65^{\circ}\text{C}$ ,  $T_c = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $x_0 = 0$ ,  $A-\phi = 0.4$ ,  $I_0 = 0.0933$  mol/l;  $B-\phi = 0.5$ ,  $I_0 = 0.0417$  mol/l;  $C-\phi = 0.6$ ,  $I_0 = 0.050$  mol/l.

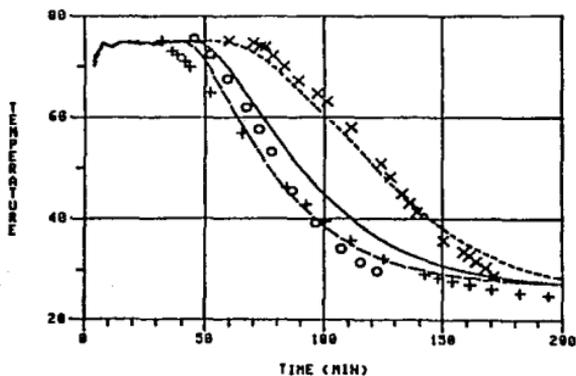


Figura 24. Una Comparación del Modelo Dinámico y Datos Experimentales del VA. Las Condiciones Iniciales son  $65^{\circ}\text{C}$  con la Composición del Reactor a los Valores de Alimentación Sigüientes:  $T_f = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $T_c = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\phi = 0.5$ ,  $I_f = 0.0417$  mol/l, Tiempo de Residencia de 81 min. x---; Tiempo de Residencia de 123 min. o---; Tiempo de Residencia de 218 min. +---.

Bajo las condiciones elegidas para el estudio experimental (esquema 9) se predice que el reactor tendrá un

comportamiento de isola (sin ninguna multiplicidad tipo S), como se observa en la figura 25.

Estos resultados junto con las predicciones del modelo se muestran en la figura 26. Debe notarse que el ramal superior de la isola se encontró que era estable (experimental y teóricamente) en el intervalo  $10 \text{ min.} \leq \phi \leq 70 \text{ min.}$  e inestable después de aproximadamente 77 minutos.

Los experimentos transientes realizados a  $\phi = 10, 81, 84$  y 123 minutos, exhibieron que el estado estable superior fue no existente e inestable debido a que el reactor cayó rápido hacia el estado estable inferior. También los experimentos de inicio rápido a  $\phi = 27$  y 55 min. cayeron rápido para los casos en donde el reactor no permitió alcanzar el estado estable superior en la conversión antes de que el calentamiento externo fuera removido.

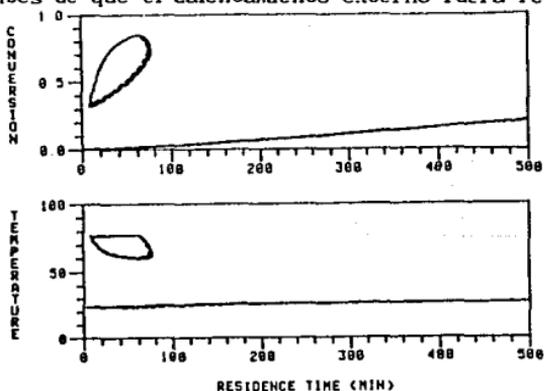


Figura 25. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del VA a los Cambios en la Temperatura de Alimentación para  $\phi_s = 0.50$ . Caso Base ( $T_f = 20^\circ\text{C}$ ), —;  $T_f = 18^\circ\text{C}$ , - - -;  $T_c = 22^\circ\text{C}$ , - · - ·.

Esto parece indicar que el reactor estaba todavía en el

dominio de atracción del estado estable inferior en estos dos últimos casos. El ramal estable inferior, indicado por corridas de estado estable a 23 y 60 min., así como corridas transientes a 10, 84 y 123 min., junto con el ramal estable superior demuestran claramente la multiplicidad tipo isola.

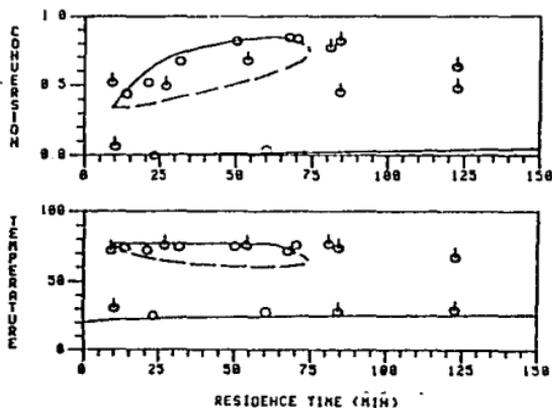


Figura 26. Una Comparación del Modelo de Estado Permanente del VA y Datos Experimentales.  $T_f = 20^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 25^\circ\text{C}$ ,  $\phi_a = 0.50$ ,  $I_f = 0.0417 \text{ mol/l}$ ; Estado Estable Permanente, O; Transiente Inestable  $\diamond$ .

La extremadamente buena concordancia observada entre el modelo y el experimento de las figuras 23, 24 y 26 da confianza de que las predicciones del modelo son bastante razonables.

Para la concentración del solvente de alimentación  $\phi_a = 0.50$  correspondiente a los experimentos de la figura 26, existe muy ligera sensibilidad paramétrica para la polimerización del VA. Por ejemplo las figuras 25 y 27 muestran el efecto de las

variaciones de  $2^{\circ}\text{C}$  en la temperatura de la alimentación y también en la temperatura de enfriamiento de la chaqueta.

En ambos casos hay solamente pequeños cambios en la conversión y en la temperatura del reactor. No obstante si el nivel del solvente se reduce a  $\phi_s = 0.35$ , el reactor se mueve dentro de una región de fuerte sensibilidad paramétrica similar a la de aquella del caso del MMA:

Además la estructura de multiplicidad cambia a una que tiene ambas regiones, isola y tipo S. El comportamiento del estado estable del reactor predicho se ilustra en las figuras 28 a 33.

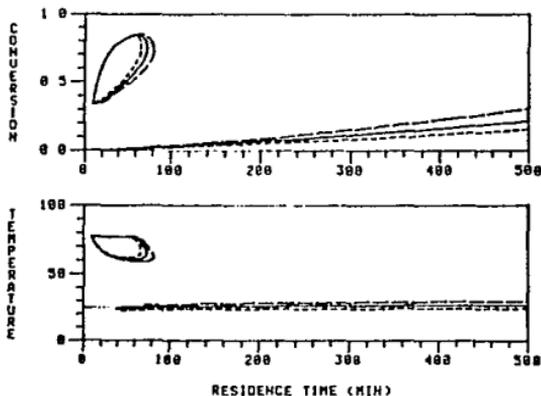


Figura 27. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del VA a los Cambios en la Temperatura de Enfriamiento para  $\phi_s = 0.50$ . Caso Base ( $T_c = 25^{\circ}\text{C}$ ), —;  $T_c = 23^{\circ}\text{C}$ , ----;

$T_c = 27^{\circ}\text{C}$ , - - -.

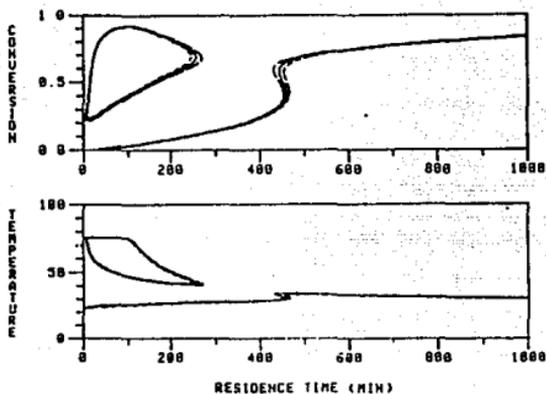


Figura 28. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del VA a los Cambios en la Temperatura de Alimentación para  $\phi_s = 0.35$ . Caso Base ( $T_f = 20^\circ\text{C}$ ), —;  $T_f = 18^\circ\text{C}$ , ----;

$T_f = 22^\circ\text{C}$ , - · - · -.

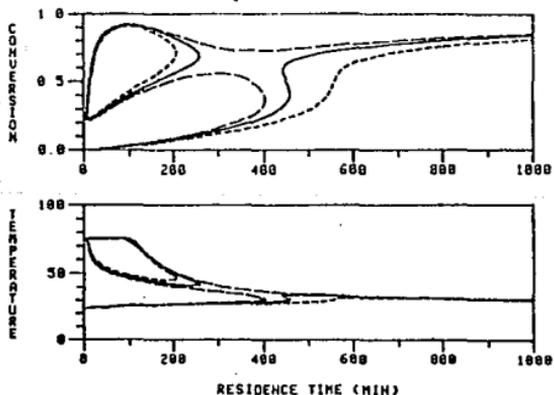


Figura 29. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del VA a los Cambios en la Concentración del Iniciador Alimentado para  $\phi_s = 0.35$ . Caso Base ( $I_f = 0.0417 \text{ mol/l}$ );

$I_f = 0.035 \text{ mol/l}$ , ----;  $I_f = 0.047 \text{ mol/l}$ , - · - · -.

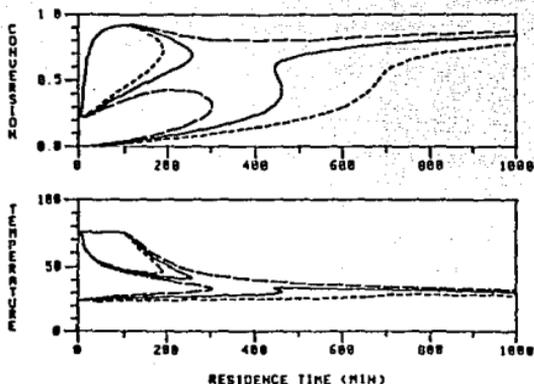


Figura 30. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del VA a los Cambios en la Temperatura de Enfriamiento para  $\phi_m = 0.35$ . Caso Base ( $T_c = 25^\circ\text{C}$ ), —;  $T_c = 23^\circ\text{C}$ , ----;  $T_c = 27^\circ\text{C}$ , - · - ·.

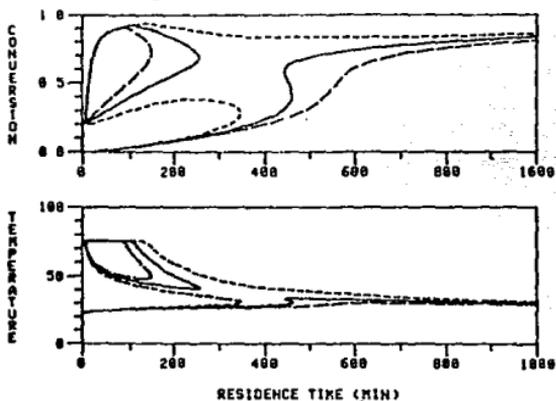


Figura 31. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del VA a los Cambios en el Coeficiente de Transferencia de Calor para  $\phi_m = 0.35$ . Caso Base ( $h = 5.0 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2\text{seg}^\circ\text{C}$ );  $h = 4.0 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2\text{seg}^\circ\text{C}$ , ---;  $h = 6.0 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2\text{seg}^\circ\text{C}$ , - · - ·.

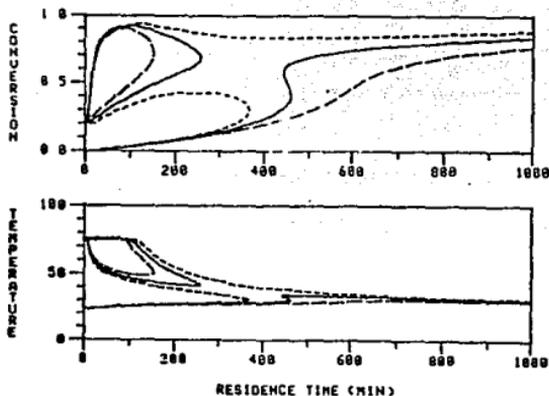


Figura 32. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente para VA a los Cambios en la Fracción Volumen del Solvente Alimentado. Caso Base ( $\phi_s = 0.35$ ), —;  $\phi_s = 0.30$  ---;  $\phi_s = 0.40$ , - · - ·.

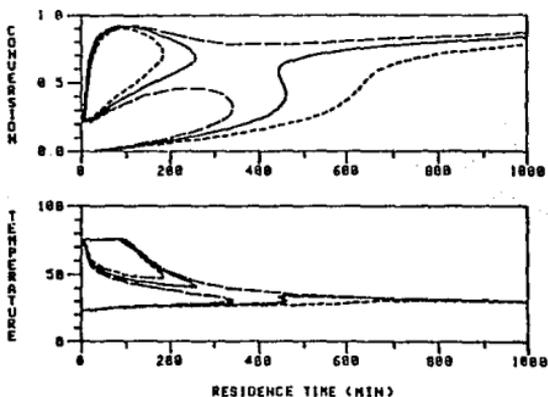


Figura 33. Sensibilidad Paramétrica del Modelo de Estado Permanente del VA a los Cambios en el Factor Pre-exponencial de la Constante de Velocidad de Propagación para  $\phi_s = 0.35$ . Caso Base ( $k_{po} = 7 \times 10^7$  L/mol-s);  $k_{po} = 6 \times 10^7$  L/mol-s, ---;  $k_{po} = 8 \times 10^7$  L/mol-s, - · - ·.

Debe subrayarse que la temperatura de la alimentación tiene aún solamente un pequeño efecto, pero que los pequeños cambios en los parámetros restantes como son la concentración del iniciador alimentado, la temperatura de enfriamiento, el coeficiente de transferencia de calor de la chaqueta, la concentración del solvente alimentado y la constante de velocidad de propagación, tienen un enorme peso cuantitativo sobre el comportamiento del reactor. Por consiguiente, todas las situaciones lógicamente análogas discutidas para el MMA pueden ocurrir también para el VA cuando hay solamente pequeñas alteraciones para el reactor.

Las consecuencias prácticas de las multiplicidades de isola son significativas. Como se mostró para el MMA y para el VA, conversiones altas son posibles sobre esas isolas a cortos tiempos de residencia. Estos resultados estables de isola requieren menos del 10% del volumen del reactor que se requeriría para alcanzar las mismas conversiones sobre el ramal continuo más bajo. Sin embargo es posible disminuir esos ramales de isola. Por lo tanto, en la etapa de diseño es importante el uso de algoritmos numéricos, los cuales busquen no solamente sobre el ramal continuo más bajo, sino que también detecten ramales de isola.

Cuando se llevan a cabo experimentos de planta piloto simplemente variando la velocidad de alimentación del reactor, a un tiempo de residencia ajustado, no se producirá la ignición a esas isolas de tal forma que deben realizarse experimentos auxiliares de inicio de calentamiento rápido para encontrar experimentalmente esos estados estables de alta conversión.

Como indicaron los estudios de sensibilidad paramétrica, la operación sobre esos ramales superiores puede ser alterada seriamente por pequeñas variaciones en las condiciones de alimentación o en los parámetros de operación.

Por consiguiente, sistemas de control de proceso altamente confiables serán posiblemente una necesidad para la seguridad y buen funcionamiento.

Como lo predice Hamer, las oscilaciones de ciclos límite son predichas para algunas condiciones de operación en estos tipos de reactores de polimerización.

Consecuentemente los estudios experimentales están menos dirigidos a definir los tipos de oscilaciones dinámicas, las cuales pueden presentarse.<sup>34</sup>

Los polímeros se producen en reactores de muy diferentes tipos por diversos mecanismos cinéticos dando lugar a problemas de control complejos e interesantes. Algunas de las razones de la complejidad son la lentitud de los sensores de línea de encendido para el monitoreo de la calidad del producto, la extrema sensibilidad del estado estable de muchos tipos de reactores de polimerización a los pequeños cambios en los valores de los parámetros o a las condiciones de operación y al comportamiento no lineal altamente interactivo exhibido frecuentemente por esos reactores.<sup>39</sup>

Una de las características más importantes del polímero es la distribución del peso molecular. Las propiedades del polímero producido tales como las propiedades mecánicas y las características en el moldeado tienen una fuerte correlación con la

distribución de peso molecular del polímero.<sup>45</sup>

Por lo tanto el desarrollo de la metodología para ajustar la distribución de peso molecular del polímero durante la reacción hasta un valor adecuado para su uso es deseado en muchas industrias, especialmente en la producción de polímeros de alta calidad.<sup>40</sup>

Dentro de la literatura, la mayoría de artículos sobre control de procesos químicos proviene de universidades y muy pocos de la industria. El reactor tipo CSTR es muy utilizado para pruebas de estrategias de control de reactores.<sup>41</sup>

Cualquier técnica de control requiere un conocimiento de modelos matemáticos del proceso que se quiere controlar. Estos modelos se pueden desarrollar a partir de balances de masa y energía detallados o a través de técnicas empíricas de entrada-salida o técnicas de *caja oscura*.

Las técnicas de control más promisorias son probablemente el control óptimo, el control de adaptación y sus combinaciones.<sup>46,47</sup>

Los reactores de tipo batch o CSTR se modelan usualmente por grupos de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden no lineales e invariables con el tiempo, de forma general:

$$\frac{d(\underline{x}(t))}{dt} = \underline{f}(\underline{x}(t), \underline{u}(t), \underline{d}(t)) \quad \underline{x}(t_0) = \underline{x}_0 \quad (14.a)$$

$$\underline{y}(t) = \underline{h}(\underline{x}(t), \underline{u}(t)) \quad (14.b)$$

En donde  $\underline{x}(t)$  es un  $n$ -vector de estados,  $\underline{u}(t)$  es un  $m$ -vector de control,  $\underline{d}(t)$  es un  $k$ -vector de perturbancias y  $\underline{y}(t)$  es un  $p$ -vector de salidas.

El vector de estado  $\underline{x}(t)$ , proporciona información sobre

las trayectorias en el tiempo de las variables más importantes del reactor tales como la temperatura, composición, etc.

Para mediciones discretas en el tiempo la ecuación de salida (ecuación 14.b) se debe reemplazar por

$$y(t_k) = h'(x(t_k), u(t_k)) \quad k = 1, 2, \dots \quad (15)$$

También la ecuación 14.a puede ser modelada en forma discreta cuando se implementa un control digital directo (DDC) debido a que los controles están limitados por una constante de forma discreta sobre cada intervalo de muestra.

Se pueden linearizar las ecuaciones 14 con respecto a alguna trayectoria nominal. Para este efecto se definen las siguientes variables de desviación.

$$\begin{aligned} \delta x(t) &= x(t) - \bar{x}(t); & \delta u(t) &= u(t) - \bar{u}(t) \\ \delta y(t) &= y(t) - \bar{y}(t); & \delta d(t) &= d(t) - \bar{d}(t) \end{aligned} \quad (16)$$

Las ecuaciones linearizadas llegan a ser:<sup>46</sup>

$$\frac{d(\delta x)}{dt} = A(t) \delta x + B(t) \delta u + \Gamma(t) \delta d \quad (17.a)$$

$$\delta y = C(t) \delta x + D(t) \delta u \quad (17.b)$$

con

$$\begin{aligned} A(t) &= \left. \frac{\delta f}{\delta x} \right|_{\bar{x}(t)} & B(t) &= \left. \frac{\delta f}{\delta u} \right|_{\bar{u}(t)} \\ \Gamma(t) &= \left. \frac{\delta f}{\delta d} \right|_{\bar{d}(t)} & C(t) &= \left. \frac{\delta h}{\delta x} \right|_{\bar{x}(t)} \\ D(t) &= \left. \frac{\delta h}{\delta u} \right|_{\bar{u}(t)} \end{aligned} \quad (17.c)$$

A continuación se presenta un ejemplo de aplicación del control de adaptación en una simulación de proceso.<sup>48-50</sup> Un diagrama del proceso se muestra en la figura 34.

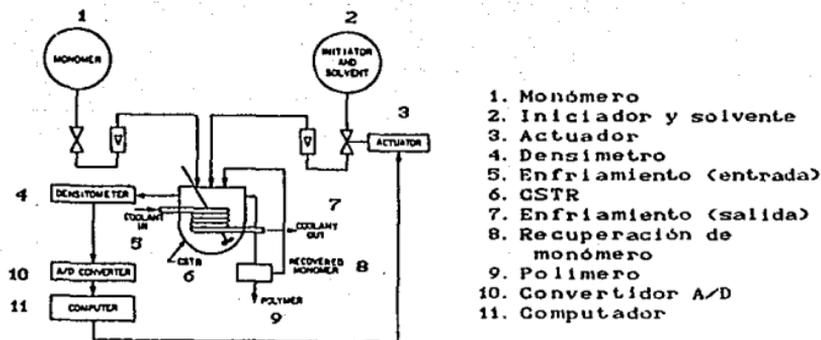


Figura 34. Simulación de Reactor de Polimerización.

Siendo el metilmetacrilato el monómero, la concentración del iniciador en la alimentación se manipula para compensar la pérdida de radicales y controlar la conversión del monómero.

La concentración del monómero en el reactor se mantiene dentro de un  $\pm 5\%$  de su punto de operación nominal (deseado), este rango es satisfactorio para aplicaciones industriales. El tiempo de residencia es de 30 minutos y el tiempo de muestreo de 2 minutos.<sup>42</sup>

Antes de iniciar con la simulación propiamente dicha, se verá un poco acerca de la teoría de control de adaptación y se verán también las ecuaciones utilizadas en la simulación.

Dentro de las estrategias de control de adaptación tenemos el Control de Adaptación Estable Robusto (SRAC), este proceso se describe por el siguiente modelo discreto lineal:

$$A(z^{-1})y(k) = z^{-d}B(z^{-1})u(k) + \zeta(k) \quad (18)$$

en donde A y B son polinomiales en el operador de variación lenta  $z^{-1}$ , d es la variación y u, y,  $\zeta$  representan la entrada del

proceso y las secuencias de disturbio respectivamente. Este último término toma en cuenta el cambio en las impurezas presentes en la alimentación.

Este modelo puede reescribirse en forma de predicción como:

$$y(k) = G(z^{-1}) u(k-d) + F(z^{-1}) y(k-d) + \Delta k = \theta^T \phi(k-d) + \Delta k \quad (19)$$

en donde

$$G(z^{-1}) u(k-d) \quad (G = g_0 + g_1 z^{-1} + \dots) \text{ y,}$$

$$F(z^{-1}) y(k-d) \quad (F = f_0 + f_1 z^{-1} + \dots)$$

constituyen la parte modelada del proceso  $(\theta^T \phi(k-d))$  y  $\Delta k$  representa el efecto de la dinámica no modelada de alto orden y las alteraciones no medibles en la salida del proceso a un tiempo  $k$ . Se considera que el modelo de adaptación estima la salida del proceso a un tiempo  $k$  como:

$$\hat{y}(k) = \hat{\theta}^T(k) \phi(k-d) \quad (20)$$

en donde  $\hat{\theta}^T(k)$  es un estimado del parámetro vectorial  $\theta(k)$ .

Una ley de control de predicción puede ahora definirse al calcular la entrada del control  $u(k)$  de tal forma que la salida predicha es igual al punto establecido o al valor deseado:

$$y_{sp}(k+d) = \hat{\theta}^T(k) \phi(k) \quad (21)$$

Un sistema normalizado para la estimación de parámetros se define como:

$$y^n(k) = y(k)/n(k) \quad (22a)$$

$$\phi^n(k-d) = \phi(k-d)/n(k) \quad (22b)$$

$$n(k) = \max(\max_{1 \leq i \leq m} |\phi_i(k-d)|), c \quad (22c)$$

en donde  $\phi_i$  es el  $i$ -ésimo elemento del vector  $\phi(k-d)$  y  $c$  es una constante positiva necesaria para prevenir la división entre cero.

$\Phi$  es un vector regresivo de dimensión  $m$  y contiene por lo menos todos los elementos de entrada y salida incluidos en  $\Phi$ .

Utilizando las variables normalizadas en 22, la ecuación de predicción (15) puede escribirse como:

$$y^n(k) = \theta^T \phi^n(k-d) + \Delta^n(k) \quad (23)$$

en donde la secuencia de perturbación  $|\Delta^n(k)|$  está limitada.

El error estimado para este sistema normalizado se define así:

$$e^n(k) = y^n(k) - \hat{\theta}^T(k-1) \phi^n(k-d) \quad (24)$$

Con el vector de datos y la estimación de error sustituidas por sus versiones normalizadas se tiene:

$$\hat{\theta}(k) = \hat{\theta}(k-1) + \frac{\psi(k) \phi^n(k-d) e^n(k)}{1 + \psi(k) \phi^n(k-d)^T \phi^n(k-d)} \quad (25)$$

El escalar  $\psi(k)$  es determinado de un criterio para adaptación de parámetro permisible o no permisible:

a)  $\psi(k) = 0$  si  $|e^n(k)| < 2\Delta_b$ ; b)  $\psi(k) = 1$  para cualquier otra.

El término  $\Delta_b$  es un estimado del límite superior sobre el valor absoluto de la señal de perturbación normalizada  $\Delta^n(k)$  definida en la ecuación 23.

Bajo ciertas condiciones  $\Delta_b$  puede ser estimado como:

$$\Delta_b = (\text{desigualdad del modelo})^{1/2} \|\theta_u\| \quad (26)$$

En caso contrario  $\Delta_b$  llega a ser un parámetro de ajuste.

Otra de las estrategias es el control autoajutable (STC) en el cual el peso del control es introducido al definir un proceso con salida  $\underline{y}$  y con entrada  $\underline{u}$  en donde

$$w(k) = y(k) + Q(z^{-1}) u(k-d) \quad (27)$$

y  $Q(z^{-1})$  es una función de transferencia específica utilizable.

Una representación del proceso aumentado es

$$A(z^{-1}) w(k) = z^{-d} B(z^{-1}) + Q(z^{-1}) A(z^{-1}) u(k) + \xi(k) = z^{-d} B'(z^{-1}) u(k) + \xi(k) \quad (28)$$

por sustitución de la ecuación 27 dentro del modelo discreto lineal (ecuación 14).

La ley de control se deriva siguiendo los pasos de 14 a 21 con  $y(k)$  y  $B(z^{-1})$  reemplazada por  $B'(z^{-1})$ . Esto es equivalente a el control predecible del proceso aumentado.

$Q(z^{-1})$  se eligió como una carga escalar  $\lambda$ .

El predictor para la salida del proceso aumentado es:

$$w(k) = G'(z^{-1}) u(k-d) + F'(z^{-1}) w(k-d) + \Delta(k) \quad (29)$$

donde  $F'$  y  $G'$  representan la porción modelada del proceso aumentado. El control predecible de  $w(k)$  se combina con una versión no normalizada del algoritmo de gradiente estándar sin el criterio encendido-apagado como una base de comparación.

En los esquemas 11 a 17 se muestran planos de manipulación del controlador de entrada y salida. El plano de salida del controlador es un plano de la concentración del monómero en el reactor ( $M$ ) contra el tiempo adimensional ( $t/\tau$ ).

Una línea punteada a  $M = 2.17$  mol/l representa el punto de operación nominal (50% de conversión). Dos líneas punteadas adicionales, una a  $M = 2.07$  mol/l y otra a  $M = 2.28$  mol/l representa el -5% y el +5% de los límites de error del estado estable respectivamente.

Los algoritmos de control evaluados son:

1. Control de Varianza Mínima (MVC)
2. Control Autoajutable (STC) y
3. Control de Adaptación Estable Robusto (SRAC)

MVC es la implementación de no adaptación del SRAC y de la ley de control STC con los parámetros de control de identificación encendido-apagado.

MVC + G o STC + C simbolizan versiones limitadas de MVC o STC respectivamente. Los resultados de todas estas estrategias se resumen en la tabla 7 y el esquema 10.

Controlador	$\sigma_y$	$\sigma_u$
MVC	0.0247	0.1725
MVC + C	0.0412	0.0532
STC	0.0519	0.0684
STC + C	0.0382	0.0613
SRAC	0.0477	0.0538

Tabla 7. Desviaciones Estandar de Salida (y) y Entrada (u) (mol/l)

Controlador	Evaluación General
MVC	Buen control de salida Manipulaciones inaceptables
MVC + C	Mejoramiento significativo del funcionamiento sobre el MVC
STC	Control satisfactorio El funcionamiento está entre el del MVC y el del MVC + C
STC + C	Control satisfactorio Mejor funcionamiento que el STC Variación de parámetro más uniforme que en el STC Comportamiento parecido al del MVC + C
SRAC	Control satisfactorio Funcionamiento similar al STC + C con menos adaptación de parámetro

Esquema 10. Resumen de la Evaluación de Resultados.

Del esquema 11a se puede observar que la conversión de monómero en el reactor permanece aceptablemente alrededor del punto de operación nominal con una desviación absoluta máxima de

aproximadamente 2.5%.

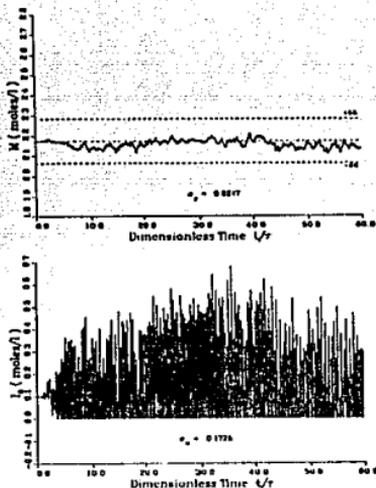
Sin embargo, el esquema 11b revela un comportamiento muy drástico del control de entrada manipulado, alternado entre valores de concentración altos y bajos a muy alta frecuencia. Este es un ejemplo de un comportamiento que no es deseable en el medio industrial.

En comparación con el esquema 11a, el esquema 12a (MVC + C) muestra que la varianza de la salida se incrementó para el caso limitado. No obstante, la comparación de los esquemas 11b y 12b muestran un mejoramiento significativo en el comportamiento de las manipulaciones del control de entrada. Consecuentemente, se puede encontrar un valor óptimo del factor limitante ( $\lambda$ ), el cual dará el mejor resultado para manipulaciones razonables de control y para un satisfactorio control de salida.

El factor limitante ( $\lambda$ ) es un parámetro de ajuste de selector-operador. En el experimento,  $\lambda$  fue ajustado por incrementos en su valor en experimentos sucesivos hasta que la salida (concentración de monómero) excedió los límites deseados.

Comparando el esquema 12b (MVC + C) con el esquema 13b (STC,  $\lambda=0$ ) se puede ver que las manipulaciones de control siguen un patrón similar pero son más fuertes para el STC. El funcionamiento del STC en este caso cae entre el del MVC y el del MVC + C. El efecto de la manipulación de entrada más firme sobre la salida controlada puede verse en el esquema 13a. La salida controlada fluctúa alrededor del punto de operación nominal con desviaciones máximas correspondientes a los tiempos donde las variaciones de concentración de impurezas son más fuertes (esquema

14).



Esquema 11. (a arriba) Salida Controlada Contra Número de Tiempos de Residencia. (b abajo) Manipulaciones de Control Contra Número de Tiempos de Residencia.

Este comportamiento corresponde a aquel de un controlador de varianza mínima que es la ley de control fundamental.

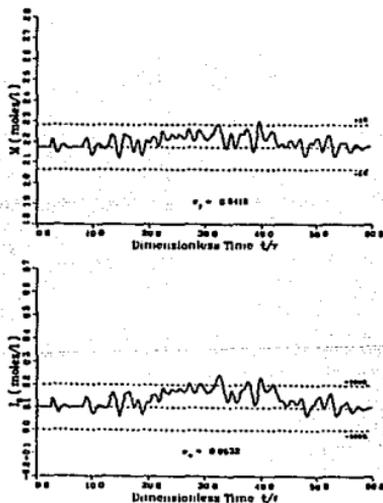
El esquema 15 exhibe el funcionamiento de el límite del controlador autoajustable de entrada (SCT + C,  $\lambda = 0.10$ ). Se puede notar una mejora en el esquema 15a (SCT + C) con respecto al esquema 13a (STC), las variaciones de salida permanecen ahora dentro de los límites. Como se esperaba, las manipulaciones de control para el STC (esquema 13b) son más fuertes que aquellos para el SCT + C (esquema 15b).

Para el caso del SRAC, el límite ( $\Delta_b$ ) sobre la señal de perturbación normalizada se usó como un parámetro de ajuste. Se puede observar de la ecuación 25, que un valor grande de  $\Delta_b$

provoca adaptación de parámetro (por ejemplo  $\psi(k) = 1$ ) solamente cuando el error de estimación en la ecuación 24 es grande.

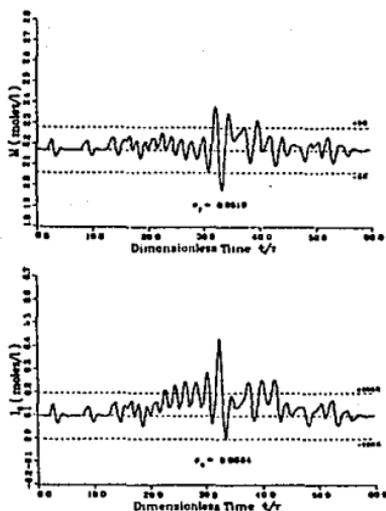
Conforme el valor de  $\Delta_b$  se reduce ocurre la adaptación de parámetro en la presencia de errores más pequeños de tal forma que ello puede llegar a ser más frecuente.

Para valores grandes de  $\Delta_b$ , el SRAC se aproxima al comportamiento de un MVC y a medida que el valor de  $\Delta_b$  decrece el SRAC se aproxima al STC.

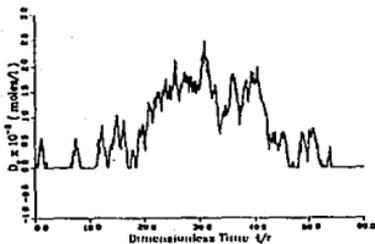


Esquema 12. MVC + C (a, arriba) Salida Controlada Contra Número de Tiempos de Residencia. (b, abajo) Manipulaciones de Control Contra Número de Tiempos de Residencia.

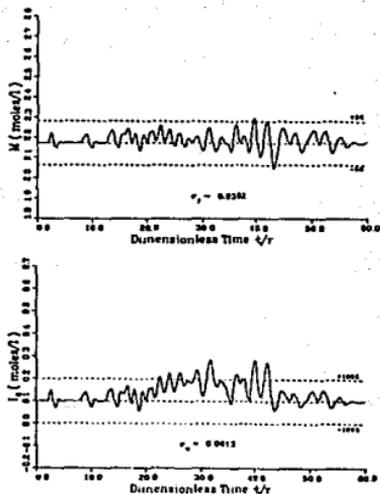
El esquema 16 muestra que el comportamiento del SRAC se asemeja al del MVC + C como puede verse al comparar el esquema 16 con el 12. Esto se debe al hecho de que  $A_b$  se eligió para satisfacer el mismo criterio de funcionamiento, así como algoritmos de entrada limitada.



Esquema 13. STC (a, arriba) Salida Controlada Contra Número de Tiempos de Residencia. (b, abajo) Manipulaciones de Control Contra Número de Tiempos de Residencia.



Esquema 14. Comportamiento de Alteración Simulada.



Esquema 15. STC + C ( $\alpha$ , arriba) Salida Controlada Contra Número de Tiempos de Residencia. (b, abajo) Manipulaciones de Control Contra Número de Tiempos de Residencia.

La idea de usar una zona muerta de estimación es con el fin de prevenir que el estimador llegue a ser engañado por la dinámica no modelada y las alteraciones no medidas.

En el esquema 16  $\Delta_b$  fue fijada igual a 0.11 para que corresponda con los límites de desviación del 5% permitidos para la concentración del monómero.

El esquema 17 muestra el efecto de reducir  $\Delta_b$  desde su límite superior de 0.11 hasta  $\Delta_b = 0.05$ . La comparación del esquema 17 (SRAC) con el esquema 13 (STC) indica que cuando se reduce el valor de  $\Delta_b$ , el comportamiento del SRAC se aproxima al del STC.

De los resultados del experimento se puede ver que la selección de un parámetro adecuado de proporción de adaptación en el SRAC tiene un efecto similar al obtenido cuando se limitan las manipulaciones del control de entrada en el STC (esquemas 15 y 16).

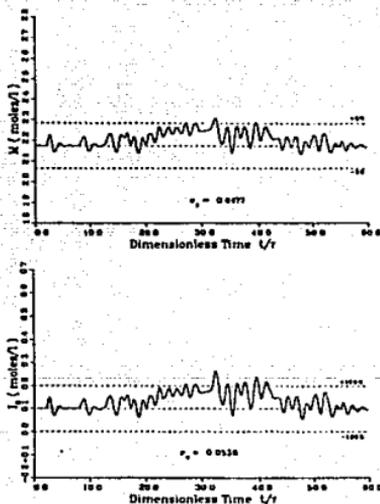
Un parámetro óptimo de proporción de adaptación se puede elegir por medio de un ajuste apropiado del algoritmo utilizando diferentes valores del límite superior para la señal de perturbación normalizada, por ejemplo incrementando o disminuyendo la zona muerta del algoritmo.

Estos resultados muestran que ambas aproximaciones, zona muerta y entrada limitada, son efectivas. Principalmente la concentración del iniciador en la alimentación parece ser una buena variable de control.

Por supuesto, el efecto de esta manipulación sobre la calidad del producto, por ejemplo los pesos moleculares de los productos finales, y sus implicaciones económicas tienen que ser

consideradas paralelamente antes de llegar a una conclusión final.

Teóricamente se ha mostrado que los estimadores paramétricos normalizados con zonas muertas y leyes de control con límites sobre la acción controladora proporcionan las más firmes mejoras a los controladores de adaptación.



Esquema 16. SRAC,  $\Delta_b = 0.11$  ( $\alpha$ , arriba) Salida Controlada  
Contra Número de Tiempos de Residencia. ( $b$ , abajo) Manipulaciones  
de Control Contra Número de Tiempos de Residencia.

Los resultados del experimento sobre el reactor de polimerización simulado revelan que esa aproximación puede ser efectiva en la práctica.

Con una cuidadosa selección de sus parámetros de tonos respectivos, los esquemas del STC y del SRAC son capaces de alcanzar el objetivo del control cuando los parámetros del proceso son desconocidos, las dinámicas no modeladas están presentes y cuando las perturbaciones no medidas siguen un comportamiento incierto.<sup>42</sup>

En lo que se refiere al Control de Referencia No Lineal, el estudio se realizó sobre el metilmetacrilato, esta reacción ya fue presentada anteriormente y solamente se adiciona la siguiente ecuación:

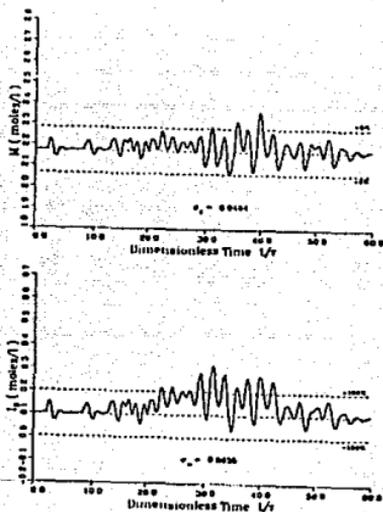
$$\frac{Vd\lambda_2}{dt} = -F\lambda_2 + \frac{VP}{(1 - \lambda_2)} \left\{ (k_{ts}S + k_fM + k_{td}P) \alpha(\alpha^2 - 3\alpha + 4) + k_{tc}P(\alpha + 2) \right\} \quad (30)$$

El n-ésimo momento de la distribución de peso molecular del polímero inactivo se denota por  $\lambda_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ). Se utilizó la correlación para el efecto gel de Schmidt-Ray y las ecuaciones principales son:

$$g_i = \frac{k_i}{k_{to}} = \begin{cases} 0.10575 \exp 17.15V_f - 0.01715(T - 273.2) \\ V_f > (0.1856 - 2.985 \times 10^{-4}(T - 273.2)) \\ (2.3 \times 10^{-6}) \exp 75V_f \\ V_f \leq (0.1856 - 2.895 \times 10^{-4}(T - 273.2)) \end{cases} \quad (31)$$

Es importante establecer que el efecto gel complica severamente la dinámica de la curva abierta no lineal del proceso, por lo tanto se introducen variables adimensionales. El modelo ha sido aceptado como una adecuada representación de la dinámica del

sistema y como se vió anteriormente, sobre un rango de tiempos de residencia el modelo puede admitir cinco soluciones al equilibrio debido principalmente al efecto gel. Una correlación del efecto



Esquema 17. SRAC,  $\Delta = 0.05$  (a, arriba) Salida Controlada Contra Número de Tiempos de Residencia. (b, abajo) Manipulaciones de Control Contra Número de Tiempos de Residencia.

vitreo se emplea algunas veces para la constante de velocidad de propagación. Este factor se iguala a la unidad que, como se sabe, frecuentemente es una buena suposición. Como muchas veces se hace, se identifica el subsistema 1 del reactor como aquel que consiste del monómero, la temperatura, el iniciador y los niveles del solvente. El subsistema 2 consiste del subsistema MWD, caracterizado por los momentos  $\lambda_i$  ( $i = 0,1,2$ ) y está determinado únicamente por el subsistema 1 al equilibrio.

En el caso de Control por Mínimos Cuadrados, se considera el problema de manejar el reactor de polimerización desde alguna condición inicial ( $x_0$ ) hasta algún punto de equilibrio ( $x_d$ ). Para evitar trivialidades se supone que al reactor nunca se le induce a cruzar la superficie ( $1 + x_2/\gamma_p = 0$ ).

Como es usual, se eligen las variables manipulables como la concentración del monómero a la entrada ( $x_{1f}$ ), la temperatura de la chaqueta ( $x_{2c}$ ) y la concentración de monómero a la entrada ( $x_{3f}$ ).

En este caso se observa que las ecuaciones del modelo son de la forma  $\dot{x} = f(x) + G_u$  (32)

en donde

$$G = \begin{bmatrix} G_0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad G_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ a_1 & 0 & a_3 \end{bmatrix}$$

El vector  $f(x) \in R^7$  en la ecuación 32 representa los términos remanentes en las ecuaciones adimensionales desarrolladas por Jaisinghani-Ray en 1977 después del arreglo anterior.

Las consideraciones del balance de materia aseguran que  $a_1$  y  $a_3$  no valen cero.

Se pide una pendiente de primer orden en todas las curvas y por ello el sistema de referencia se define como:

$$\dot{x}_r = A (x_r - x_d) \quad (33)$$

en donde la matriz  $A$  se elige de manera que sea diagonal, estable asintóticamente y de la forma  $kI$  con  $k > 0$ .

Definiendo el error del sistema  $e = x - x_r$  se obtiene el término  $A_x$  sumando y restando de las ecuaciones 32 y 33:

$$\dot{e} = Ae + (f(x) - A(x - x_d) + Gu) \quad (34)$$

Ahora se requiere determinar la ley de control tal que el término en los paréntesis rectangulares en el lado derecho de la ecuación 34 sea cero, de tal manera que al equilibrio se tenga que  $e \rightarrow 0$  y  $x \rightarrow x_d$  por lo que se reduce al problema algebraico de encontrar  $u$  tal que:

$$0 = f(x) - A(x - x_d) + Gu \quad (35)$$

Las dimensiones de los varios vectores definidos anteriormente implican que se tienen más ecuaciones que incógnitas. Por ello se reduce el problema a una estimación de mínimos cuadrados en la cual se puede calcular una solución de mínimos cuadrados para la ecuación 35 tal que:

$$u = -(G^T G)^{-1} G^T (f(x) - A(x - x_d)) \quad (36)$$

La ecuación 36 es la solución explícita de la entrada, la cual es la mejor en el sentido de forzar a la igualdad en la ecuación 35 a ser casi exacta. En adelante se considerará  $G = G_0$  suponiendo que  $G \in R^{4 \times 3}$  y tomando la igualdad anterior como una sustitución FORTRAN.

También se considerará  $x_d$  como un vector de cuatro componentes y desviándolo hacia un vector de siete componentes

cuando se enfoque explícitamente sobre el MWD.

Si el circuito cerrado de la planta convergiera a  $x_d$  entonces se sugiere que  $x_d$  puede ser una solución en el equilibrio del circuito cerrado no lineal de la planta. Se exige que ello sea verdad para cualquier matriz A.

Para cualquier matriz A,  $x_d$  es una solución en circuito cerrado para la planta, lo que se comprueba de las ecuaciones 32 y 36; el circuito cerrado está dado por:

$$\dot{x} = (I - G(G^T G)^{-1} G^T f(x) + G(G^T G)^{-1} G^T (A(x - x_d))) \quad (37)$$

Recordando que como  $x_d$  es un punto de equilibrio en circuito abierto, entonces existe un  $u = u_{ol}$  único que satisface la ecuación 32 al equilibrio.

Permitiendo que  $A = -kI$  con  $k = 0$ , la solución  $x_d$  no es asintóticamente estable para la planta no lineal.

En primer lugar se observa que para  $k = 0$  cada solución al equilibrio de circuito abierto es una solución para el circuito cerrado de la planta. La comprobación de esto continúa a lo largo de los párrafos de la comprobación para la proposición anterior.

Ahora se examinará el jacobiano linealizado ( $J_{cl}$ ) de la planta relacionado con  $x_d$ :

$$J_{cl} = (I - G(G^T G)^{-1} G^T) J_{ol} + G(G^T G)^{-1} G^T A \quad (38)$$

en donde  $J_{ol}$  es el jacobiano de circuito abierto relacionado con  $x_d$ .

Del teorema de Silvester se deduce que para  $k = 0$  el sistema linealizado tiene al menos tres valores absolutos iguales a cero. Esto causa ciertas preocupaciones aun a pesar de que  $x_d$  pudo ser estable.

Sin embargo, un examen del circuito cerrado de la planta (ecuación 37) revela que  $x_d$  no es asintóticamente estable.

Permitiendo que  $A = -kI$  con  $k < 0$ , entonces todas las soluciones al equilibrio del circuito cerrado de la planta (ecuación 37) son inestables.

La comprobación se sigue inmediatamente del jacobiano linealizado (ecuación 38). Permitiendo que  $x_0$  sea cualquier solución al equilibrio del sistema de circuito cerrado, se permite por la posibilidad de soluciones extrañas introducidas en el controlador. Es claro, de la segunda hilera de  $J_{cl}$ , que  $J_{cl}$  siempre tiene un valor absoluto de  $-k$ .

Consecuentemente, ninguna solución al equilibrio es estable. En efecto, se exige que el circuito cerrado de la planta sea globalmente inestable si el segundo componente  $x_2$  de  $x$  no se inicia desde su valor deseado ( $x_{2d}$ ). Para ver esto se examina el sistema de circuito cerrado y se observa que  $x_2$  está gobernada por:

$$\dot{x}_2 = -k(x_2 - x_{2d}) \quad \forall k \quad (39)$$

Eso implica que  $x_2$  es ilimitada, la inestabilidad es global.

Los resultados anteriores se pueden resumir en la siguiente declaración:

Permitiendo que  $A$  sea de la forma  $-kI$  en la planta de referencia, entonces una condición necesaria para que  $x_d$  sea una solución al equilibrio asintóticamente estable para el circuito cerrado de la planta es que  $k > 0$ .

Los resultados de la subsección anterior han establecido

la necesidad de  $k > 0$  para la convergencia de la planta no lineal. Son difíciles de establecer condiciones analíticas y aquí el trabajo numérico es de alguna utilidad.

El jacobiano linealizado (ecuación 38) proporciona un criterio algebraico suficiente para la estabilización del reactor relacionado con el punto de equilibrio  $x_d$ . El corolario siguiente se deriva directamente del jacobiano de circuito cerrado.

Dado arbitrariamente  $J_{cl}$  como asintóticamente estable, se permite que  $J_{ol}$  sea el jacobiano de circuito abierto relacionado con  $x_d$ . Entonces el circuito cerrado de la planta es localmente estabilizable relacionado con  $x_d$  si ahí existe una  $k$  que satisfaga la ecuación:

$$J_{cl} = (I - G(G^T G)^{-1} G^T) J_{ol} - k G(G^T G)^{-1} G^T \quad (40)$$

Por lo tanto la condición de estabilidad anterior depende de la existencia de una  $k$  que resuelva la ecuación 40.

Este es un problema difícil en el que existen infinitas opciones de la matriz asintóticamente estable  $J_{cl}$  que puede no admitir una solución para  $k$ .

Por consiguiente, más que especificar un  $J_{cl}$  arbitrario se tratará de encontrar una  $k$  que funcione, si existe realmente dicha  $k$ . De tal manera son posibles varias alternativas, estas incluyen una aproximación por prueba y error y un sistemático, aunque tedioso, procedimiento de incrementar  $k$  gradualmente desde cero determinando los valores absolutos de  $J_{cl}$  como una función de  $k$  hasta que los valores absolutos calculados se encuentren en la mitad izquierda del plano.

No obstante, con mucho la más simple aproximación es la

aplicación del teorema de Geshgorin, el cual se elabora a continuación.

La limitación positiva semi-fija de la matriz P implica que todos estos elementos diagonales son mayores o iguales a cero. En la actualidad los cálculos exactos muestran que esto es estrictamente verdadero.

En consecuencia al elegir  $k$  lo suficientemente grande se pueden hacer estrictamente negativos todos los elementos diagonales de  $J_{cl}$  en la ecuación 40. Lo único necesario que queda entonces es lograr el dominio diagonal.

Si además se obtiene el dominio diagonal, entonces  $J_{cl}$  es estable asintóticamente, esto es fácil de comprobar puesto que todas las matrices involucradas son reales.

El resultado más importante aquí, es que aún a pesar de que la linearización dinámica exacta de la planta no lineal no es lograda en las proximidades de la solución de equilibrio estable, la forma asintótica es todavía obtenible. Mas aún, si para cualquier  $k > 0$  el equilibrio deseado  $x_d$  es la única solución al equilibrio estable de circuito cerrado, incluyendo las soluciones periódicas, entonces la convergencia en efecto será global. Por consiguiente los resultados locales son actualmente más fuertes de lo que aparentan y como se verá después, las simulaciones numéricas parecen confirmar este punto.

Se desea conducir el reactor al punto de equilibrio

$$x_d = (0.149 \quad 1.2198 \quad 1.7012 \times 10^{-4} \quad 1.394)^T \quad (41)$$

el cual corresponde a una conversión del 91% con una fracción en volumen de solvente ( $\phi_s$ ) de 0.48. Por lo tanto las interacciones

del efecto gel son extremadamente significativas. El tiempo de residencia del reactor es de 80 minutos.  $T_r$ , igual a  $T_c$ , es  $340^\circ\text{K}$ , por consiguiente  $x_{2c} = 0$  en el circuito abierto.

Se calcula una serie de matrices  $J_{cl}$  cuando  $k$  toma los valores 0, 2, 5 y 600 respectivamente. Los resultados son:

$$\begin{bmatrix} -1.362491 & -0.6694959 & -619.7332 & -1.2068719 \times 10^{-2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3.297030 & -1.620083 & -1499.640 & -2.9204637 \times 10^{-2} \\ -1.199069 & -0.5891942 & -545.3915 & -1.0621384 \times 10^{-2} \end{bmatrix} \quad (42)$$

$$\begin{bmatrix} -3.100373 & -0.6694959 & -619.0889 & 0.2427761 \\ 0 & -2.0000000 & 0 & 0 \\ -2.662746 & -1.620083 & -1500.105 & 0.5874100 \\ -0.9683917 & -0.5891942 & -5448333 & -1.786370 \end{bmatrix} \quad (43)$$

$$\begin{bmatrix} -5.707200 & -0.669459 & -618.1375 & 0.5887622 \\ 0 & -5.000000 & 0 & 0 \\ -1.711320 & -1.620083 & -1500.803 & 1.424718 \\ -0.6223756 & -0.5891942 & -543.9960 & -4.481857 \end{bmatrix} \quad (44)$$

$$\begin{bmatrix} -522.7275 & -0.669459 & -429.4380 & 69.2125 \\ 0 & -600 & 0 & 0 \\ 186.9881 & -1.620083 & -1639.177 & 167.4908 \\ 68.00414 & -0.5891942 & -377.9299 & -539.0868 \end{bmatrix} \quad (45)$$

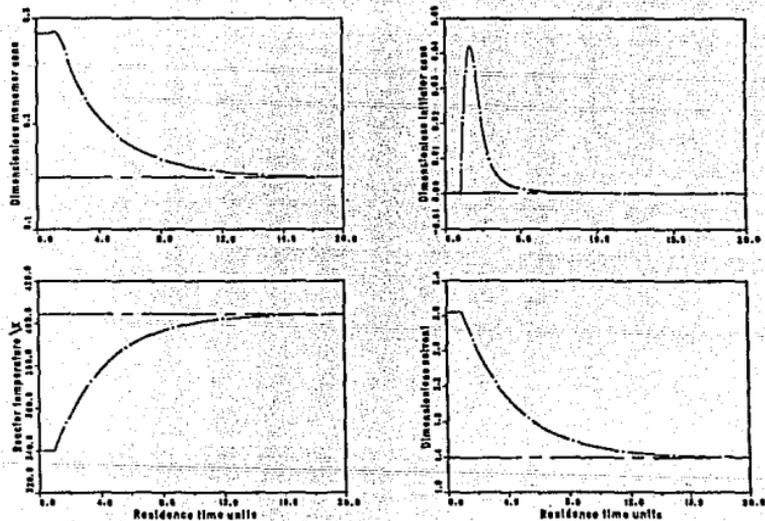
Se observa que los cálculos explícitos muestran que para  $k = 0$ ,  $J_{cl}$  tiene dos valores absolutos muy cerca del origen. Pequeños errores impiden que estas lleguen exactamente al origen.

En cualquier caso, a  $k = 600$ ,  $J_{cl}$  en la ecuación 45 satisface el teorema de Geshgorin, dominio de la hilera, sin

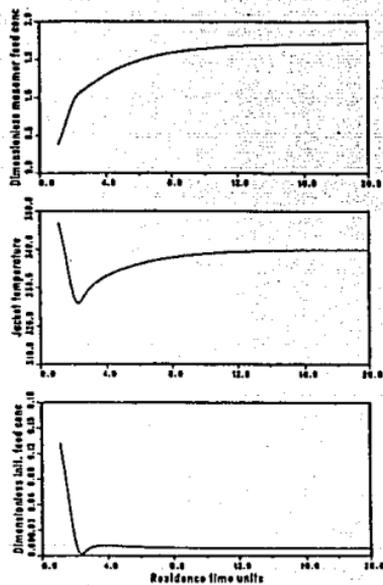
embargo una inspección más estrecha muestra que también se pudo haber parado en  $k = 5$ , puesto que el dominio de la columna diagonal ya se ha obtenido. Por consiguiente, la estabilización relacionada con  $x_d$  es posible. Las simulaciones numéricas exhibieron convergencia del circuito cerrado hacia  $x_d$  para  $k = 5$ , pero ocurrieron violaciones de límites de entrada. Por lo tanto, una reducción en  $k$  tiene lugar hasta que se obtiene un valor de 0.3, para este valor de  $k$  ningún límite de entrada fue violado.

Los resultados se muestran en los esquemas 35 y 36. Otras numerosas simulaciones conducidas desde condiciones iniciales diferentes también convergen al equilibrio deseado sugiriendo que la convergencia es global.

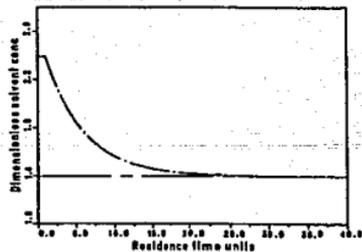
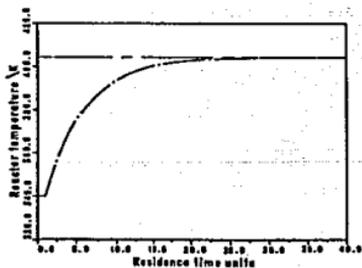
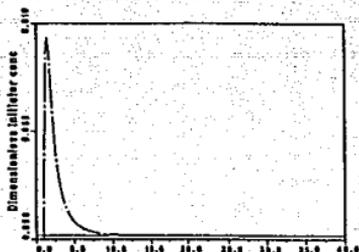
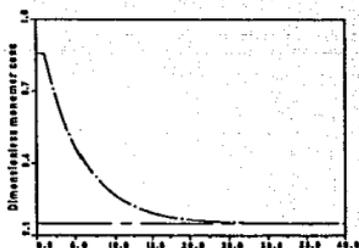
Los resultados de algunas otras condiciones con  $k = 0.2$  se exhiben en el esquema 37. Para este mismo proceso se han utilizado otros métodos de control.<sup>43,51</sup>



Esquema 18. Control por Minimos Cuadrados: Caso de Estudio 1,  
 $k=0.3$



Esquema 19. Entrada Correspondiente al esquema 35.  $k=0.3$



Esquema 20. Control por Mínimos Cuadrados: Caso de Estudio 1,

$k=0.2$

#### IV. POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

Actualmente el proceso de polimerización en suspensión se utiliza para la fabricación de una gran cantidad de plásticos. En este proceso el monómero se dispersa en un fase acuosa mediante agitación y puede polimerizarse para obtener partículas esféricas por medio de un iniciador soluble en el monómero.<sup>9,54</sup>

El problema principal es la formación de gotas de monómero en la fase acuosa tan uniformes como sea posible y la prevención de la coalescencia de estas gotas durante el proceso de polimerización.<sup>53</sup>

La aglomeración de las gotas y la adherencia de estas a las paredes del reactor crea serios problemas de incrementos de calor. Por otra parte, la unión de muchas gotas forma grandes masas difíciles de manejar.<sup>52,55</sup> Todo ello dificulta llevar a cabo prolongadas operaciones tipo batch o de tipo continuo.

La aplicación de agitación ayuda a dispersar el monómero en el medio acuoso. Un monómero orgánico típico insoluble en agua generalmente tiene una tensión superficial más baja que el agua. Cuando dicho monómero se agita en agua, se forma una dispersión inestable y continuamente ocurre rompimiento y coalescencia de las

gotas del monómero. Si la agitación cesa, el sistema agua-monómero se separa en sus dos fases respectivas.

Durante el proceso de polimerización los glóbulos del monómero tienden a permanecer en una dispersión claramente estable hasta que la polimerización procede a un punto en el cual las gotas llegan a unirse y la aglomeración ocurre por la colisión de glóbulos. Esta etapa sucede por la presencia de polímero en el monómero residual o por la coalescencia de partículas de polímero insoluble unidas en una etapa particular de crecimiento. Estas partículas de polímero insoluble tienen una fuerte tendencia a aglomerarse.

En esta parte del proceso la agitación puede ser suficientemente intensa para separar todas las gotas de monómero adheridas y agrupadas.

En general, la sola agitación no es suficiente para conducir los glóbulos como unidades individuales desde el monómero líquido hasta el estado final de polímero rígido. Por consiguiente se utilizan estabilizadores de suspensión para prevenir la coalescencia de los glóbulos tan pronto como la reacción procede. Los altos polímeros solubles en agua tales como la gelatina, la metilcelulosa, el alcohol polivinílico, la polimetacrilamida y las sales de ácidos poliacrílico y polimetacrílico han sido continuamente utilizados como estabilizadores de suspensión tales como los patentados por Crawford y McGrath.<sup>53,57,58</sup>

Los resultados que aportaron los experimentos realizados en la polimerización en suspensión de acrilonitrilo (AN) y acetato de vinilo (VAc) muestran que la presencia del estabilizador

durante la polimerización produce un copolímero de partícula más fina.

Para examinar la estabilidad de la dispersión se efectuaron estudios de copolímeros de AN y VAc obtenidos a un 25% de conversión con la adición de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

A una concentración de 0.1% de estabilizador, el copolímero requiere el máximo tiempo de iniciación cuando el PVP se utiliza como agente de dispersión. La adición posterior de polivinilpirrolidona, PVA y PEG disminuye el peso molecular de los copolímeros de AN-VAc como lo indica el decremento en sus viscosidades específicas (Tabla 8).

Estabilizador	Concentración del estabilizador (%)	$\eta_{sp}$ (a)
PVA (alcohol polivinílico)	0	0.147
	0.05	0.143
	0.1	0.140
	0.2	0.135
PVP (polivinilpirrolidona)	0.05	0.140
	0.01	0.136
	0.02	0.133
PEG (polietilenglicol)	0.1	0.144
	0.2	0.138

(a) En dimetilformamida (DMF) a 25°C

Tabla 8. Efecto del Estabilizador Sobre la Viscosidad de los Copolímeros de AN-VAc.

En los años 1964 a 1968 se postuló que los mecanismos de estabilización por agentes activos de superficie no iónica y aquellos de los estabilizadores poliméricos se deben a barreras estéricas o de solvatación causadas por adsorción y dependen de los factores que afectan la adsorción, o sea, de la concentración y la afinidad. El bajo nivel de los polímeros solubles en agua

utilizados en algunas suspensiones hace que parezca improbable que el relativamente pequeño incremento macroscópico en la viscosidad de la fase acuosa pueda ser la causa principal de la estabilización de los glóbulos suspendidos. El bajo incremento en la viscosidad de la fase acuosa debido a la adición de minerales insolubles en agua los cuales también sirven para inhibir la aglomeración, parece asimismo indicar que la estabilización de la suspensión no se debe a un incremento en la viscosidad macroscópica por sí misma para tal sistema.

Es más probable que los gránulos polímero-monómero estén cubiertos por una capa adsorbida del polímero o de sales inorgánicas insolubles y esta capa es la capa adsorbida del estabilizador de la suspensión que actúa para inhibir la coalescencia y la aglomeración. Este mecanismo de adsorción se basa en el examen microscópico de las partículas granulares de resina.

Las copolimerizaciones de acrilonitrilo y acetato de vinilo se llevaron a cabo a 45°C con diferentes concentraciones de  $K_2S_2O_8$ ,  $SO_2$  y de  $FeSO_4$  para obtener polímeros del rango de viscosidad deseado. Estudiaron el efecto de la variación en la concentración del catalizador sobre el peso molecular del copolímero de AN-VAc.

Se utilizó  $FeSO_4$  como un promotor para la generación de radicales libres en el sistema redox  $K_2S_2O_8-SO_2$ . Los experimentos los realizaron a una concentración constante de estabilizador, 0.1% de PVP basado en el peso del monómero.

La tabla 9 indica que incrementando el porcentaje de

$K_2S_2O_8$  disminuye el peso molecular del polímero a valores constantes de  $SO_2$  y  $FeSO_4$ .

Un incremento en la cantidad de  $FeSO_4$  disminuye el peso molecular de los polímeros pero no lo cambia significativamente.

$K_2S_2O_8$ (%)	$SO_2$ (%)	$FeSO_4$ (ppm)	$\eta_{sp}^{(b)}$
0.5	0.167	0.8	0.747
0.5	0.50	0.8	0.388
0.5	1.0	0.8	0.271
0.5	1.5	0.8	0.222
0.5	2.0	0.8	0.210
0.5	2.5	0.8	0.186
1.0	0.5	0.8	0.205
1.0	1.0	0.8	0.180
1.0	1.5	0.8	0.169
1.0	2.0	0.8	0.142
1.0	2.5	0.8	0.129
0.25	1.0	0.8	0.310
0.50	1.0	0.8	0.271
0.75	1.0	0.8	0.230
1.0	1.0	0.8	0.230
1.5	1.0	0.8	0.175
2.0	1.0	0.8	0.168
2.5	1.0	0.8	0.150
0.5	1.5	0.4	0.230
0.5	1.5	0.8	0.222
0.5	1.5	1.5	0.213
0.5	1.0	0.4	0.280
0.5	1.0	0.8	0.271
0.5	1.0	2.0	0.265

(a) Proporción agua-monomero, 3:1

(b) A 25°C en DMF

Tabla 9. Copolimerización de AN y VAc (91:9) en la Presencia de 0.1% de PVP a 45°C.<sup>(a)</sup>

En este estudio el acotato de vinilo fue seleccionado y utilizado en pequeñas cantidades que no cambian la cinética total de la polimerización del acrílonitrilo como fue sugerido por Tsuda y Peobles. Mas aun, la presencia del estabilizador no varia la cinética total de la copolimerización del AN-VAc. El modelo cinético es similar en ambos casos excepto que la presencia del

estabilizador disminuye el peso molecular del copolímero.<sup>53</sup>

Se considera que la radiación ultrasónica es un método efectivo para prevenir la aglomeración de las gotas y la adherencia de estas a las paredes del reactor durante la polimerización en suspensión.

De los estudios realizados por Hatate *et al.* cuando se irradió ultrasónicamente un reactor para polimerizar en suspensión estireno, se llega a las siguientes conclusiones:

El efecto de la proporción de volumen de las dos fases sobre la energía ultrasónica neta fue muy pequeña como se muestra en la figura 35.

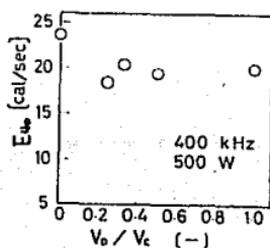


Figura 35. Efecto de la Proporción en Volumen Sobre la Energía Ultrasónica de Entrada.

En la operación batch y en la continua, la irradiación se mantuvo constante a 500 y 400 kHz.

En la polimerización en masa bajo irradiación ultrasónica se obtiene la ecuación (Miyata-Nakashio):

$$\ln \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) = \left( 2 \sqrt{\frac{C_{ko}}{k_d \delta_A'}} \right) \left\{ 1 - \exp \left( -k_d \frac{t}{2} \right) \right\} \quad (46)$$

en donde  $C_A$  es la concentración del monómero y  $C_{ko}$  es la

concentración inicial de  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutironitrilo (AIBN). La velocidad inicial de polimerización  $R_{po}$  fue proporcional a  $\sqrt{C_{k0}}$  en la polimerización en masa prescindiendo de la irradiación ultrasónica.

No obstante  $R_{po}$  bajo irradiación fue más pequeña que  $R_{po}$  sin irradiación, como se muestra en la figura 36 por las líneas de trazos y las líneas continuas respectivamente.

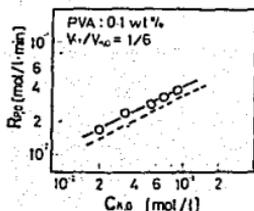


Figura 36. Efecto de la Concentración Inicial de AIBN Sobre la Velocidad Inicial de Polimerización.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la polimerización en masa sin irradiación.

Otros experimentos indican que la cantidad de energía aplicada a la fase monómera no es suficiente para afectar la velocidad de polimerización, pero sí lo es para prevenir la aglomeración de las gotas viscosas y que estas se adhieran al agitador y a las paredes del reactor.

Todo lo anteriormente dicho sugiere que la conversión del estireno y el peso molecular promedio del polímero en la polimerización en suspensión en operación batch bajo irradiación,

pueden ser calculados utilizando la ecuación de velocidad de la polimerización en masa sin irradiación para tomar en cuenta el efecto gel.

En las figuras 37 y 38 se comparan los resultados experimentales de la conversión del estireno y del peso molecular promedio del polímero obtenidos bajo irradiación, observándose buena concordancia en los resultados.

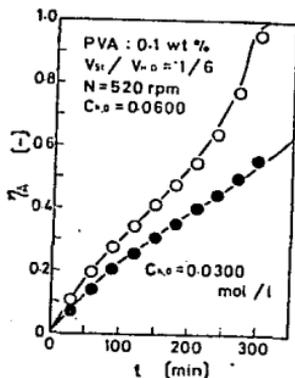


Figura 37. Conversión de Monómero Contra Tiempo.

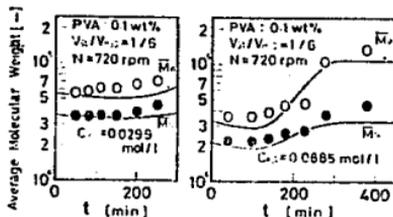


Figura 38. Peso Molecular Promedio Contra Tiempo.

Durante la operación continua compararon los resultados experimentales bajo irradiación con los obtenidos al utilizar la ecuación de velocidad de la polimerización en masa sin irradiación y supusieron dos condiciones extremas:

i) Micro-mezcla completa. Frecuencia infinita de coalescencia y redispersión.  $I = \infty$

ii) Segregación completa.  $I = 0$

En el primer caso, como se ha mostrado, la conversión del estireno,  $\eta_A$  y la concentración del polímero inactivo con  $n$  unidades monómeras ( $C_{Mn}$ ) se representaron por las ecuaciones siguientes:

$$\eta_A = \theta (\gamma/\delta'_A) (1-\eta_A) \sqrt{C_k} \quad (47)$$

$$C_{Mn}/\rho = \theta (1-\epsilon) \epsilon^{n-1} (\sqrt{R_i}/\delta'_A \nu) \quad (48)$$

$$\{T_{fA} C_A/\rho + (N-1) (1-\epsilon) \delta'_A \nu \sqrt{R_i}/2\epsilon\rho\}$$

en donde

$$C_k = I_f / \{ (1 + k_d \theta) (1 - 0.179 \eta_A) \} \quad (49)$$

$$\epsilon = 1 - (T_{fA} + R_i/R_p) \quad (50)$$

$$R_i = 2k_d f_{ie} C_k \quad (51)$$

$$R_p = (\gamma/\delta'_A) C_A \sqrt{C_k} \quad (52)$$

$\gamma$  ( $\epsilon$  o  $\nu$ ) y  $\epsilon$  son los factores de corrección de la constante de velocidad y la eficiencia del iniciador por el efecto gel respectivamente.

La densidad de la solución de polímero,  $\gamma$  y  $\epsilon$  se calcularon a partir de la conversión del monómero  $\eta_A$  utilizando curvas de correlación.

El número de grado de polimerización promedio  $\overline{DP}_N$  y el peso del grado de polimerización promedio  $\overline{DP}_W$  se calcularon a

partir de las siguientes ecuaciones:

$$\overline{DP}_N = 1 / (T_{fA} + R_L / 2R_p) \quad (53)$$

$$\overline{DP}_w = 2 (T_{fA} + 3R_L / 2R_p) / (T_{fA} + R_L / R_p)^2 \quad (54)$$

En el segundo caso, si se supone una dispersión uniforme de las gotas en el reactor,  $\eta_A$  y  $C_{Mn}$  se representan por las siguientes ecuaciones:

$$\eta_A = \int_0^{\infty} \langle \eta_A \rangle_{\text{BATCH}} e^{-t/\theta} d(t/\theta) \quad (55)$$

$$C_{Mn/\rho} = \int_0^{\infty} \langle C_{Mn/\rho} \rangle_{\text{BATCH}} e^{-t/\theta} d(t/\theta) \quad (56)$$

en donde

$$\langle \eta_A \rangle_{\text{BATCH}} = \int_0^t \langle \gamma / \delta_A' \rangle \sqrt{ckf} e^{-k_d t / 2} dt \quad (57)$$

$$\langle C_{Mn/\rho} \rangle_{\text{BATCH}} = \int_0^t (1 - \tau) \tau^{n-1} \sqrt{R_L / \delta_A} \nu \{ T_{fA} C_{A/\rho} + (N-1) (1 - \tau) \delta_A \nu$$

$$\sqrt{R_L / 2 \nu} \} dt \quad (58)$$

$$\overline{DP}_N = \langle C_{if/\rho_f} \rangle \eta_A \int_1^{\infty} \langle C_{Mn/\rho} \rangle dn \quad (59)$$

$$\overline{DP}_w = \int_1^{\infty} \eta^2 \langle C_{Mn/\rho} \rangle dn / \langle C_{if/\rho} \rangle \eta_A \quad (60)$$

Los resultados de  $\eta_A$ ,  $\overline{DP}_N$  y  $\overline{DP}_w$  para ambos casos se muestran como una función del tiempo de residencia promedio  $\theta$  por las curvas continuas en las figuras 39 a 41 respectivamente.

Encontraron que las dos curvas para las dos condiciones extremas tienen un punto de intersección en la región en donde el efecto gel llega a ser considerable y que esa frecuencia de la coalescencia tiene una gran influencia sobre la conversión y el  $\overline{DP}_N$  en la región donde  $\theta$  es más grande que en la intersección.

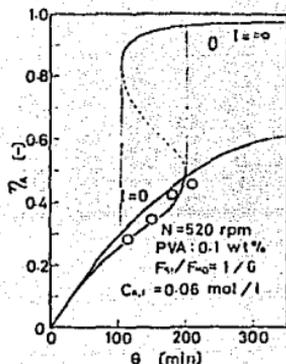


Figura 39. Conversión de Monómero Contra el Tiempo de Residencia Promedio.

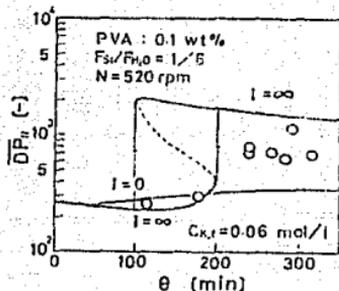


Figura 40. Número del Grado de Polimerización Promedio Contra el Tiempo de Residencia Promedio.

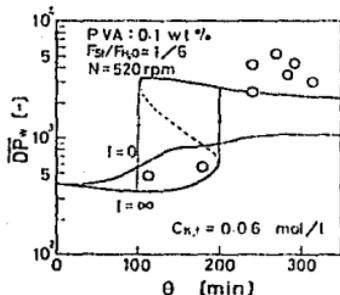


Figura 41. Peso del Grado de Polimerización Promedio Contra el Tiempo de Residencia Promedio.

Por otra parte, en la región en donde  $\theta$  es más pequeño que en la intersección existen tres estados permanentes para el caso de micro-mezcla completa, esto es, existen dos estados permanentes estables y uno inestable como se muestra en la polimerización en solución del estireno.

En otras palabras, los resultados anteriores sugieren que en la región en donde el efecto gel llega a ser considerable, la

conversión y el peso molecular promedio son influenciados notablemente por las condiciones de operación, las cuales afectan la frecuencia de la coalescencia; por ejemplo la velocidad de agitación, el tipo de agitador, las condiciones de la irradiación ultrasónica, etc.

Los resultados de  $\eta_A$ ,  $\overline{DP}_N$  y  $\overline{DP}_V$  bajo irradiación son exhibidos en las figuras 39 a 41 respectivamente.

En todos los experimentos, la aglomeración y la adherencia de las gotas se previnieron por irradiación, pero en la corrida experimental en donde  $\theta$  es mayor de 240 minutos fue muy difícil realizar el estado permanente estable.

Esto es, la proporción en volumen de la fase dispersa a la fase acuosa en el reactor empezó a cambiar después de que la alimentación de aproximadamente dos veces el volumen del reactor pasó a través de este, debido a que la velocidad de flujo de salida utilizada en el reactor fue también baja para quitar las partículas polímeras en la tubería de salida.

Los resultados experimentales bajo el estado permanente estable,  $\theta < 240$  minutos, existieron en la región entre dos curvas para las dos condiciones extremas y sugieren que la frecuencia de coalescencia no es pequeña como se muestra en las figuras 39 y 41.

Sin embargo, es muy difícil determinar los valores de dicha frecuencia a partir de esos resultados experimentales.

Por otra parte, los resultados experimentales de  $\overline{DP}_V$  para  $\theta > 240$  minutos llegan a ser mayores que los valores calculados para  $I = \infty$  a pesar de que los resultados experimentales

de  $\overline{DP}_N$  existieron en la región entre dos curvas para las dos condiciones extremas.

Este resultado sugiere que los valores de  $Q$  ( $Q = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) del polímero llegan a ser muy grandes, alrededor de 5, es decir que el polímero tuvo una amplia distribución de peso molecular la cual no fue estimada por el cálculo a estado permanente.

Es muy difícil que esto sirva para estimar la distribución de peso molecular del polímero a estado transiente, tomando en cuenta la frecuencia de la coalescencia y el cambio de la proporción en volumen de la fase dispersa a la fase acuosa en el reactor.<sup>52,54</sup>

El uso de parámetros de solubilidad es hasta el momento la única forma práctica de predecir este comportamiento en la solubilidad de los polímeros.<sup>56</sup> El parámetro de solubilidad es un método conveniente para la estimación de las actividades de los solventes para un número de sistemas polímeros.

Los procesos en suspensión para preparar polimetacrilato de metilo y resinas de intercambio iónico basadas en los copolímeros divinilbenceno-estireno son buenos ejemplos en los cuales el polímero es soluble en el monómero. Estos sistemas pueden ser descritos como una sola fase en la gota monómera.

La solubilidad del polímero en su monómero afecta la microestructura interior en la gota polimerizante y a la partícula polímera resultante. Por consiguiente, la solubilidad polímero-monómero afecta la morfología de las partículas polímeras.<sup>9,54,58</sup>

A diferencia de otras aproximaciones, los parámetros de solubilidad tienen la aptitud de predecir la solubilidad de un

polimero en una mezcla de solventes a partir de dos series de parámetros, en donde una serie es específica para los solventes puros individuales e independientes del polimero y la otra serie es específica para el polimero e independiente de la mezcla de solventes.

En primer lugar, se tratara el sistema de parámetros de Hansen y posteriormente el sistema de parámetros de Hildebrand.

El sistema de parámetros de solubilidad de Hansen contiene tres parámetros:  $\delta_n$ , no polar;  $\delta_p$ , polar y  $\delta_h$ , enlace de hidrógeno. Estos tres parámetros están relacionados con el parámetro de solubilidad ( $\delta_T$ ) por la siguiente ecuación:

$$\delta_T = (\delta_n^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (61)$$

Hansen encontró empíricamente que la mayoría de las regiones de solubilidad poliméricas pueden representarse por medio de una esfera en un espacio de solubilidad tridimensional. Esta región puede caracterizarse por cuatro parámetros:  $\delta_{np}$ ,  $\delta_{pp}$  y  $\delta_{hp}$ , las coordenadas del centro de la esfera y R, el radio de la esfera. Entonces la distancia dentro del espacio de solubilidad tridimensional entre un polimero y un solvente puede ser calculada como:

$$\Delta\delta = \left\{ 2(\delta_{np} - \delta_{ns})^2 + (\delta_{pp} - \delta_{ps})^2 + (\delta_{hp} - \delta_{hs})^2 \right\}^{1/2} \quad (62)$$

El subíndice p en  $\delta_{np}$  se refiere al polimero y s se refiere al solvente.

Si el solvente es una mezcla de solventes puros, los parámetros de solubilidad de las mezclas pueden ser calculados por:

$$\delta_{lm} = \sum_j^m \phi_j \delta_{lj} \quad (63)$$

donde  $\phi_j$  es la fracción volumen del  $j$ -ésimo componente,  $\delta_{ij}$  es el parámetro de solubilidad del  $j$ -ésimo componente,  $i = n, p, h$  y  $m =$  número de componentes de la mezcla.

De los resultados de Flory (1953), Bristow-Watson (1958) y la ecuación de Mark-Houwink se llega a la siguiente ecuación:

$$V_m (n)^{1/(2\alpha - 1)} = k_x - k_{xx} V_m \Delta \delta^2 \quad (I) \quad (64)$$

Alternativamente, utilizando la ecuación de Stockmayer-Fixman (1963) los resultados de Flory y los resultados de Bristow-Watson se obtiene:

$$(n) = k_x V_m^{1/2} \left[ 1 + \frac{k_2}{V_m} (1/2 - k_3 - V_m \Delta \delta^2) \right] \quad (65)$$

Suponiendo que  $k_x/V_m \approx$  constante y combinando constantes, resulta (Matsuo, 1979):

$$(n) = k_x - k_{xx} V_m \Delta \delta^2 \quad (II) \quad (66)$$

La ecuación siguiente es empírica:

$$(n) = k_x - k_{xx} V_m^{1/2} \Delta \delta \quad (III) \quad (67)$$

Al utilizar estas ecuaciones para los datos de correlación se ha supuesto que la viscosidad intrínseca puede sustituirse por la viscosidad inherente cuando la concentración del polímero es de 0.5 g/dl.

Los resultados a los que llegaron se muestran en la tabla 10, en ella se muestran los tres componentes de los parámetros de solubilidad y el volumen molar de los 34 solventes utilizados.

Las viscosidades inherentes medidas de aquellas parejas de solvente-polímero que formaron soluciones se dan en la tabla

11.

Solvente	$\delta_n$	$\delta_p$	$\delta_h$	$V_m$
Butilcarbino l	7.8	3.4	5.2	170.3
Acetona	7.6	5.1	3.4	73.0
Anilina	9.5	2.5	5.0	90.8
Disulfuro de carbono	10.0	0	0	60.1
Ciclohexano	8.2	0	0.1	107.7
Nitrobenceno	9.8	4.2	2.0	101.8
Diisobutilcetona	7.8	1.8	2.0	176.0
Acetonitrilo	7.5	8.8	3.0	52.2
Isofeno	8.1	4.0	3.6	149.0
Tolueno	8.8	0.7	1.0	106.0
Clorobenceno	9.3	2.1	1.0	101.3
Bromobenceno	10.0	2.7	2.0	104.6
Cloruro de metileno	8.9	3.1	3.0	63.8
N-Metilpirrolidinona	8.8	6.0	3.5	96.1
Butirolactona	9.3	8.1	3.6	76.2
Acido fórmico	7.0	5.8	8.1	37.6
Metil-iso-butilcetona	7.5	3.0	2.0	125.3
Propionitrilo	7.5	7.0	2.7	70.1
Tetrahidrofurano	8.2	2.8	3.9	81.7
Heptano	7.5	0	0	144.6
Ciclohexanol	8.5	2.0	6.6	103.7
Dimetilsulfóxido	9.0	8.0	5.0	60.0
Diacetonalcóhol	7.7	4.0	5.3	124.3
2-Propanol	7.7	3.0	8.0	76.8
1-Octanol	8.3	1.6	5.8	157.7
Etilendiamina	8.1	4.3	8.3	67.3
Tetrabromoetano	11.1	2.5	4.0	116.8
Carbonato de propileno	9.8	8.8	2.0	84.3
Metanol	7.4	6.0	10.9	40.3
Etilenglicol	8.3	5.4	12.7	55.6
Etanolamina	8.4	7.6	10.4	59.5
Formamida	8.4	12.8	9.3	39.8
Dipropilenglicol	7.8	9.9	9.0	130.4
Diethylentriamina	8.2	6.5	7.0	108.0

Tabla 10 Propiedades del Solvente

Los valores de las constantes y de los parámetros en las tres ecuaciones se determinaron como sigue:

1. Valores iniciales de los parámetros de solubilidad iguales a los del cloruro de metileno.

2.  $\bar{a}$  inicial = 0.65.

3. Cálculo de  $V_m \Delta \delta^2$  para cada solvente y de  $V_m \frac{1}{n_h(2n-1)}$  para cada pareja polímero-solvente.

4. Los valores iniciales de  $k_I$  y  $k_{II}$  se obtuvieron

gráficamente.

5. Se midió la bondad de ajuste mediante la raíz cuadrada del error promedio (RMSE).

$$RMSE = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (n_{calculada} - n_{medida})^2}{N} \right]^{1/2} \quad (68)$$

Se asignó para los no solventes  $(n_{inh})_{medida} = 0$  al igual que para las  $n_{inh}$  negativas calculadas.

6. Se efectuó un proceso iterativo hasta que el cambio en RMSE fue de 0.002 y de igual forma la variación mínima en  $\bar{a}$  se fijó en 0.05.

$$\text{Mediante la relación } R' = \left[ \frac{k_I}{k_{II}} \right]^{1/2} \quad (69)$$

se puede predecir la solubilidad:

Si  $V_m^{1/2} \Delta\delta \leq R'$  se predice la solubilidad.

Si  $V_m^{1/2} \Delta\delta > R'$  se predice la no solubilidad.

Experimentalmente se encontraron solventes anómalos con valor  $V_m^{1/2} \Delta\delta > 1.1R'$  y no solventes anómalos con valor de  $V_m^{1/2} \Delta\delta > 0.9R'$ .

Por consiguiente, debido a los pocos solventes anómalos encontrados, lo mejor es el ajuste para la solubilidad-no solubilidad.

Para comparar entre la solubilidad con tres parámetros y con un solo parámetro, se utilizó la correlación de la ecuación (II), la ecuación 60 y el parámetro de la diferencia de solubilidad ( $\Delta\delta$ ) para el parámetro de solubilidad total.

$$\Delta\delta_T = \delta_{tp} - \delta_{lv} \quad (70)$$

Los resultados se resumen en la tabla 12.

Solvente	Polimero		
	PMMA	PEMA	PBMA
Butilcarbinol			0.39
Acetona	0.82	0.75	0.43
Anilina	1.28	0.91	0.47
Disulfuro de carbono			0.36
Ciclohexano			0.25
Nitrobenzeno	1.45	0.85	0.40
Diisobutilcetona		0.61	0.50
Acetonitrilo		0.35	
Isoforeno		0.80	0.34
Tolueno	1.41	1.12	0.61
Clorobenceno	1.48	0.98	0.62
Bromobenceno	1.26	0.91	0.55
Cloruro de metileno	1.92	1.32	0.81
N-Metilpirrolidona	1.39	0.68	0.36
Butirolactona	0.49	0.24	
Acido fórmico	1.27	0.35	
Metil-iso-butilcetona		0.73	0.32
Propionitrilo	0.68	0.70	0.32
Tetrahidrofurano	1.32	1.00	0.66

Tabla 11. Viscosidades Inherentes del Polimetacrilato de Metilo Polimetacrilato de Etilo y Polimetacrilato de Butilo en Varios Solventes.

Polimero	Criterio	Parámetros de Solubilidad	
		Uno	Tres
PMMA	error, RMSE	0.51	0.22
	solventes anómalos	10	3
PEMA	error, RMSE	0.29	0.11
	solventes anómalos	8	3
PBMA	error, RMSE	0.16	0.05
	solventes anómalos	5	1

Tabla 12. El Efecto de Usar Uno Contra Tres Parámetros de Solubilidad Sobre el Grado de Correlación.

Estos resultados muestran que la aproximación de tres parámetros da una mejor correlación.

Por otra parte la mayoría de los métodos para correlacionar la solubilidad-no solubilidad por medio de la capa de solubilidad no incluyen  $V_m$  en el cálculo.

Los resultados resumidos en la tabla 13 muestran que al incluir el término del volumen molar se mejora significativamente

la correlación. También se muestra que se obtiene una mejoría de correlatividad en la estimación de la solubilidad por medio de la solubilidad-no solubilidad.

Polímero	Criterio	Volumen Molar	
		no	si
PMMA	error, RMSE	0.34	0.22
	solventes anómalos	6	3
PEMA	error, RMSE	0.18	0.11
	solventes anómalos	6	3
PBMA	error, RMSE	0.09	0.05
	solventes anómalos	4	1

Tabla 13. El Efecto de Incluir el Volumen Molar Sobre el Grado de Correlación.

Los resultados de una comparación de las tres ecuaciones utilizando los parámetros de tres componentes e incluyendo el término de volumen molar del solvente se muestran en la tabla 14.

Polímero	Criterio	Ecuación de Viscosidad		
		I <sup>a</sup>	II	III
PMMA	error, RMSE	0.12	0.22	0.25
	solventes anómalos	2	3	5
PEMA	error, RMSE	0.10	0.11	0.12
	solventes anómalos	2	3	4
PBMA	error, RMSE	0.05	0.05	0.05
	solventes anómalos	1	1	1

a)  $\bar{a} = 0.70$

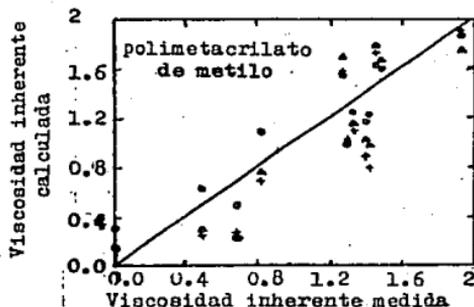
Tabla 14. El Efecto de la Ecuación de Viscosidad Utilizada Sobre el Grado de Correlación.

Las diferencias entre las tres ecuaciones se muestran gráficamente en el esquema 21.

Las coordenadas de las cubiertas de solubilidad de los tres polímeros determinadas por las tres ecuaciones de viscosidad, así como por el método de solubilidad-no solubilidad están resumidas en la tabla 15.

Como se ha visto anteriormente, el comportamiento de cuatro de los solventes en combinación con alguno de los polímeros

no puede ser explicado por ninguna de las ecuaciones de correlación.



Esquema 21. Plano de Viscosidad Calculada ( $\Delta\delta$  definida por la ecuación II) Contra Viscosidad Medida.

o) Usando la ecuación 9;  $\Delta$ ) Usando la ecuación 12; +) Usando la ecuación 13.

Dos de estos solventes, butilcarbinol y ácido fórmico exhiben una solvencia más grande que la predicha. En ambos casos es un resultado del valor demasiado alto que se obtuvo para  $\delta_h$ .

Es interesante resaltar que el ácido fórmico puede dimerizar por enlace de hidrógeno y el butilcarbinol puede internamente enlazarse con hidrógeno para formar una estructura de

anillo.

En la medida en que el dímero o la estructura de anillo estén presentes, el  $\delta_h$  efectivo de ambos solventes será menor que los valores reportados en la literatura.

Este valor efectivo más bajo de  $\delta_h$  puede ser la razón de la solvencia mayor observada para estos solventes. Los otros dos solventes que son excepción son el disulfuro de carbono y el ciclohexano. Estos solventes tienen menor poder de disolución que las predichas. No se tiene explicación racional para el comportamiento excepcional de estos dos solventes.<sup>59,63</sup>

Polímero	Método	$\delta_n$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_t$	R'
PMMA	viscosidad I	9.5	3.7	0.9	10.2	46.4
	viscosidad II	9.3	2.9	2.3	10.0	43.9
	viscosidad III	9.3	3.0	2.6	10.1	51.2
	solubilidad	9.5	5.2	0.5	10.8	a
PEMA	viscosidad I	8.8	2.9	1.3	9.4	48.8
	viscosidad II	8.9	3.0	1.7	9.5	52.3
	viscosidad III	8.8	3.0	1.8	9.5	54.9
	solubilidad	8.8	4.7	1.2	10.0	a
PBMA	viscosidad I	8.5	2.9	2.0	9.2	40.1
	viscosidad II	8.7	2.9	1.9	9.4	46.9
	viscosidad III	8.7	2.7	2.0	9.3	50.4
	solubilidad	8.8	4.1	1.5	9.8	a

a) No utilizando el término de volumen molar del solvente (Vandyk, 1978).

Tabla 15. Efecto del Método Utilizado Sobre las Coordenadas de la Cubierta de Solubilidad.

Existe un grupo de parámetros de dimensión (presión)<sup>1/2</sup> que están relacionados con las propiedades cohesivas de los materiales y el término *parámetro de cohesión* es una buena descripción general.

El parámetro de solubilidad original definido por Hildebrand y Scott es:  $\delta = [C\Delta^g_H - RTD/V]^{1/2}$

El significado del término cohesión y de la dimensión

(presión)<sup>1/2</sup> son claros cuando se considera que al mezclar i con j el cambio en la densidad de energía cohesiva o presión cohesiva está dado por el intercambio de energía cohesiva o intercambio de presión cohesiva A:

$$i_j_A = i_c + j_c - 2i_j_c$$

La unidad más conveniente para los parámetros de cohesión es MPa<sup>1/2</sup>, que es numéricamente igual a J<sup>1/2</sup>cm<sup>3/2</sup> y a MJ<sup>1/2</sup>m<sup>-3/2</sup> y además: 1 cal<sup>1/2</sup>cm<sup>-3/2</sup> = 2.0455 J<sup>1/2</sup>cm<sup>-3/2</sup>

Los parámetros de cohesión proporcionan uno de los métodos más simples para correlacionar y predecir las propiedades cohesivas y adhesivas de los materiales a partir de un conocimiento de las propiedades de los componentes individuales. Por lo tanto, es de esperar que habrá severas limitaciones para su uso. Este método es realmente una versión semi-cuantitativa del postulado *semejante disuelve a semejante*.

Para los polímeros no es usualmente posible obtener la entalpia de vaporización directamente, de tal manera que realmente no hay una alternativa para la determinación empírica de valores, los cuales proporcionen la mejor descripción en todos sentidos de varias propiedades: solubilidad, dilatación, compatibilidad polímero-polímero y polímero-líquido.

Aun sin introducir los valores de cristalinidad, no obstante los polímeros pueden parecer líquidos pero no son líquidos, de tal forma que el concepto de parámetro de cohesión debe ser ligeramente diferente.

K.L. Hoy (1970) propuso el término *camaleónico* para aquellos compuestos que tienen la habilidad de asumir el carácter

del ambiente circundante.

Por dimerización o asociación intramolecular, el que de otra manera sería un material polar, puede comportarse de una forma no polar y por lo tanto minimizando la energía. Ejemplos de ellos son la dimerización de ácidos carboxílicos y la asociación intramolecular de éteres glicólicos.

Es claro que los parámetros de cohesión de las formas asociadas y disociadas de estos y otros materiales dependen de las situaciones en las cuales ello ocurra.

Cuando se dice que el parámetro de enlace de hidrógeno de Hansen  $\delta_h$  del etanol es 20 MPa<sup>1/2</sup> ello significa que dentro del etanol puro  $\delta_h^2$  es el grado de cohesión debido al enlace de hidrógeno y presumiblemente se infiere que  $\delta_h$  refleja la capacidad de enlace de hidrógeno en una mezcla.

Un método común para obtener los parámetro de Hildebrand para polímeros es determinar el efecto sobre el polímero de una serie de solventes con valores del parámetro de Hildebrand gradualmente incrementados para formar un *espectro de solventes*. El parámetro de Hildebrand del polímero es tomado como el punto promedio del rango de parámetros de Hildebrand del solvente que proporciona miscibilidad completa, o bien la máxima dilatación en el caso de un polímero de enlace transversal al cual no disuelve.

Normalmente los solventes están clasificados en tres categorías: Enlace de hidrógeno fuerte, moderado y débil.

El solvente seleccionado es generalmente agregado a 1 ó 2 gramos de muestra del polímero sólido en un tubo de prueba con una cantidad de solvente tal que la solución final tenga la

composición correcta para ese polímero en uso normal.

La mezcla puede ser calentada y agitada para incrementar la rapidez de disolución pero después se enfría y se observa a temperatura ambiente.

Un control fino sobre los valores del parámetro de Hildebrand del solvente puede ser proporcionado utilizando mezclas de solventes. El parámetro efectivo de Hildebrand de una mezcla se calcula sobre la base de una fracción volumen promedio.

Alternativamente, se pueden utilizar métodos de contribución de grupos. La masa molar, la temperatura a la cual la suspensión del polímero llega a ser homogénea y otras propiedades relacionadas con la solubilidad pueden utilizarse para evaluar el parámetro de Hildebrand de un polímero.

Enseguida se presentan algunos ejemplos de aplicación de parámetros de Hildebrand.

En el primer ejemplo el efecto de la autoasociación del solvente sobre la solubilidad del polímero se refiere a la dilatación de elastómeros en varias mezclas de alcoholes superiores y metanol.

A excepción de un fluorocarburo existe una correlación razonable entre el parámetro de cada mezcla de solventes y el grado de dilatación del polímero. De los valores del parámetro de Hildebrand de las mezclas de alcoholes, el elastómero fluorocarbonado Viton A debería mostrar máxima dilatación en una mezcla que contenga 15% de metanol.

En lugar de ello, la dilatación continúa incrementándose sin llegar a alcanzar un máximo antes de llegar al 100% de

dilatación en el metanol puro. No se observó este comportamiento en alcoholes superiores.

Los parámetros de Hansen son más informativos (tabla 16).

	$\delta_d / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_p / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_h / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_t / \text{MPa}^{1/2}$
Teflón (similar al Viton)	15.3	7.2	5.3	17.8
Metanol	15.1	12.3	22.3	29.7
Metanol (calculado sobre las bases de autoasociación)				20.0

d (dispersión) = D (no polar)

Tabla 16. Valores de Parámetros de Hansen.

En las mezclas de metanol, alcoholes superiores y Viton, el metanol está asociado de manera que no puede de alguna forma enlazarse a hidrógeno. El resultado es que el parámetro de Hildebrand efectivo de la mezcla es mucho menor semejándose más a un éter que a un alcohol y siendo muy similar a aquel del fluorocarburo.

Las constantes de atracción atómica, más que las de grupo, se requieren para el cálculo anteriormente mencionado pero estas todavía no han sido refinadas adecuadamente, especialmente para parámetros de Hansen.

En términos de parámetros de Hildebrand, Van Krevelen desarrolló un grupo de constantes de atracción atómica en su trabajo sobre solventes para carbón y puede aplicarse a los oligómeros de metanol. La atracción molar se define:  $F = \delta V$  en la que  $\delta = \sum_z zF/v$  ó  $\sum_z zF / \sum_z zv$  para la suma de grupos o átomos z. Para metanol ( $V = 40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) el cálculo se muestra en la figura 18. Algunos datos requeridos se muestran en la tabla 17.

z (átomo)	tipo de enlace	$z^2 F/cm^{3/2} mol^{-1}$
C		0
H		140
O	éter	256
O	Alcohol primario	736

Tabla 17. Constantes de Atracción Atómica.

z (tipo de enlace)	$\sum z^2 F$
(i) como CH <sub>3</sub> OH	
4H	560
O (alcohol)	736
C	0
	1296 cm <sup>3/2</sup> mol <sup>-1</sup>
$\delta = 1296/40 = 32 \text{ Mpa}^{1/2}$	
(ii) como	
4H	560
O (éter)	256
C	0
	816
$\delta = 816/40 = 20 \text{ MPa}^{1/2}$	

Tabla 18. Cálculo del Parámetro de Hildebrand del Metanol a Partir de Constantes de Atracción Atómica.

El segundo ejemplo se refiere a la solubilidad de antioxidantes fenólicos en alcanos de peso molecular bajo con valores conocidos de parámetros de Hildebrand. Se encontró que estos parámetros para los antioxidantes fueron consistentes dentro de  $\pm 0.4 \text{ MPa}^{1/2}$  (Tabla 19).

En contraste, los parámetros de Hildebrand para los antioxidantes derivados a partir de sus solubilidades en polietileno de baja densidad y en polipropileno y que fueron corregidos por la energía libre requerida para convertir el antioxidante cristalino a líquido se desviaron por arriba de  $2 \text{ Mpa}^{1/2}$ . Los parámetros de Hildebrand de los antioxidantes

también se calcularon por métodos de contribución de grupos y se encontró que están en el mismo rango de aquellos determinados por las solubilidades en líquidos y en polímeros, pero también muestran variación considerable.

Solvente,	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$	Topanol CA	Antioxidante IonoX 330	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$ Irganox 1010
Octano,	14.4	18.8	17.0	18.6
Dodecano	15.3	19.2	17.2	19.0
Octadecano	15.6	19.4	17.4	19.0
Dimetilpentano	13.7	18.6	16.6	18.0
Pentametilheptano	14.8	19.0	16.6	18.4
Polipropileno	15.2	18.6	15.1	17.0
LD Polietileno	15.5	18.2		17.6

Tabla 19. Parámetros de Hildebrand de Antioxidantes Determinados por Interacción con Varios Solventes.

En este caso en que la solubilidad del antioxidante en el polímero es muy pequeña, del orden de 0.15 a 0.4% en peso, y que se requieren conocer dichas solubilidades con precisión los parámetros de Hildebrand son inadecuados para una predicción confiable, sin embargo para algunos otros propósitos  $\pm 2 \text{ MPa}^{1/2}$  puede ser adecuado.

En un ejemplo final de las limitaciones de la aproximación de los parámetros de cohesión se consideran los resultados obtenidos por Takahashi, quien determinó los parámetros de Hildebrand de cinco resinas poliéster insaturadas, anhídrido maleico y ácido succínico en varias proporciones, dos moles de estireno por cada mol de anhídrido maleico, con diferentes extensiones de enlaces transversales (tabla 20).

Es claro que cuando se busca tener diferencias pequeñas en el comportamiento, los parámetros de cohesión pueden ser no

apropiados; en tales caso aún la dirección de el cambio del parámetro de Hildebrand como una función del enlace transversal es incierto.

Método	1	2	3	4	5
	incremento del grado de enlaces transversales				
Experimental	18.2-20.1	18.1-19.4	10.1-19.4	18.9-22.4	19.1-24.2
Bristow y	19.4	19.1	18.8	22.3	24.0
Watson (ajuste de pendiente e intersección)					
Contribución de grupo					
Small	20.0	19.8	19.6	19.5	19.3
Hoy	20.6	20.5	20.3	20.3	20.1
van Krevelen	17.9	18.2	18.4	18.6	18.6

Tabla 20. Parámetros de Hildebrand ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) de Resinas Poliéster con Varios Grados de Enlaces Transversales.

El estado actual de los parámetros de cohesión y solubilidad, puede resumirse así:

i) Los parámetros de Hildebrand proporcionan una amplia indicación cualitativa del comportamiento de la mayoría de los sistemas solvente-polímero con algunas limitaciones severas.

ii) Los parámetros de Hansen y los grupos similares de parámetros de cohesión dan una medida semi-cuantitativa de la magnitud de la interacción para la mayoría de los sistemas solvente-polímero con algunas desviaciones dramáticas.

iii) Un grupo de parámetros de cohesión-interacción es necesario para una predicción real, pero los valores no han sido todavía determinados para la mayoría de los polímeros.

iv) Se deben ejercer extremas precauciones cuando cualquiera de los componentes es capaz de interacciones específicas, especialmente cuando los componentes difieren grandemente en este aspecto.

v) No puede esperarse que los parámetros de cohesión

predigan diferencias relativamente menores en el comportamiento.

vi) Métodos cromatográficos son promisorios para evaluar los parámetros de cohesión-interacción.<sup>27,60,64-66</sup>

Para las etapas de proceso tales como la polimerización, la desvolatilización, la plastificación y la adición de otros aditivos se requiere un conocimiento de la termodinámica de la solución polimera. Uno de los parámetros termodinámicos es la actividad del solvente.<sup>60</sup>

Otro aspecto relacionado con el tema es la remoción del monómero. La conversión a la cual se detienen las polimerizaciones depende del sistema, pero el reactor puede contener entre 1 y 10% de monómero sin reaccionar en relación al monómero cargado.

El monómero está dividido entre las fases acuosa y plimera y generalmente se recupera del sistema para recircularse.

El monómero es usualmente removido de los polimeros en suspensión a una temperatura mayor de la temperatura de transición vítrea del sistema ( $T_g$ ). Los coeficientes de difusión de los monómeros pueden incrementarse por al menos un orden de magnitud justamente arriba de  $T_g$ .<sup>9,69-72</sup> Aumentando la temperatura del sistema, por lo general se tiene el mismo efecto sobre la solubilidad del monómero en las fases acuosa y polimera. El modelo de Flory-Huggins para la actividad del solvente determina muchos sistemas binarios polimero-solvente sobre pequeños rangos de temperatura arriba de  $T_g$ .

En este apartado se presenta un método de correlación termodinámica para la actividad del solvente en soluciones polimeras como función de la concentración. El método se

desarrolla teóricamente a partir de la consideración de soluciones atómicas, sin embargo muestra buena concordancia con los datos experimentales obtenidos para algunos sistemas polímero-solvente que tienen interacciones entálpicas. El modelo es comparado con los modelos de Flory-Huggins y Unifac-FV. Este modelo se denomina Solución Analítica de Grupos (ASOG).<sup>68,79</sup>

Los conceptos de contribución de grupos se han utilizado sucesivamente en los modelos de varios fenómenos físicos y químicos. Reduciendo un compuesto químico a un conjunto de grupos funcionales, es posible reducir bastante la cantidad de información que necesita almacenarse.

En el modelo ASOG las dos contribuciones al coeficiente de actividad son la parte entrópica ( $\gamma_1^S$ ) y la parte entálpica ( $\gamma_1^U$ ).

El coeficiente de actividad entrópica está dado por:

$$\ln \gamma_1^S = 1 - R_1 + \ln R_1 \quad (71)$$

en donde  $R_1$  es el término asignado al componente 1, el solvente, y está relacionado por:

$$R_1 = \frac{S_1}{S_1 X_1 + S_2 X_2} \quad (72)$$

En donde los términos  $S_1$  y  $S_2$  se refieren a los números de grupo asignados para las moléculas de solvente y polímero respectivamente y los términos  $X_1$  y  $X_2$  son las fracciones mol de los componentes 1 ó 2 dentro de la solución.

La proporción  $\frac{S_2}{S_1}$  es por definición la misma que  $\frac{M_2}{M_1}$  en donde  $M_1$  es el peso molecular del solvente y  $M_2$  es el número del peso molecular promedio del polímero.

El coeficiente entálpico es:

$$\ln \gamma_i^0 = \sum_k \nu_{ki} \ln \Gamma_k - \sum_k \nu_{ki} \ln \Gamma_k^* \quad (73)$$

en donde  $\nu_{ki}$  es el número de grupos funcionales de tipo  $k$  en la molécula de solvente,  $\Gamma_k$  es el coeficiente de actividad de grupo para el grupo  $k$  en solución y  $\Gamma_k^*$  es el coeficiente de actividad de grupo estandar para el grupo  $k$  en el solvente puro. Ambos  $\Gamma_k$  y  $\Gamma_k^*$  están definidas como:

$$\ln \Gamma_k = - \ln \sum_l X_l A_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l A_{lk}}{\sum_m X_m A_{lm}} \quad (74)$$

En donde  $X_l$  es la fracción mol de grupo  $l$  y  $A_{kl}$  es un parámetro de interacción de grupo para el grupo  $k$  con el grupo  $l$ , interacción entálpica.

Los grupos de fracciones mol  $X_l$  utilizados para el cálculo de  $\Gamma_k$  son definidos sobre la composición del grupo funcional del solvente de la solución completa, mientras que aquellos empleados para calcular  $\Gamma_k^*$  son definidos solamente sobre el grupo funcional de la composición del solvente.

En la tabla 21 se muestran los resultados obtenidos para los coeficientes de actividad entrópicos y entálpicos para el poliestireno-tolueno representando un sistema típico sin grandes interacciones entálpicas. Estos resultados dan justificación para despreciar el coeficiente de actividad entálpica en los modelos de sistemas solvente-polímero que son similares químicamente.

Tolueno fracción peso	entrópico $\ln_1 S$	entálpico $\ln_1 G$
0.000	- 5.72	0.00607
0.001	- 5.12	0.00606
0.01	- 3.51	0.00601
0.1	- 1.40	0.00547
0.5	- 0.20	0.00278
0.9	- 0.00546	0.000217
0.99	- 0.000050	0.000003

Tabla 21. Coeficientes de Actividad Entrópico y Entálpico para el Sistema Tolueno-Poliestireno Obtenidos por ASOG.

En el desarrollo teórico presentado posteriormente, sólo se considera el coeficiente de actividad entrópica en el cálculo de actividades del solvente.

El concepto de grupo asignado en ASOG, aplicado a soluciones polimeras supone, que el volumen libre del polímero y el solvente son iguales. Esto generalmente no es verdad, si lo fuera entonces las densidades de pares solvente-polímero químicamente similares serían iguales. Se ha propuesto una corrección al modelo ASOG referida a un parámetro asignado variable-ASOG (ASOG-VSP). Ello conduce a la siguiente ecuación:

$$\Omega_1 = \frac{\frac{e}{\Omega_1^{\infty}} (1-W_1)}{W_1 + \frac{e}{\Omega_1^{\infty}} (1-W_1)} \quad (75)$$

En la derivación de este resultado la suposición  $\frac{e}{\Omega_1^{\infty}} \gg \frac{M_1}{M_2}$  fue hecha admitiendo que el término de proporción de peso molecular puede ser ignorado. Este resultado está por lo tanto restringido a polímeros de alto peso molecular comparado con el solvente y con las soluciones en donde  $\Omega_1^{\infty}$  no es muy grande.

El resultado de la ecuación 75 es una solución de forma cerrada que relaciona el coeficiente de actividad de la fracción peso del solvente  $W_1$ . El único parámetro ajustable que aparece en la ecuación, es el coeficiente de actividad de la fracción peso del solvente a dilución infinita  $\Omega_1^{\infty}$ . Este parámetro puede obtenerse de una medición física particular de la solubilidad al equilibrio de una traza de solvente en polímero puro.

También fue posible correlacionar  $\Omega_1^{00}$  como una función de  $W_1$  por medio de un método de iteración. La ecuación es:

$$\Omega_1 = \frac{e(1-W_1^{exp})}{Y - W_1^{exp}} \quad (77)$$

El modelo de Flory-Huggins para los coeficientes de actividad de solución de polímeros, relaciona la actividad del solvente  $a_1$  con la fracción volumen del solvente  $\phi_1$ , la fracción volumen del polímero  $\phi_2$  y el parámetro de interacción  $\chi$ , por medio de la ecuación:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 \quad (78)$$

El parámetro de interacción  $\chi$  derivado de datos experimentales en los sistemas atéricos es generalmente positiva y pequeña.

Puesto que los efectos entálpicos no juegan un papel en los sistemas atéricos,  $\chi$  representa la contribución de los efectos del volumen libre sobre la actividad predicha por la ecuación 78.

El modelo ASOG-VSP puede aplicarse para predecir la variación de  $\chi$  con la concentración. Efectuando transformaciones en la ecuación 78 se llega a:

$$\phi_1 = \frac{\frac{\rho_2}{\rho_1} W_1}{\frac{\rho_2}{\rho_1} W_1 + W_2} \quad (79)$$

$$\phi_2 = \frac{W_2}{\frac{\rho_2}{\rho_1} W_1 + W_2} \quad (80)$$

Las ecuaciones 75 y 78 fueron combinadas para expresar  $\chi$  en términos de la variable independiente  $W_1$ , el parámetro ASOG-VSP

$\Omega_1^\infty$  y la proporción de la densidad del polímero a la densidad del solvente  $\rho_2/\rho_1$

$$\chi = \frac{\frac{e}{\Omega_1^\infty} W_2}{W_1 + \frac{e}{\Omega_1^\infty} W_2} \left[ \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{W_1}{W_2} + 1 \right)^2 - \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{W_1}{W_2} + 1 \right) + \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{W_1}{W_2} + 1 \right)^2 \right]$$

$$\ln \frac{W_1 + \frac{\rho_1}{\rho_2} W_2}{W_1 + \frac{e}{\Omega_1^\infty} W_2} \quad (81)$$

Los dos modelos ASOG-VSP y Flory-Huggins tienen una forma matemática simple con un parámetro ajustable particular. No obstante, para el modelo ASOG-VSP el cálculo de este parámetro requiere solamente la medición de una actividad mientras que el parámetro de Flory-Huggins ( $\chi$ ) se deriva de una actividad y dos densidades. La escasez e incertidumbre de muchos de los datos experimentales relacionados con las soluciones polímeras bajo condiciones de desvolatilización incrementan la utilidad de un modelo con un parámetro ajustable más fácilmente obtenido.

Puesto que también es necesario variar  $\chi$  como una función de la concentración para modelar correctamente muchos sistemas, el modelo ASOG-VSP es también superior en que su parámetro ajustable es una función solamente de los componentes del sistema y de la temperatura, pero no de la concentración.

Los términos entálpicos o los términos de grupos de interacción incluidos en el modelo UNIFAC original y por lo tanto incorporados dentro de UNIFAC-FV son análogos a los términos, los cuales fueron ignorados durante la derivación del ASOG-VSP.<sup>68</sup>

El modelo UNIFAC original considera el logaritmo natural del coeficiente de actividad como la suma de una parte combinatorial debida a las diferencias en tamaño y forma y una parte residual debida a diferencias de energía. Por consiguiente para una molécula  $i$  en cualquier solución:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (82)$$

en donde  $c$  denota combinatorial y  $R$  residual.<sup>67</sup>

El modelo UNIFAC-FV contiene parámetros ajustables que representan el factor de proporcionalidad utilizado en la definición de un volumen reducido y un número de grados de libertad externos por molécula de solvente. Es difícil determinar estos parámetros, particularmente los parámetros de grados de libertad externos son corregidos para un sistema particular solvente-polimero sin confrontar las predicciones del UNIFAC-FV contra los datos experimentales para este sistema.

Si tales datos de actividad son evaluados, el modelo ASOG-VSP es mucho más simple desde el punto de vista de los cálculos.

Una mayor ventaja del modelo UNIFAC-FV es que no requiere datos de coeficientes de actividad para sistemas solvente-polimero y en este sentido el UNIFAC-FV es predecible mientras que el ASOG-VSP es correlativo utilizando un dato binario individual para generar la actividad como una función de la concentración. Por otra parte el UNIFAC requiere datos de densidad del componente puro para ambos, el solvente y el polimero.

Datos experimentales para 130 puntos en 29 grupos de actividades atómicas solvente-polimero se utilizaron para probar

solvente polímero	Temp. °C	punto de co- relación (i)	$\int_1^{\infty}$	rango de fracción peso	No. de puntos	% de error promedio		
						ASOG- VSP	Flory- Huggins	UNIFAC- FV
tolueno-poliestireno	23 <sup>h</sup>	0.111	4.68	0.156-0.918	10	2.5	1.5	4.1
	60	0.102	4.77	0.179-0.261	2	1.5	0.6	1.9
	80	0.246	5.10	0.458-0.671	2	1.1	0.2	2.4
metil etil cetona-poliestireno	25 <sup>h</sup>	0.091	8.69	0.215-0.298	3	2.1	8.4	9.4
	10	0.225	10.04	0.357-0.454	2	2.2	18.2	2.9
benceno-poliisobutileno	25	0.043	8.47	0.063-0.373	10	2.9	13.2	2.3
	25	0.128	4.91	0.165-0.569	7	2.1	1.7	3.9
ciclohexano-poliisobutileno	25	0.028	8.58	0.072-0.584	8	2.0	5.2	7.4
n-pentano-poliisobutileno	165	0.029	12.43	0.065-0.086	2	2.9	15.7	27.5
trisisopribenceno- poliestireno	175	0.020	11.52	0.037-0.065	2	16.3	20.5	22.4
disulfuro de carbono- poliestireno	115	0.014	3.75	0.024-0.040	2	0.8	1.3	30.7
poliestireno	140	0.008	3.95	0.011-0.029	3	16.3	18.6	36.9
metanol-polimetacrilato	120	0.002	16.56	0.006-0.009	2	1.3	2.6	37.6
de metilo	130	0.002	11.85	0.005-0.008	2	9.9	8.6	66.6
tolueno-polimetacrilato	130	0.016	12.06	0.059-0.112	2	30.3	49.2	8.3
de metilo	160	0.005	13.36	0.014-0.036	4	24.6	33.6	29.8
tolueno-poliacetato de vinilo	35	0.084	9.29	0.117-0.195	3	3.3	8.0	24.8
	40	0.051	8.85	0.076-0.171	6	3.3	5.5	25.7
	47.5	0.052	8.31	0.071-0.107	2	6.5	0.3	26.9
cloroformo-poliacetato de vinilo	35	0.163	1.65	0.231-0.464	6	7.9	9.2	16.1
	45	0.093	1.49	0.121-0.499	15	3.4	4.6	14.7
benceno-polióxido de etileno	70	0.061	5.06	0.067-0.388	6	2.7	4.1	10.1
	70	0.050	4.61	0.089-0.265	4	0.7	1.0	8.3
	75.1	0.052	4.48	0.081-0.145	3	0.7	0.3	8.9
	88.1	0.026	4.50	0.050-0.090	3	0.7	1.1	10.3
	102	0.020	4.51	0.021-0.118	10	1.9	2.1	12.0
	125.4	0.010	4.35	0.017-0.032	3	1.3	1.4	12.4
	125.7	0.011	4.25	0.017-0.033	3	1.8	1.9	10.1
	150.4	0.007	4.38	0.011-0.022	3	3.9	4.0	13.1

TABLA 22. Comparación de modelos ASOG-VSP, Flory-Huggins y UNIFAC-FV para sistemas polímero solvente.

h: Estos puntos se consideraron dudosos.

i: Punto utilizado para determinar  $\int_1^{\infty}$  (ASOG-VSP) y  $\chi$  (Flory-Huggins).

las predicciones de los tres modelos. De los 29 grupos, dos mostraron interacciones entálpicas negativas ( $\Omega_1^{\infty} < 2.0$ ), 14 mostraron aproximadamente comportamiento atérmico ( $3.5 < \Omega_1^{\infty} \leq 5.5$ ) y 13 mostraron interacciones entálpicas positivas ( $\Omega_1^{\infty} > 8.0$ ). En la tabla 22 se muestran los detalles de los grupos estudiados.

La habilidad para cualquiera de los modelos para ajustar los datos depende del valor de  $\Omega_1^{\infty}$ . Las tablas 23 a 25 dan resultados típicos para tres grupos de datos: uno que exhibe comportamiento negativo, otro positivo y otro atérmico.

Fracción peso solvente	coeficiente de actividad del solvente y % de error						
	exp.	ASOG-VSP		Flory Huggins		UNIFAC-FV	
O. 121	1.408	1.479	4.6	1.480	5.8	1.907	-14.3
O. 139	1.405	1.469	4.6	1.488	5.9	1.204	-14.3
O. 164	1.416	1.463	3.3	1.485	4.8	1.200	-15.3
O. 198	1.366	1.455	6.5	1.480	8.3	1.195	-12.5
O. 206	1.452	1.453	0.0	1.478	1.8	1.195	-17.8
O. 227	1.400	1.448	3.5	1.475	5.3	1.192	-14.8
O. 247	1.380	1.443	4.6	1.471	6.6	1.190	-13.7
O. 276	1.382	1.434	3.8	1.464	5.9	1.187	-14.1
O. 295	1.380	1.429	3.6	1.459	5.7	1.186	-14.1
O. 325	1.365	1.420	4.0	1.451	6.3	1.183	-13.3
O. 355	1.351	1.410	4.4	1.441	6.7	1.181	-12.6
O. 427	1.389	1.383	-0.4	1.415	1.9	1.177	-15.3
O. 461	1.378	1.369	-0.6	1.400	1.6	1.175	-14.8
O. 478	1.395	1.362	-2.3	1.393	-0.1	1.174	-15.8
O. 499	1.416	1.353	-4.5	1.382	-2.4	1.172	-17.2
% de error promedio			3.4		4.6		14.7

Tabla 23. Comparación de Actividades Experimental y Calculada para Cloroformo-Acetato de Polivinilo a 45°C  $\Omega_1^{\infty} = 1.49$  y  $\chi = 0.392$ , Determinados a  $w_1 = 0.093$ .

El modelo UNIFAC-FV por lo general funcionó menos eficientemente que los otros dos modelos como era de esperarse puesto que no utiliza datos binarios en sus predicciones. Los resultados presentados se pueden extender a sistemas

multicomponentes solvente-polímero.<sup>6a</sup>

Fracción peso solvente	coeficiente de actividad del solvente y % de error						
	exp.	ASOG-VSP		Flory Huggins		UNIFAC-FV	
0.081	3.755	3.749	-0.2	3.764	0.2	3.416	-9.0
0.108	3.561	3.543	-0.5	3.559	0.0	3.247	-8.8
0.145	3.332	3.289	-1.3	3.307	-0.7	3.038	-8.8
% de error promedio			0.7		0.3		8.9

Tabla 24. Comparación de Actividades Experimental y Calculada para Benceno-Oxido de Polietileno a 75.1°C  $\Omega_1^{00} = 4.48$  y  $\chi = 0.210$ . Determinados a  $\omega_1 = 0.052$ .

Fracción peso solvente	coeficiente de actividad del solvente y % de error						
	exp.	ASOG-VSP		Flory Huggins		UNIFAC-FV	
0.083	6.409	6.274	-2.1	6.871	7.2	6.016	-6.1
0.094	5.468	5.520	1.0	6.224	13.8	5.452	-0.3
0.150	4.808	4.508	-2.2	5.251	14.0	4.620	0.3
0.152	4.636	4.484	-3.3	5.229	12.8	4.601	-0.8
0.184	4.127	4.032	-2.3	4.752	15.1	4.199	1.8
0.245	3.484	3.370	-3.3	4.001	14.8	3.572	2.5
0.245	3.452	3.294	-4.6	3.911	13.3	3.497	1.3
0.297	3.070	2.946	-4.0	3.485	13.5	3.144	2.4
0.321	2.873	2.779	-3.3	3.275	14.0	2.970	3.4
0.373	2.541	2.472	-2.7	2.881	13.4	2.642	4.0
% de error promedio			2.9		13.2		2.3

Tabla 25. Comparación de Actividades Experimental y Calculada para Benceno-Poliisobutileno a 25°C  $\Omega_1^{00} = 8.47$  y  $\chi = 1.09$ . Determinadas a  $\omega_1 = 0.043$ .

La tabla 26 resume la precisión de los tres modelos sobre los grupos de datos que se exhiben.

Muchas de las operaciones unitarias son similares entre los procesos de polimerización en suspensión. La pieza más importante del equipo es el reactor, el cual con frecuencia es el centro de mucho trabajo de investigación y desarrollo. Los detalles del reactor y del diseño de proceso pueden estar

patentados o guardados como secretos industriales.<sup>9,76</sup>

Modelo	$n_i^0 < 2$	$3.5 < n_i^0 < 5.5$	$n_i^0 > 8$	Todos los datos
% de puntos de datos para los cuales el modelo tuvo exactitud dentro de un 5%.				
ASOG-VSP	71	90	71	80
Flory-Huggins	29	89	21	54
UNIFAC-FV	0	28	25	22
% de puntos de datos para los cuales el modelo tuvo exactitud dentro de un 10%.				
ASOG-VSP	100	97	83	92
Flory-Huggins	86	95	56	79
UNIFAC-FV	0	59	50	46

Tabla 26. Exactitud de los Modelos ASOG-VSP, Flory-Huggins y UNIFAC-FV Sobre los Datos de Prueba.

Los procesos de polimerización más comerciales son de tipo *batch* principalmente. Hay un número de razones prácticas para ello, los lotes malos son más fáciles de detectar y separar, los cambios entre las corridas de los productos se pueden realizar rápidamente y de todas formas obtener resinas con muy poca o ninguna desviación de su especificación.<sup>9,77,78</sup>

Día a día las variaciones en el tiempo del ciclo de reacción pueden separarse de los procesos que se realizan después de la salida del reactor, los cuales por lo general son continuos.

La figura 44 muestra la sección del reactor para un proceso en suspensión del copolímero de acrilonitrilo-estireno.<sup>83</sup> Esta copolimerización es un ejemplo de un polímero soluble en su monómero que produce perlas uniformes. Los monómeros pueden ser recuperados del reactor por destilación. El producto en forma de perlas uniformes que contienen poca superficie acuosa es secado fácilmente.

Un requerimiento fundamental de un sistema de polimerización en suspensión continuo es la prevención de la

formación de películas de polímero sobre la superficie y paredes del reactor. Se han desarrollado recubrimientos y formulaciones que reducen dicha formación de polímeros. Se han utilizado en estos recubrimientos aminas poliaromáticas y polihidroxi-fenoles.<sup>9,81,84</sup>

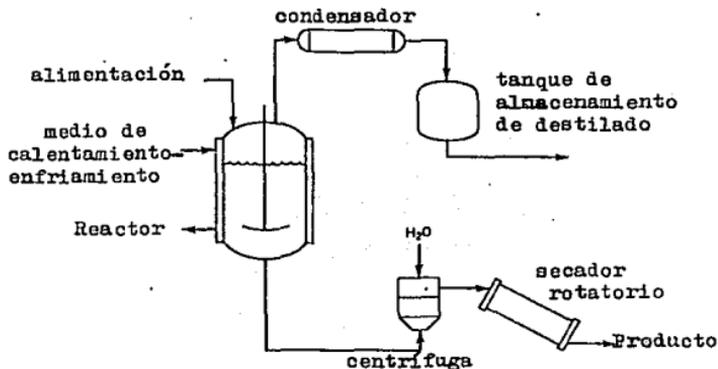


Figura 42. Sección del Reactor de una Planta de Polimerización en Suspensión para Acrilonitrilo-Estireno.

El PVC (cloruro de polivinilo) puede fabricarse en reactores cuyo volumen puede ser desde 7.6 hasta 190 m<sup>3</sup> (2000-50,000 gal).

Las paredes de los grandes reactores son bastante gruesas y se debe prestar atención especial a la transferencia de calor. Por esta razón se prefieren los recipientes de acero inoxidable.<sup>82</sup>

El pulido eléctrico puede mejorar la transferencia de calor y reducir la adhesión de polímeros en estos grandes reactores. La mayoría de los reactores tienen chaqueta de enfriamiento. En la literatura no se dan todos los detalles de otra técnicas de enfriamiento.

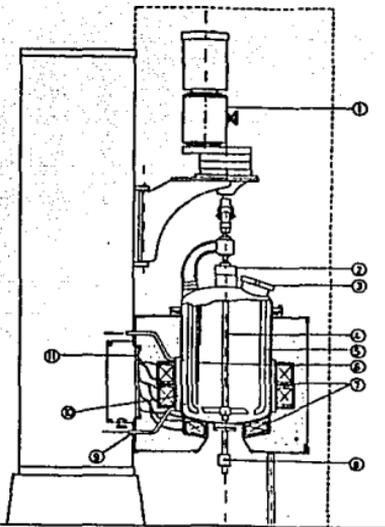
El cambio de escala de pequeños a grandes equipos es un reto debido a que tanto el sistema de suspensión como el de agitación afectan el tipo de partícula y por consiguiente el comportamiento del polímero en sus aplicaciones.

El equipo a la salida del reactor es con frecuencia fabricado de acero inoxidable o de otros materiales que no sean corroídos por las corrientes de proceso, a fin de reducir la contaminación por sales metálicas solubles.<sup>03</sup>

Las propiedades de flujo determinan grandemente el tipo de agitador, energía y diseño y el equipo de bombeo y transporte puede ser diseñado a partir de las propiedades de flujo de la mezcla de reacción.<sup>04,05</sup> Los procesos de separación que pueden ser realizados después de la reacción de polimerización pueden también influenciar la elección de un reactor.<sup>074,06,07</sup>

La figura 45 muestra el esquema de un reactor experimental a escala Sussmeyer Labo-Ind de 30 litros agitado, modificado para permitir 15 Kg/cm<sup>2</sup> de presión máxima. Este reactor se utilizó para estudiar la polimerización de cloruro de vinilo reproduciéndose adecuadamente las condiciones de reacción y las propiedades de la resina de relevancia industrial.

Se requieren piezas adicionales para carga y descarga del reactor, vacío y presurización, así como mecanismos de seguridad debido a las características del monómero de cloruro de vinilo.<sup>75,08,09</sup>



**Figura 43. Esquema del Reactor.**

1. Motor, 2. Sello mecánico, 3. Entrada al reactor, 4. Agitador,  
 5. Mamparas, 6. Paredes del termopar, 7. Elementos de  
 calentamiento, 8. Aparato de muestreo, 9. Entrada de agua, 10.  
 Chaqueta, 11. Tablero eléctrico.

## CONCLUSIONES

Es muy amplio el campo de estudio de los polímeros. En este trabajo se intenta incluir algunos temas de importancia básica para entender los procesos de polimerización en solución y suspensión. Se tocaron aspectos fundamentales como son los termodinámicos, cinéticos y otros inherentes a cada uno de los procesos. Se puede mencionar con respecto a este último el estudio del efecto de los estabilizadores y los efectos de la radiación ultrasónica en los procesos en suspensión.

Cada uno de ellos tiene sus ventajas y desventajas y se requiere hacer un estudio de factibilidad para elegir uno u otro dentro de la fabricación de un polímero determinado.

Se puede observar que el aspecto relacionado con la investigación a nivel planta piloto y simulación de procesos se desarrolla cada vez más. La experiencia personal me enseña que en una planta de fabricación de resinas, el estudio a nivel planta piloto para la fabricación de una nueva resina o para la modificación de las características de alguna otra ya existente siempre antecede a su producción a escala industrial.

Aún a pesar de ello, como se dijo en esta tesis deben hacerse algunos o muchos ajustes dentro de la fabricación a nivel

industrial, porque las condiciones de trabajo a escala planta piloto son en ocasiones muy diferentes a las de aquellas a escala industrial.

También por experiencia personal he aprendido que con la práctica y los conocimientos de ingeniería química, un ingeniero del área de producción de resinas llega a conocer lo suficientemente el proceso en el que trabaja al grado que puede determinar las condiciones de temperatura, presión, pH, etcétera con las cuales las características deseadas de su resina: estabilidad mecánica, porcentaje de sólidos, porcentaje de monómero libre, viscosidad, etcétera pueden obtenerse o aproximarse a un valor determinado.

La importancia del estudio del comportamiento dinámico de los reactores continuos radica en que en algunas partes de isolas son posibles conversiones altas a muy cortos tiempos de residencia. Así mismo, es posible disminuir el volumen del reactor necesario para alcanzar una conversión determinada haciendo que los ramales de isola sean menores para así poder operar sobre el ramal continuo más bajo. Todo ello requiere sistemas de control muy confiables. En este aspecto, efectuando una cuidadosa selección de sus parámetros de tono respectivos, los esquemas STC y SRAC son efectivos.

Por otra parte con un control de referencia no lineal como el de mínimos cuadrados se puede conseguir una convergencia hacia un equilibrio deseado.

En los procesos en suspensión, los problemas de obtener gotas de monómero en la fase acuosa lo más uniformes posible y el prevenir la coalescencia de estas gotas se pueden resolver por

medio del uso de estabilizadores de suspensión o por medio de radiación ultrasónica.

La elección de cualquiera de los dos métodos depende de las condiciones de operación, de las características deseadas del polímero que se desea obtener, costo de aplicación del método elegido y de los costos de separación y purificación.

Por lo que respecta a los parámetros de solubilidad de Hansen y de Hildebrand estos se deben usar con bastante precaución, principalmente cuando alguno de los componentes puede tener interacciones específicas.

Otro aspecto de importancia es la actividad del solvente en soluciones de polímeros. El modelo de contribución de grupos ASOG-VSP ha probado ser el más eficiente debido entre otras cosas a que su parámetro ajustable es más fácilmente obtenido.

Finalmente, para la elección de un reactor se toman en cuenta muchos aspectos entre los que destacan:

a. Las propiedades de flujo, las cuales determinan el tipo de agitador, energía y diseño del equipo de bombeo y transporte.

b. La naturaleza de la mezcla de reacción que determina el material de fabricación del reactor y su equipo de salida para evitar que dicho material sea corroído por la mezcla de reacción.

## SIMBOLOGIA

$$Da = \text{Número de Danköhler} = \frac{1}{Y_2 Y_3} \left[ 1 + 2Y_3 \right]^{1/2}$$

$Y_2, Y_2, Y_3$  = Concentración de radicales libres.

$D_{ao}$  = Valor de referencia de  $D_a$ .

$X_i, x_i$  = Conversión  $i = 0, 1, 2, 3$

$T_4$  = Temperatura. Adimensional.

$t$  = Tiempo.

$\Delta H_{22}$  = Calor de reacción. Adimensional.

$\beta$  = Coeficiente de transferencia de calor.

$\beta_o$  = Valor de referencia de  $\beta$ .

$T_{4c}$  = Temperatura de enfriamiento. Adimensional.

$f$  = Fracción mol de solvente en la alimentación.

$V_f$  = Volumen libre de la solución polímera.

$V$  = Volumen del reactor.

$t'$  = Tiempo. Adimensional.

$F$  = Velocidad volumétrica de alimentación.

$k_o$  = Constante de reacción para una reacción de primer orden.

$E$  = Energía de activación.

$R$  = Constante universal de los gases.

$\rho$  = Densidad.

$C_p$  = Calor específico.

$T_f$  = Temperatura de alimentación.

$T_o$  = Temperatura inicial.

$\Delta H$  = Calor de reacción.

$h$  = Coeficiente de transferencia de calor.

$A$  = Area de transferencia de calor.

$T$  = Temperatura.

$T_c$  = Temperatura de enfriamiento.

$\tau$  = Tiempo de residencia del reactor.  
 $T_a$  = Aumento adiabático de temperatura. Adimensional.  
 $S$  = Concentración del solvente ( $\frac{g}{l}$ ).  
 $S_f$  = Concentración del solvente en alimentación.  
 $w_s$  = Peso molecular del solvente.  
 $\rho_s$  = Densidad del solvente ( $g/mol$ ).  
 $M$  = Concentración del monómero en el reactor ( $\frac{g}{l}$ ).  
 $w_{MMA}$  = Peso molecular del monómero MMA (100.11).  
 $X$  = Conversión de monómero a polímero en base a alimentación.  
 $X_p$  = Conversión de monómero a polímero en base a contenido del reactor.  
 $k_d$  = Constante de velocidad de descomposición de iniciador.  
 $k_{po}$  = Constante de velocidad de propagación sin efecto gel.  
 $k_t$  = Constante de velocidad de terminación.  
 $k_{to}$  = Constante de velocidad de terminación a conversión cero.  
 $T_{122}$  = Proporción de energía de activación de la terminación.  
 $k_{td}$  = Constante de velocidad en terminación por descomposición.  
 $k_{tc}$  = Constante de velocidad de terminación por combinación.  
 $k_{ft}$  = Constante de velocidad de transferencia de cadena a monómero.  
 $k_{fs}$  = Constante de velocidad de transferencia de cadena a solvente.  
 $A_o$  = Area de transferencia de calor del reactor.  
 $\epsilon$  = Capacitancia térmica adicional del reactor.  
 $I_f$  = Concentración de iniciador en alimentación.  
 $I_o$  = Concentración inicial de iniciador.  
 $\phi_s$  = Fracción volumen de solvente en alimentación.  
 $T_{pe}$  = Temperatura del punto de ebullición.  
 $\theta$  = Tiempo de residencia promedio.  
 $\hat{k}_d$  = Constante de velocidad de descomposición del iniciador.  
 $f_i$  = Eficiencia del iniciador.  
 $E_t$  = Energía de activación de la iniciación.  
 $\Gamma_d$  = Proporción de la energía de activación de la iniciación.  
 $E_{p22}$  = Energía de activación de la propagación.  
 $-\Delta H_{pij}$  = Entalpia de polimerización,  $i, j = 1, 2$ .  
 $E_{t22}$  = Energía de activación de la terminación.  
 $b_{ij}$  = Coeficientes en la correlación simplificada del efecto gel  
 $i, j = 1, 2$ .

$c$  = Capacitancia térmica adicional del reactor.

$F$  = Velocidad de flujo volumétrico.

$P$  = Concentración de polímero vivo.

$\alpha_i$  = Coeficiente de expansión volumétrica de  $i$ -ésimo componente.

$g_i$  = Factor del efecto gel.

$T_2$  = Temperatura en cualquier punto del reactor.

$\gamma_p$  = Momento de propagación.

$R$  = Matriz de medición de la covarianza de la perturbación.

$\hat{x}$  = Estimado común del vector de estado.

$V_D$  = Volumen de la fase dispersa (continua).

$V_C$  = Volumen de la fase acuosa.

$E_{uo}$  = Energía ultrasónica de entrada.

$$\delta_A = \delta_A / \sqrt{2k_d f_i c}$$

$$\delta_A = \sqrt{k_t/k_p}$$

$k_p$  = Constante de velocidad de propagación.

$M_v$  = Peso molecular promedio.

$I$  = Frecuencia de coalescencia y redispersión.

$$T_{rA} = k_f/k_p$$

$C_{kf}$  = Concentración del iniciador en la alimentación.

$i$  = Factor de probabilidad.

$N$  = Número de unidades de monómero. ( $1/\gamma$ )

$C_{if}$  = Concentración de monómero en la alimentación.

$V_m$  = Volumen molar del solvente.

$n$  = Viscosidad intrínseca.

$\bar{a}$  = Valor promedio del exponente en la ecuación de Mark-Houwink.

$K_1, K_{11}$  = Constantes de las ecuaciones de Flory.

$K_3$  = Constante de la ecuación de Bristow-Watson.

$\Omega_1$  = Coeficiente de actividad de la fracción peso.

$e$  = base del logaritmo natural.

$w_2$  = Fracción peso del polímero.

$\Omega_1^\alpha$  = Coeficiente de actividad de la fracción peso del solvente a dilución infinita.

$$Y = w_1^{\text{experimental}} + \frac{e}{\Omega_1^\alpha} (1 - w_1^{\text{experimental}})$$

$R_i$  = Velocidad de iniciación.

$R_p$  = Velocidad de polimerización.

$\rho_f$  = Densidad de la solución polimero en la alimentación.

$M_v$  = Peso molecular.

$v$  = Volumen.

$E'$  = Energía de activación. Adimensional.

$X_{10}$  = Conversión a estado estable.

$T_{2c}$  = Temperatura adimensional con medio de enfriamiento.

$\phi_s$  = Fracción volumen del solvente en la alimentación.

## BIBLIOGRAFIA

1. Harris, F.W., *J. Chem. Educ.*, 58, 837, 1981.
2. C.A. 112: 36955k
3. C.A. 112: 36952g
4. C.A. 112: 36954j
5. C.A. 112: 36957n
6. C.A. 112: 36983t
7. Lenz, W.R., *Pure and Apl. Chem.*, 57, 977, 1985.
8. Engel, M. et. al, *Pure and Apl. Chem.*, 57, 1009, 1985.
9. Mark, F.H.; Bikales, M.R.; Overberger, C. and Menges, G.; *Encyclopedia of Polymer and Engineering*; John Wiley and Sons, N.J., (1989).
10. C.A. 112: 21309d
11. Solomon, D.H.; Cacioli, P. and Moad, G.; *Pure and Apl. Chem.*, 57, 985, 1985.
12. C.A. 112: 21321b
13. C.A. 112: 97787h
14. C.A. 112: 21312z
15. Meyers, A.R. (Editor), *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press Inc., N.Y., (1987) Vol. 11, pp. 130-131.
16. Rodriguez, F.; *Principles of Polymer System*, Mc Graw-Hill, N.Y. (1970), pp. 109-111.
17. Mc Grath, J.E.; *J. Chem. Educ.*, 58, 844, 1985.
18. Thomson, R.A.; *J. Chem. Educ.*, 63, 362, 1986.
19. C.A. 109: 231620n
20. C.A. 109: 231621p
21. Shukla, P. and Srivastava, A.K.; *J. Polym. Sci.*, 27, 3811, 1989.
22. C.A. 103: 37743r
23. C.A. 111: 174925x
24. C.A. 111: 97814q
25. C.A. 109: 23439h
26. C.A. 111: 233694e
27. C.A. 112: 119842x
28. C.A. 111: 154411g
29. C.A. 106: 67746y
30. C.A. 109: 1710036b
31. U.S. Atomic Energy Commission, *Chem Eng. Sci.*, 31, 170, 1976.
32. Schmidt, D.A. and Ray, H.W., *Chem. Eng. Sci.*, 36, 1401, 1981.

33. Hamer, J.W., Akramov, A.T. and Ray, H.W., *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1987, 1984.
34. Schmidt, D.A., Clinch, B.A. and Ray, H.W., *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 419, 1984.
35. Uppal, A. Ray, H.W. and Poore, B.A., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 987, 1974.
36. Uppal, A. Ray, H.W. and Poore, B.A., *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 205, 1976.
37. C.A. 112: 58783f
38. Choy, Y.K., *Polymer Eng. Sci.*, **28**, 975, 1986.
39. Congalidis, P.J., Richards, R.J. and Ray, H.W., *AIChE J.*, **35**, 891, 1989.
40. Takamatsu, T., Shioya, S. and Okada, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 93, 1988.
41. Richards, R.J. and Schnelle, D.P., *Chem. Eng. Prog.* 1988.
42. Mendoza-Bustos, S.A., Penlidis, A. and Cluett, R.W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 82, 1990.
43. Adebekun, K.D. and Schork, J.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1308, 1989.
44. Elicabe, E.G. and Meira, R.G., *Polymer Eng. Sci.*, **28**, 121, 1988.
45. Ellis, F.M., Taylor, W.T., González, V. and Jensen, F.K., *AIChE J.*, **34**, 1341, 1988.
46. Takamatsu, T., Shioya, S. and Okada, Y., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **25**, 821, 1985.
47. Lewin, R.D. and Lavie, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 89, 1990.
48. Farber, N.J. and Ydstle, E.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 350, 1986.
49. C.A. 108: 5523q
50. C.A. 103: 12578of
51. Adebekun, K.D. and Schork, J.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1846, 1989.
52. Hatate, Y., Ikeura, T., Shinonome, M., Kondo, K. and Nakashio, F., *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 38, 1981.
53. Gupta D.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4187, 1985.
54. C.A. 111: 177248y
55. Hatate, Y., Ikari, A., Nakashio, F. and Kondo, K., *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 493, 1981.
56. C. A. 112: 3775t
57. Smallwood, V.P., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **29**, 1, 1989.
58. Lukas, R., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **29**, 21, 1989.
59. Van Dick, W.J., Frisch, L.H. and Wu, T.d., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 473, 1985.
60. Barton, M.F., *Pure Appl. Chem.*, **57**, 905, 1985.
61. C.A. 109: 112110m
62. C.A. 111: 175197g
63. C.A. 112: 37073h
64. C.A. 112: 21602u
65. C.A. 112: 119480c
66. C.A. 111: 154828y
67. Thomas, R.E. and Eckert, A., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **23**, 207, 1984.
68. Misovich, J.M., Grulke, A. and Blanks, F., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **24**, 1035, 1985.

69. Chen, C.H. and Chen, H.S., *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 521, 1983.  
70. C.A. 111: 135189z  
71. C.A. 112: 119843y  
72. C.A. 112: 21325f  
73. Misovich, J.M. and Gruke, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1033, 1988.  
74. Carberry, J.J. and Marcel A.V., *Chemical Reaction and Reactor Engineering*, Dekker Inc., N.Y., (1987), pp. 772-773.  
75. Cebollada, A.F. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 145, 1989.  
76. C.A. 112: 21391z  
77. C.A. 106: 120304f  
78. C.A. 106: 5509q  
79. C.A. 111: 97814q  
80. C.A. 104: 130476m  
81. C.A. 106: 50867v  
82. C.A. 104: 89182r  
83. C.A. 104: 169006h  
84. C.A. 104: 188984t  
85. C.A. 105: 28100e  
86. C.A. 111: 175588k  
87. C.A. 109: 231576c  
88. C.A. 112: 119462y  
89. C.A. 111: 195423f