

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“CALCULO TEORICO DEL CALOR DE
COPOLIMERIZACION PARA LOS SISTEMAS
MMA-AN, MMA-AB, MMA-BMA, MMA-HMA,”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

IGNACIO REMIGIO CORONA HERNANDEZ

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado según el tema:

Presidente: Profr: JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA

Vocal: Profr: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

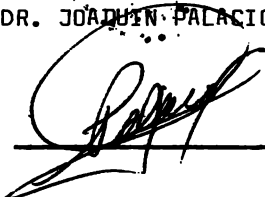
Secretario: Profr: JESUS GRACIA FADRIQUE

1er Suplente: Profr: LEONARDO RIOS GUERRERO

2o. Suplente: Profr: MARGARITA GONZALEZ TERAN

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratoric 224, Departamento de Fisicoquímica, División de Estudios de Posgrado.

Asesor del tema: DR. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA



Sustentante: IGNACIO REMIGIO CORONA HERNANDEZ





EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Dedico este trabajo a mis padres,
agradezco su esfuerzo y estímulo
los cuales hicieron posible la
realización de mis estudios.

I N D I C E

	Páginas
1. Introducción.	1
2. Antecedentes .	3
2.1. Propiedades Fisicoquímicas.	4
2.1.1. Monómeros .	4
2.1.2. Polímeros .	6
2.1.3. Iniciador.	9
2.2 Copolimerización.	12
2.2.1. Calor de Copolimerización.	12
2.3. Valores reportados en la literatura del calor de copolimerización para algunos sistemas po liméricos.	14
3. Método que se emplea para calcular el calor de copolimerización* y métodos empleados para determinar calores de homopolimerización**.	15
3.1. *Método de Alfrey.	15
3.2. ** Energías de Enlace.	26
3.3. ** Contribuciones de Grupos .	29
3.4. ** Hidrogenación y Deshidrogenación.	47

	Páginas
4. Cálculos para determinar el calor de copolimerización con los métodos descritos anteriormente.	51
4.1. Método de Alfrey.	52
4.2. Energías de Enlace.	71
4.3. Contribuciones de Grupos.	75
4.4. Hidrogenación y Deshidrogenación.	83
5. Resultados.	88
6. Discusión.	90
7. Conclusiones.	95
8. Bibliografía.	97

1. Introducción

Al revisar la literatura nos encontramos con que hay pocos valores disponibles de calores de copolimerización, por lo tanto encontramos que era importante obtener valores de estos calores, utilizando parámetros fisicoquímicos.

El método de Alfrey expone que el calor de copolimerización está relacionado a los calores de homopolimerización de los monómeros participantes, a las relaciones de reactividad y a la composición del polímero.

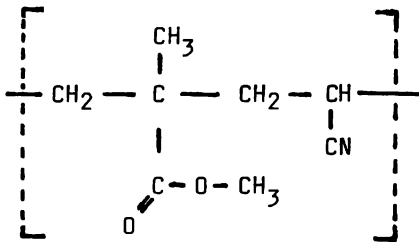
Los calores de homopolimerización, se obtuvieron de cuatro formas y son las siguientes: Experimentalmente (literatura); por energías de Enlace; por Contribuciones de Grupos; y por hidrogenación y deshidrogenación.

Se determinó el calor de homopolimerización por los últimos tres métodos mencionados, para cinco monómeros que son metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de butilo (BMA), metacrilato de hexilo (HMA), acrilonitrilo (AN), y acrilato de butilo (AB); estos valores se confrontaron con los valores experimentales, y se obtuvieron resultados muy aproximados.

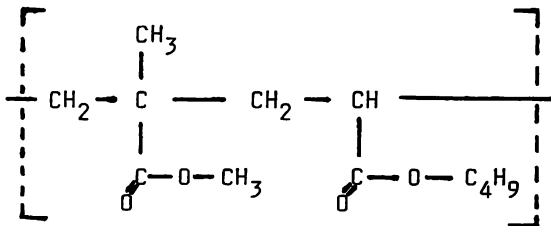
Posteriormente con los valores obtenidos para el calor de homopolimerización se procedió a calcular el calor de copolimerización por medio de la ecuación de Alfrey para los cuatro sistemas propuestos que son MMA-AN, MMA-AB, MMA-BMA y MMA-HMA, los resultados son satisfactorios.

2. Antecedentes

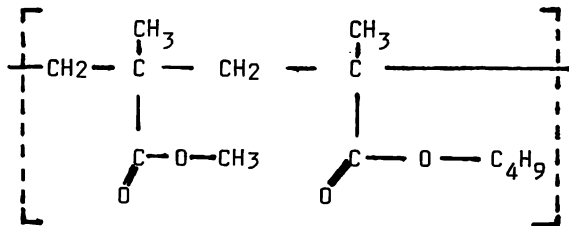
En este trabajo se seleccionaron para su estudio a cuatro sistemas formados por pares de monómeros que son: metacrilato de metilo-acrilonitrilo.



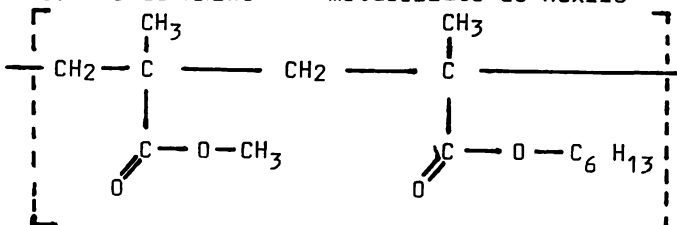
Metacrilato de metilo-acrilato de butilo



Metacrilato de metilo - metacrilato de butilo



Metacrilato de metilo - metacrilato de hexilo



Al revisar la literatura se encontró que existe alguna información sobre las propiedades físicas y químicas de nuestros materiales.

2.1. Propiedades Fisicoquímicas de los Materiales.

2.1.1. Calor de Homopolimerización de algunos Monómeros. ^{1,2}

Monómero	Estado estandar	$-\Delta H_p$ (Kcal/Mol)	Temperatura (°C)
Acrílonitrilo	1c	17.3	76.8
	1c	18.3	25
	1c	18.3	74.5
	5c	18.5	74.5
Acrílate de butilo	1s	18.5	74.5
	1c	19.1	25
Metacrilato de butilo	1c	13.9	25
	1c	13.5	76.8
	1c	13.7	74.5
	1c	14.3	26.9
Metacrilato de hexilo	1c	14.0	25
	1s	14.4	26.9
Metacrilato de metilo	1c	13.9	76.8
	1c	13.4	130
	1c	12.9	20
	1c	13.6	25
	1c	13.3	74.5
	1s	13.8	26.9
	5s	12.9	130
	5s	14.0	74.5
	5s	13.7	74.5
	5s	14.0	74.5
	1s	13.9	24

Monómero y Polímero

1- Líquido ; S-solución; C - Condensado. 5 = solución

PROPIEDADES FÍSICAS DE MONOMEROS²

.5

NOMBRE	SINONIMO	PM	DENSIDAD (g/ml)	Pe.b. (°C)	P. f. (°C)	INDICE DE refracción	P. va por (mbar)	Solubilidad agua alcohol eter		
Metacrilato de metilo	Ester metílico del ácido meta- crílico	100.12	0.9420 ²⁰ 0.940 ²⁵	100-101	-48	1.4142 ²⁰	42.70 ²⁰	ss	∞	∞
Metacrilato de butilo	Ester butílico del ácido meta- crílico	142.20	0.8936 ²⁰	165-8	-76	1.4240 ²⁰ 1.4215 ²⁰	- -	i	∞	∞
Metacrilato de hexilo	Ester hexili- co del ácido - metacrílico	170.24	0.885 ²⁵	198.240	---	1.429 ²⁵	---	--	--	---
Acrlonitri- lo	2. Propenonitri- lo	53.06	0.8060 0.8075	77.3-9	-83.8 -82	1.3911 ²⁰ 1.3888 ²⁵	110.6 ²⁰	s	∞	∞
Acrlato de butilo	BUtil ester del ácido acrílico	128.17	0.8986 ²⁰ 0.8940 ²⁵	39 69	-64.6	1.4187 ²⁰	4.4 ²⁰	i	s	s

ss = altamente soluble
s = soluble
i = insoluble
∞ = soluble en todas proporciones

2.1.2 Relaciones de Reactividad en Copolimerización²

M ₁	M ₂	r ₁	±	r ₂	±	T (°C)
Metacrilato de metilo	Acrilonitrilo	0.02	0.01	6.5	0.5	-78
		0.02	0.01	4.0	0.5	-78
		0.03	0.01	3.0	0.1	-30
		0.03	0.01	5.0	0.5	-78
		0.05		7.0		-78
		0.05	0.02	1.3	0.1	-40
		0.06	0.02	2.0	0.2	20
		0.07	0.02	4.5	0.5	-50
		0.10	0.03	1.5	0.1	-15
		0.13		0.01		-78
		0.14		5		-12
		0.14		5		-12
		0.25	0.25	7.9	1.6	-30
		0.30		10		-80
		0.32		0.9		-60
		0.39		7		-8
		0.40		7		-12
		0.85		0.09		26
		1		1		-55
		1		1		20
		1.01	0.07	0.09	0.05	
		1.05		0.15		26
		1.09	0.21	0.15	0.02	70
		1.14	0.02	0.46	0.08	100
		1.16	0.22	0.13	0.05	60
		1.186	0.12	0.16	0.10	100
		1.20		0.03		26
		1.20	0.14	0.15	0.07	60
		1.224	0.1	0.15	0.08	80
		1.25		0.14		
		1.30		0.10		-20/-52
		1.34		0.12		-12
		1.34		0.12		12
		1.34		0.12		26
		1.34		0.12		26
		1.34		0.12		70
		1.34		0.12		90
		1.351	0.133	0.10	0.070	40
		1.45		0.15		-80
		1.46		0.37		70
1.46		0.37		90		
1.65	0.40	0.15	0.03	20		
2.01		0.45		70		
2.01		0.45		90		
Metacrilato de metilo-acrilato de butilo		1.74		0.20		60
		1.80	0.1	0.37	0.1	60
Metacrilato de metilo-metacrilato de butilo		0.79		1.27		60

CAPACIDAD CALORIFICA DE LOS HOMOPOLIMEROS²

Polímero	C_p (KJ / Kg °K)
Poli (Acrilonitrilo)	1.286
Poli (Metacrilato de butilo)	1.862
Poli (Metacrilato de metilo) (i)	1.373
(s)	1.381
(a)	1.388
Poli (Acrilato de butilo)	1.823

- a) = Atáctico
i) = Isotáctico
s) = Sindiotáctico

INDICES DE REFRACCION²

Polímero		T(°C)
Polí (acrilato de butilo)	1.4631	30
	1.4660	20
Polí (metacrilato de hexilo)	1.4813	20
Polí (metacrilato de butilo)	1.4830	20-25
Polí (metacrilato de metilo)	1.4893	23
	1.4900	
Polí (acrilinitrilo)	1.5200	--
	1.5187	25

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA²

Polímero	Tg (°K)	Observaciones
Poli (acrilato de butilo)	219	
Poli (metacrilato de butilo) a	293	—— rango 286 a 308 ^o K
i	249	
Poli (metacrilato de hexilo)	268	
Poli (metacrilato de metilo) a	378	
i	311	
s	378	

a, atáctico; i, isotáctico ; s, sindiotáctico

2.1.3. Iniciador

Un aditivo es una sustancia que puede o debe agregarse a una polimerización, como el iniciador de esta, ya sea en masa, solución, emulsión o suspensión de los monómeros vinílicos.

El 2,2' - Azobis (isobutironitrilo)³ es una fuente de radicales libres que son generados a velocidades controlables ya que se descompone siguiendo una cinética de 1er orden.

Puede mezclarse el 2,2'- Azobis (isobutironitrilo) con peróxido de benzilo que también es muy usado en la polimerización vinílica, para optimizar las variables de proceso tales como tiempo de ciclo y el calor liberado alrededor del contenedor o recipiente.

La cantidad recomendada de 2,2'- Azobisisobutironitrilo para su uso varía de 0.01% a 1% con respecto al monómero dependiendo de la pureza del monómero, de la velocidad de reacción deseada, y de su temperatura, entre otras variables.

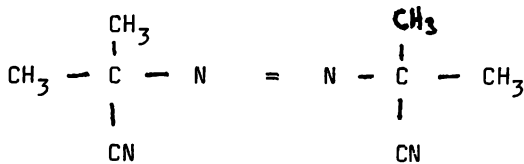
Características del 2,2' Azobisisobutironitrilo:

- Es un eficiente iniciador de la polimerización debido a su bajo peso molecular (164)
- Se almacena y maneja a temperatura ambiente sin peligro de explosión.

- No forma residuos oxigenados, ni cambia el color de polímeros transparentes por envejecimiento. Por esta razón se recomienda su uso para metacrilatos y acrilatos.
- Produce polímeros lineales debido a la menor tendencia a la formación de radicales libres del isobutironitrilo ya que estas abstraen hidrógeno de las cadenas largas.
- Es útil para el mejor control de la relación del monómero durante la copolimerización.

Propiedades físicas y químicas del 2,2'-Azobis(isobutironitrilo)

Es un sólido cristalino blanco que puede ser almacenado y manejado a temperatura ambiente. Tiene la estructura molecular siguiente: (Trans-configuración).

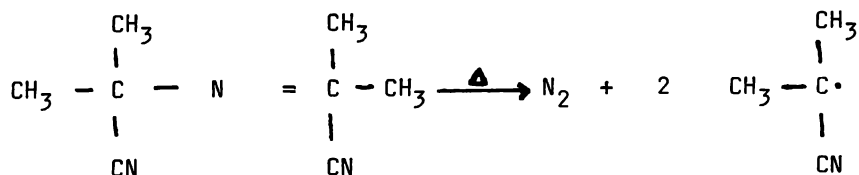


Densidad	25 lb/ft ³ (400 kg/m ³)
Gravedad específica	1.128

Análisis promedio típico (sin especificaciones) : comercial

experimental	%	99.00
agua	%	0.11
hierro	ppm	6.3
acetonas insolubles	%	0.04
color APHA		9

En solución se descompone en caliente liberando nitrógeno y formando radicales libres (probablemente a través de una reacción en dos etapas) .



Ya que la descomposición del 2,2' - Azobis(isobutironitrilo) es una reacción de 1er orden, la velocidad de formación de radicales libres puede ser controlado regulando la temperatura.

Constante de velocidad de descomposición de 2,2' Azobis(isobutironitrilo) a 80°C en varios solventes orgánicos y tiempo de vida media.

Solvente	Constante de velocidad, seg.^{-1} $K \times 10^4$	Tiempo de vida media, min. $T_{1/2}$
Anilina	1.68	68.7
N,N-dimetil anilina	1.83	63.1
Dodecil mercaptano	1.46	79.0
Alcohol T-amílico	1.40	82.5
Alcohol isobutílico	1.72	67.2
Tolveno	1.5 -1.8	78-64
Xileno	1.53	75.5
Nitrobenceno	1.98	58.3
Acido acético glacial	1.52	76.0

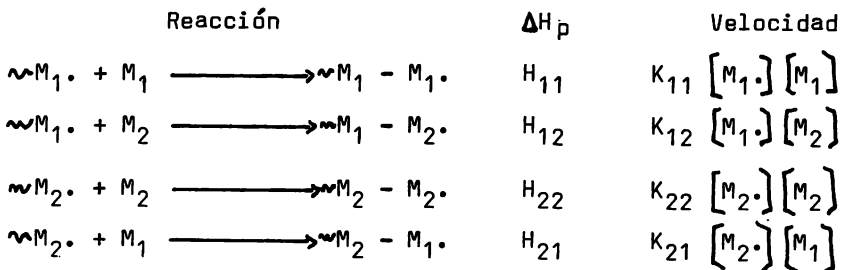
2.2 Copolimerización

La polimerización es una reacción química exotérmica, la polimerización llamada más comúnmente copolimerización se puede dar empleando dos monómeros. En este caso solo se hablará de copolimerización con dos monómeros vinílicos exclusivamente.⁴

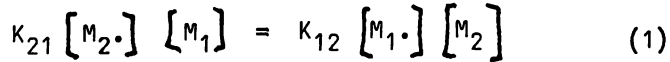
El esquema cinético de la copolimerización, por reacción en cadena vía radicales libres, puede presentar su extensión a sistemas iónicos, pero no se tratará aquí.⁵

2.2.1 Calor de Copolimerización.⁵

En este caso de copolimerización envolviendo a los monómeros M_1 M_2 presenta cuatro pasos distintos de propagación. Cada paso -- tendrá un calor molar de reacción asociado.



Aplicando la hipótesis del estado estacionario las concentraciones de los radicales $M_1 \cdot$ y $M_2 \cdot$ deben permanecer constantes. Entonces la velocidad de conversión de M_1 a M_2 debe ser igual a la velocidad de conversión M_2 a M_1 o sea :



Las velocidades de desaparición de los dos tipos de monómero es tá dada por las ecuaciones:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11} [M_1\cdot] [M_1] + K_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (2)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12} [M_1\cdot] [M_2] + K_{22} [M_2\cdot] [M_2] \quad (3)$$

Y si se define a r_1 y r_2 como relaciones de reactividad $r_1 = K_{11}/K_{12}$ y $r_2 = K_{22}/K_{21}$, se pueden sustituir en las ecuaciones anteriores y nos dará la composición del copolímero formado en cualquier instante:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

A esta expresión se le conoce como la "ecuación de copolimerización". Las relaciones de reactividad de los monómeros r_1 y r_2 son las relaciones de la constante de velocidad de un radical - dado para la adición de su propio monómero a la de adición del otro monómero. Así $r_1 > 1$ significa que el radical $M_1\cdot$ prefiere adicionar monómero M_1 , $r_1 < 1$ significa que prefiere adicionar monómero M_2 . Las relaciones de reactividad no se ven afectadas en la mayoría de los casos por la presencia de inhibidores, agentes de transferencia de cadena o disolventes, pero se

ven afectadas por la temperatura.

2.3 En la literatura se presentan calores de copolimerización para varios sistemas. a una $X_1 \approx 0.5$

Monómero		Calor de Copolimerización	
M_1	M_2	$-\Delta H$, Kcal/mol	
			T ^o C
Acetato de vinilo	- Fumarato de dietilo	18.6	30 (28)
	- Maleato de dietilo	20.0	30 (28)
	- Anhídrico maleico	20.2	30 (28)
Acetato de Isopropenilo	- Anhídrico maleico	17.8	30 (28)
Acrilonitrilo	- Metacrilato de metilo	14.45	30 (29)
	- Estireno	17.00	20 (29)
Acetato de vinilo	- Acrilonitrilo	17.60	20 (29)
Metacrilato de metilo	- Estireno	15.70	24 (30)
Acetato de vinilo	- Metacrilato de metilo	16.15	24 (30)
Estireno	- Metacrilato de metilo	17.42	35 (30)
Acrilonitrilo	- Metacrilato de metilo	15.60	40 (31)
Cloruro de fumarilo	- Estireno	19.1	30 (32)
Dioxido de sulfuro	- Propileno	10.1	30 (32)
	- Isobuteno	9.4	30 (32)
	- Ciclopentano	10.8	30 (32)

3. Métodos que se emplean para determinar el calor de copolimerización.

Se describirá el método teórico de Alfrey para determinar el calor de copolimerización para copolímeros a baja conversión relacionando los calores de homopolimerización, la composición del polímero, y a 2 parámetros los cuales caracterizan la tendencia a la alternación en la copolimerización.

Se describirán también tres métodos para determinar calores de homopolimerización y son los siguientes: energías de enlace, -- contribuciones de grupo y por hidrogenación y deshidrogenación.

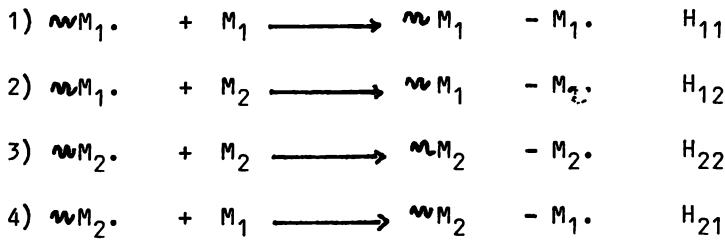
3.1. Método de Alfrey¹

A continuación se presentará la Teoría de Alfrey para calcular el calor de copolimerización a baja conversión.

Alfrey y Lewis⁶ encontraron que el calor de copolimerización - completo puede relacionarse al calor de los pasos individuales, a la composición del polímero, y a 2 parámetros que caracterizan la tendencia a la alternación en la copolimerización llamadas relaciones de reactividad.

CALOR DE COPOLIMERIZACIÓN

Partiendo de las cuatro reacciones de propagación,



Alfrey desarrolló una ecuación que nos dá el calor molar de - copolimerización y es la siguiente:

$$\Delta H = \frac{N_{11}}{N_0} H_{11} + \frac{N_{22}}{N_0} H_{22} + \frac{N_{12}}{N_0} H_{12} + \frac{N_{21}}{N_0} H_{21} \quad (1)$$

Producto de la mezcla de 1 mol de monómeros en donde hay N_{11} - uniones de tipo $M_1 - M_1$, N_{12} uniones de tipo $M_1 - M_2$, N_{22} uniones de tipo $M_2 - M_2$ y N_{21} uniones de tipo $M_2 - M_1$. H_{11}, H_{12}, H_{22} y H_{21} son los calores molares de cada reacción respectivamente, y el número total de uniones en estos copolímeros es N_0 .

Como las reacciones entre $M_1 \cdot$ y M_2 y de $M_2 \cdot$ y M_1 formando $M_1 - M_2 \cdot$ y $M_2 - M_1 \cdot$ respectivamente ocurren con igual frecuencia durante la polimerización, el número de uniones será igual para los - dos casos.

$$N_{12} = N_{21} \quad (2)$$

Si cada unidad de monómero está compartida con dos uniones, el número de unidades de monómero de tipo M_1 envuelto en las uniones $M_1 - M_2$ y $M_2 - M_1$ es $(N_{12} + N_{21}) / 2$, y el número de uniones de tipo $M_1 - M_1$ es N_{11} , tenemos que hay N_1 unidades de monómero de tipo M_1 .

$$N_1 = \frac{N_{12} + N_{21}}{2} + N_{11} = N_{12} + N_{11} \quad (3)$$

Todos los copolímeros contienen N_1 unidades de monómero de tipo M_1 y similarmente para unidades de monómero de tipo M_2 tenemos:

$$N_2 = \frac{N_{12} + N_{21}}{2} + N_{22} = N_{12} + N_{22} \quad (4)$$

Así N_{11} y N_{22} pueden expresarse en términos de N_{12} , N_1 y N_2 de acuerdo con las ecuaciones anteriores (1) a (4) se puede escribir.

$$\Delta H = \frac{N_1}{N_0} H_{11} + \frac{N_2}{N_0} H_{22} + \frac{N_{12}}{N_0} \left[H_{12} + H_{21} - (H_{11} + H_{22}) \right] \quad (5)$$

Recordando que ΔH es el calor molar de copolimerización. Si los dos tipos de unidades de monómeros están arreglados completamente al azar en la cadena de copolímero, N_{12} se puede evaluar estadísticamente. Cuando el peso molecular de los copolímeros es alto N_0 será,

$$N_0 = N_1 + N_2$$

aquí la fracción mol de grupos N_1 en el copolímero es

$$X_1 = N_1 / N_0$$

similarmente

$$X_2 = N_2 / N_0$$

El número de uniones $M_1 - M_2$ será igual a ,

$$N_{12} = N_0 X_1 X_2 \quad (6)$$

debido a que la probabilidad de que una unidad de monómero de tipo M_1 se encuentre en un sitio dado en la cadena será X_1 y la probabilidad de que una unidad de monómero de tipo M_2 esté en un sitio vecino será X_2 , por lo tanto la probabilidad de que am bos estén en sus respectivos sitios en un copolímero al azar - será el producto de $X_1 X_2$ y como N_0 es el número total de uniones, queda justificada la ecuación (6).

Sustituyendo la ecuación (6) en la ecuación (5) se tiene,

$$AH = H_{11} X_1 + H_{22} X_2 + X_1 X_2 \left[H_{12} + H_{21} - (H_{11} + H_{22}) \right] \quad (7)$$

El parámetro de copolimerización Ω está definido como

$$\Omega = H_{12} + H_{21} - (H_{11} + H_{22}) \quad (8)$$

donde se observa que Ω es independiente de la composición, el calor molar de copolimerización se puede expresar

$$\Delta H = H_{11} X_1 + H_{22} X_2 + X_1 X_2 \Omega \quad (9)$$

En la fig. 1 se muestra la ecuación (9), ΔH vs X_1 para valores diferentes de Ω se obtienen curvas. En la fig 2 se muestra el caso especial, $H_{11} = H_{22}$.

Si un copolímero presenta una alternación regular, la probabilidad ya no será X_1 , sino P_{21} que es muy diferente. Sawada⁷ define al parámetro Ψ , parámetro de copolimerización al azar como,

$$\Psi = P_{21} / X_1 \quad (10)$$

Para una copolimerización completamente al azar, Ψ toma el valor 1; si existe reacción de alternación regular Ψ será más grande que 1; para secuencias de monómeros largas Ψ será menor que 1.

Rearreglando la ecuación (10) se tiene la siguiente,

$$P_{21} = X_1 \Psi \quad (11)$$

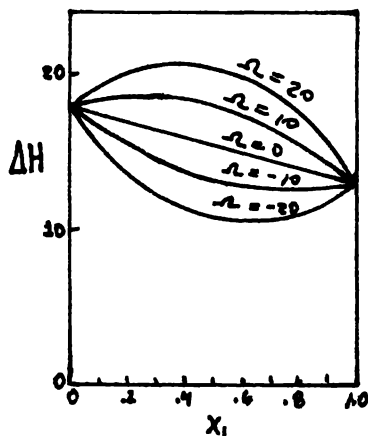


fig. 1. Calor de copolimerización en función de la composición. $H_{11} = 13$ Kcal/mol; $H_{22} = 18$ Kcal / mol.

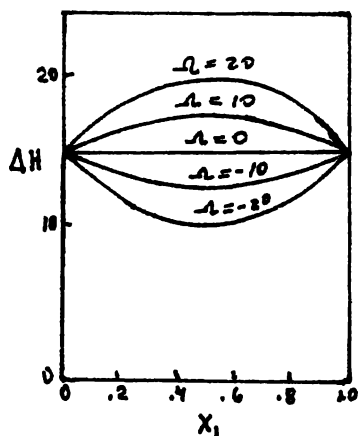


fig. 2. Calor de copolimerización en función de la composición. $H_{11} = H_{22} = 15$ Kcal/mol.

Si el número promedio de unidades de monómero M_1 que se encuentran alrededor de una unidad de monómero M_2 es $2P_{21}$. Y el número de unidades de monómero M_2 en el copolímero es $N_0 X_2$, tenemos que el número total de pares $M_1 - M_2$ será

$$N_{12} = N_{21} = N_0 X_2 P_{21} = N_0 X_1 P_{12} \quad (12)$$

dónde P_{21} es la probabilidad condicional de que una unidad de monómero M_2 seleccionando al azar sea seguido por una unidad de monómero M_1 , similarmente para P_{12} . Sustituyendo la ecuación (12) en la ecuación (5), tenemos ^{6,7}.

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_{11}X_1 + H_{22} X_2 + X_2 P_{21} [H_{12} + H_{21} - (H_{11} + H_{22})] \\ &= H_{11}X_1 + H_{22} X_2 + X_2 P_{21} \cancel{\quad} \\ &= H_{11}X_1 + H_{22} X_2 + X_1 P_{12} \cancel{\quad} \end{aligned} \quad (13)$$

Alfrey y Lewis⁶ estudiaron la copolimerización por radicales libres y obtuvieron una expresión para $X_2 P_{21}$

$$X_2 P_{21} = \frac{1 - [1 - 4X_2(1-X_2)(1-r_1r_2)]^{1/2}}{2(1-r_1r_2)} \quad (14)$$

Como ya se definió en la sección 2.2.1., r_1 y r_2 son las relaciones de reactividad.

Sustituyendo la ecuación (11) en la ecuación (13) tenemos,

$$\Delta H = H_{11}X_1 + H_{22} X_2 + X_1 X_2 \psi \quad (15)$$

Esta ecuación (15) es aplicable a todos los tipos de copolimerización a bajas conversiones.

Suponiendo que la entalpia de copolimerización (ΔH) y la energía interna de copolimerización (ΔE), pueden considerarse equivalentes ya que la reacción procede a Presión y Temperatura constantes con cambio insignificante en volúmen.

PARa copolímeros a alta conversión, se divide la polimerización en etapas sucesivas cortas, en donde $[X_1] / [X_2]$ puede considerarse constante⁸.

Combinando las ecuaciones (11) y (14) se pueden calcular el parámetro de copolimerización al azar ψ , utilizando las fracciones mol y las relaciones de reactividad,

$$\psi = \frac{1 - \left[1 - 4X_1X_2 (1-r_1r_2) \right]^{1/2}}{2 (1-r_1r_2) X_1X_2} \quad (16)$$

Si el factor $1-r_1r_2 \gg 0$, la ecuación (16) se puede reducir a

$$\psi \approx 1 + X_1X_2 (1-r_1r_2) \quad (17)$$

En la figura 3 se presenta una gráfica ψ vs X_1 , pudiéndose observar una función simétrica cerca de $X_1=X_2 = 0.5$.

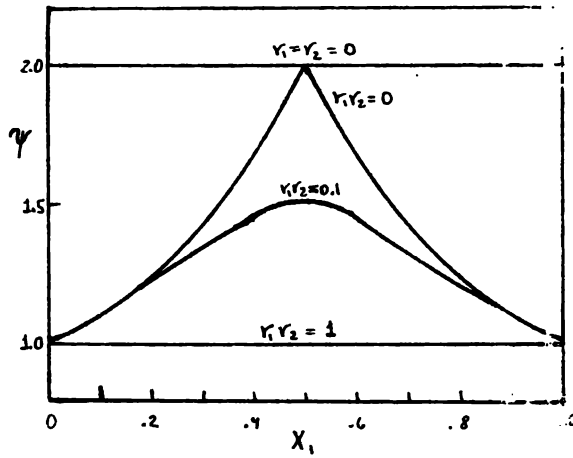


Fig. 3. Parámetro al azar en función de la composición.

Cuando el producto de $r_1 r_2 = 1$ los monómeros M_1, M_2 están arreglados en la cadena completamente al azar y el parámetro al azar ψ será la unidad, $\psi = 1$. Si $r_1 r_2 < 1$ entonces $\psi > 1$ y la estructura al azar tenderá a la alternación regular. Si $r_1 r_2 > 1$ entonces $\psi < 1$, la propagación de reacciones se favorecerá hacia la alternación. Por último si $r_1 r_2 = 0$ entonces $\psi = 2$ y aquí los monómeros alternan regularmente.

Como se llevan a cabo 4 reacciones en una copolimerización binaria, cada una lleva asociada una velocidad de reacción, misma que se obtiene por la ecuación de Arrhenius,

$$K = A \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (18)$$

donde A es el factor frecuencia, E es la energía de activación para la reacción, R es la constante de los gases ideales y T la Temperatura. Cada constante se puede escribir como

$$\begin{aligned} K_{11} &= A_{11} \exp \left(\frac{-E_{11}}{RT} \right) \\ K_{12} &= A_{12} \exp \left(\frac{-E_{12}}{RT} \right) \\ K_{22} &= A_{22} \exp \left(\frac{-E_{22}}{RT} \right) \\ K_{21} &= A_{21} \exp \left(\frac{-E_{21}}{RT} \right) \end{aligned}$$

La razón de reactividad r_1 será

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} = \left(\frac{A_{11}}{A_{12}} \right) \exp \left\{ \frac{E_{11} - E_{12}}{RT} \right\} \quad (19)$$

Similarmente para r_2

$$r_2 = k_{22} / k_{21} = (A_{22}/A_{21}) \exp \left\{ - (E_{22} - E_{21}) / RT \right\}$$

Por lo tanto una relación entre el calor de polimerización ΔH y la energía de activación ΔE^{\ddagger} ,

$$- \Delta E^{\ddagger} = \alpha \Delta H \quad 0 < \alpha < 1 \quad (20)$$

dónde α es el coeficiente de entalpia y toma los valores mayores que cero y menores que uno.

La ecuación (20) puede integrarse para dar

$$E = C - \alpha H \quad (21)$$

donde C es una constante .

Sustituyendo la ecuación (21) en la ecuación (19) se encontró - que:

$$r_1 = (A_{11}/A_{12}) \exp \left\{ (H_{11} - H_{12}) \alpha / RT \right\}$$

y similarmente

$$r_2 = (A_{22}/A_{21}) \exp \left\{ (H_{22} - H_{21}) \alpha / RT \right\}$$

Para el producto de r_1 y r_2 se puede escribir la expresión

$$r_1 r_2 = (A_{11} A_{22} / A_{12} A_{21}) \exp \left\{ (H_{11} + H_{22}) - (H_{12} + H_{21}) \alpha / RT \right\}$$

introduciéndole el parámetro α se tiene finalmente

$$r_1 r_2 = (A_{11} A_{22} / A_{12} A_{21}) \exp \left\{ - \alpha \Omega / RT \right\} \quad (22)$$

3.2. Calores de polimerización a partir de las energías de enlace¹⁰

Este método es aplicable a las reacciones gaseosas entre sustancias que tienen sólo enlaces covalentes, pero puede aplicarse a reacciones líquidas debido a que la corrección por el paso del estado gaseoso al estado líquido es insignificante. Este método se basa en las suposiciones siguientes: (a) Todas las energías de los enlaces de un tipo particular, como el metano C-H son idénticos, y (b) que las energías de enlace son independientes de los compuestos en que aparecen. Aunque ninguna suposición es válida estrictamente, no obstante el método ofrece un procedimiento simple y bastante satisfactorio para determinar las entalpías de muchas y variadas reacciones para las cuales no existen datos térmicos disponibles.

Las energías de enlace se encuentran experimentalmente a partir de los calores de disociación de las moléculas de los elementos más comunes. Estas energías se encuentran tabuladas en la literatura^{10,11,12}, las cuales reproduciremos a continuación:

TABLA 1 [11]

<u>ENLACE</u>	<u>ENERGIA DE ENLACE KCal/mol</u>
C - C	59
C = C	100
C ≡ C	123

<u>ENLACE</u>	<u>ENERGIA DE ENLACE, KCal/mol</u>
C - O	70
C = O	150
C - H	87
C - N	45
C = N	94
C \equiv N	150

TABLA 2. Valores empíricos de las entalpías [10] de enlace a 25°C (Kcal/mol)

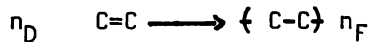
<u>ENLACE</u>	<u>H</u>	<u>ENLACE</u>	<u>H</u>
H-H	104	C - Cl	79
H-F	135	C - Br	66
H-Cl	103	C - S	62
H-Br	88	C = S	114
O-O	33	C - N	70
O=O	118	C = N	147
O-H	111	C \equiv N	210
C-H	99	N - H	38
C-O	84	N = N	100
C=O	170	N \equiv N	226
C-C	83	N - H	93
C=C	147	F - F	37
C \equiv C	194	Cl-Cl	58
C-F	105	Br-Br	46

C(S,grafito) = C (g) 172

Por medio de estas energías de enlace se puede estimar con buena aproximación el calor de reacción para las reacciones de polimerización empleando la ecuación de la termoquímica.

$$\Delta H_p = \sum n_D AH_D - \sum n_F AH_F$$

Para un sistema vinílico típico su reacción es



La polimerización es una reacción química exotérmica. En esta reacción una unión doble se reemplaza por dos uniones sencillas, aplicando la ecuación de la termoquímica y tomando valores reportados en la tabla (1) tenemos,

Unión doble (energía de enlace 100 Kcal/mol)

unión sencilla (energía de enlace 59 Kcal/mol)

$$\Delta H_p = (1 \times 100) - (2 \times 59) = -18.0 \text{ Kcal/mol}$$

El valor obtenido para el calor de homopolimerización de -18 Kcal/mol es general para este tipo de polímeros que presentan una doble ligadura, los valores reportados en la sección 2.1.1. nos muestra que los polímeros vinílicos difieren entre sí de su calor de homopolimerización que va de la variación de -13.6 Kcal/mol que corresponde al MMA hasta -19.1 Kcal/mol que corresponde al AB.

3.3 Método de contribuciones de grupo para el Cálculo de Propiedades Termodinámicas¹³

Andersen, Beyer y Watson¹² propusieron este método que fue modificado posteriormente por Brown¹⁵ quien adicionó tablas de datos para los hidrocarburos, recopiladas por Rossini¹⁶.

El método calcula calores de formación de moléculas sencillas y complejas, se pueden calcular además entropías y capacidades caloríficas en estado gaseoso no ideal.

Este método utiliza valores tabulados de contribuciones de grupos y calcula las propiedades de moléculas sumándole las contribuciones de los grupos que la componen.

Consiste en tomar un grupo base, (En la tabla 1 están reportados 10 grupos base) el cual se selecciona de acuerdo a la molécula a formar, después se va modificando este grupo base por medio de una primera sustitución llamada así sustitución primaria (tabla 2) en donde un grupo metilo reemplaza a un átomo de hidrógeno, posteriormente se siguen las sustituciones secundarias (tabla 3) en donde también un grupo metilo substituye a un átomo de hidrógeno, sólo que aquí se toma en cuenta el tipo de átomo de carbono A y B de acuerdo al número de átomos de hidrógeno ligados.

TIPO No.	1	- CH ₃
	2	- $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \end{array}$

TIPO No.	3	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$
	4	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$
	5	C átomo en ciclo <u>ben</u> ceno o naftaleno

Donde A es el tipo de átomo de carbono sobre el cual se hace la sustitución, y B es el tipo de átomo de carbono adyacente, que tiene el número más grande. En esta tabla (3) se reportan también dos sustituciones secundarias, que se utilizan para calcular propiedades de esteres y de éteres. Una es la sustitución de un grupo metilo por el hidrógeno de un grupo carboxilo para formar un metil ester. Y dos la sustitución de un grupo metilo por uno de los hidrógenos de un metil ester o de un metil éter para formar un etil ester o un etil éter respectivamente.

En la tabla (4) se dan las contribuciones a la sustitución de varios grupos por 1 o 2 grupos metilo. En la tabla (5) se dan las contribuciones que resultan de la sustitución de uniones múltiples por uniones simples entre dos átomos de carbono de tipo A y B respectivamente.

En la tabla (6) se dan correcciones adicionales las que deben tomarse en cuenta en cadenas largas laterales de compuestos de anillo y también en el arreglo de uniones dobles.

Cuando una molécula es compleja puede seguir la siguiente sucesión ordenada:

1.- Seleccionar el grupo base en la tabla 1 de acuerdo a la mólecula a formar. Por ejemplo para un hidrocarburo parafínico - se puede tomar como base al metano, para los acrilatos y metacrilatos se toma como base al metano.

Para hidrocarburos cíclicos con más de 6 átomos de carbono - se selecciona como grupo base al ciclohexano.

Y así sucesivamente de acuerdo a la tabla 1.

2.- HAcEr la sustitución primaria de acuerdo a la tabla 2. En el caso de metano solamente puede hacerse una sustitución primaria. Con estructuras de anillo es posible una sustitución - primaria para cada átomo de carbono del anillo base.

3.- Hacer las sustituciones secundarias requeridas según sea el caso usando la tabla 3 pudiendo ser todas las necesarias de acuerdo a:

a) La cadena derecha más larga deberá desarrollarse completamente antes que sea sumada cualquier cadena lateral.

b) Las cadenas laterales son sumadas en orden de su extensión. Sin embargo si el átomo de carbono que tiene la cadena lateral más grande tiene una cadena lateral secundaria, ésta segunda cadena lateral deberá sumarse antes de que se haga la adición a otros átomos de carbono de la - cadena derecha.

c) Si más de una doble unión va a introducirse en la cadena, la doble unión más cercana al final de la cadena deberá - introducirse primero.

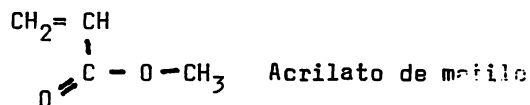
4.- Hacer las sustituciones adicionales de los grupos listados en la tabla 4, los cuales sustituyen a un grupo metilo.

5.- Adicionar las uniones múltiples obtenidas por la tabla 5.

6.- Si se requiere hacer las correcciones adicionales de la tabla (6), proceder.

En algunos casos se encuentran valores diferentes debido a que - pueden seguirse varias rutas diferentes para formar la molécula, en estos casos se tomará un valor promedio.

A continuación se presenta un ejemplo del cálculo de la entalpia de formación estandar del monómero de acrilato de metilo, paso a paso haciendo énfasis en las sustituciones en la ruta seleccionada para formar a la molécula.



1) Base grupo (metano)	tabla	1	-17.89
2) Substitución primaria (CH ₃)	tabla	2	- 2.50
3) Substitución secundaria A B			
		1 1	
	tabla	3	- 4.75
4) -COOH Substituyendo un CH ₃	tabla	4	-87.00
5) CH ₃ substituyendo H de -COOH	tabla	3	9.50
6) Unión 1=2	tabla	5	<u>30.00</u>
	AH _M ^o =		- 72.64 Kcal/mol

Perry¹⁷ muestra una $\Delta H_m^\circ = -70.10$ Kcal/mol para el acrilato de metilo en estado gaseoso a 25°C.

El primer paso para formar a la molécula es seleccionar como grupo base al metano de la tabla (1), a continuación se le substituye un hidrógeno por un grupo metilo (tomado de la tabla 2) para formar etano, después se le substituye un hidrógeno por un metilo (tabla 3) para formar propano considerando que A es el tipo de átomo de carbono sobre el cual se hace la substitución y B el tipo de átomo de carbono adyacente como mayor saturación de átomos de hidrógeno, el paso (4) consiste en substituir un grupo carboxilo por un metilo de la cadena (tabla 4), en el paso (5) se substituye un metilo por el hidrógeno del grupo carboxilo (tabla 3) y finalmente se reemplaza la unión simple por una doble (tabla 5) considerando a los tipos de átomos de carbono. La suma nos dará el calor estandar de formación del monómero.

TABLA 1. PROPIEDAD DEL GRUPO BASE

Grupo Base	$(\Delta H_f)^\circ_{298.16}$ (g) Kcal/ g mol
1. Metano	-17.89
2. Ciclopentano	-18.46
3. Ciclohexano	-29.43
4. Benceno	19.82
5. Nafataleno	35.40

6. Metilamina	- 7.10
7. Dimetilamina	- 7.80
8. Trimetilamina	- 0.90
9. Dimetil éter	-46.00
10. Formamida	-49.50

TABLA 2. CONTRIBUCION ATRIBUIDA A LA SUSTITUCION PRIMARIA DE CH₃ REEMPLAZAMOS HIDROGENO

Grupo Base	A(AH _F ^B) 298.16 (g) Kcal./ gmol
1. Metano	- 2.50
2. Ciclopentano	
a) Primera sustitución primaria	- 7.04
b) Segunda sustitución primaria	
Formar 1,1	- 7.55
Formar 1,2 (Cis)	- 5.46
Formar 1,2 (Trans)	- 7.17
Formar 1,3 (Cis)	- 6.43
Formar 1,3 (Trans)	- 6.97
c) Cada sustitución adicional	- 7.00
3. Ciclohexano	
a) Ampliación de anillo sobre 6 c por átomo de C Adicionado al anillo	-10.97

Tabla 2 (continuación)

Grupo Base	A (AH ^g) 298.16 (g) Kcal/gmol
b) Primera sustitución sobre el anillo	- 7.56
c) Segunda sustitución primaria sobre el anillo.	
Formar 1,1	- 6.27
Formar 1,2 (cis)	- 4.16
Formar 1,2 (Trans)	- 6.03
Formar 1,3 (Cis)	- 7.18
Formar 1,3 (Trans)	- 5.21
Formar 1,4 (Cis)	- 5.23
Formar 1,4 (Trans)	- 7.13
d) Cada sustitución adicional en el anillo	- 7.00
4. Benceno	
a) primera sustitución	- 7.87
b) segunda sustitución	
Formar 1,2	- 7.41
Formar 1,3	- 7.83
Formar 1,4	- 7.66
c) tercera sustitución	
Formar 1,2,3	- 6.83
Formar 1,2,4	- 7.87
Formar 1,3,5	- 7.96

Tabla2(continuación)

GRupo Base	A(AH ⁰) 298.16 (g) Kcal/gmol
5. Naftaleno	
a) primera sustitución	- 4.50
b) segunda sustitución	
formar 1,2	- 6.30
formar 1,3	- 6.50
formar 1,4	- 8.00
6. Metilamina	- 5.70
7. Dimetilamina	- 6.30
8. Trimetil amina	- 4.10
9. Formamida	
sustitución sobre átomo de C	- 9.00

Tabla 3. CONTRIBUCION DEBIDA A LA
SUSTITUCION SECUNDARIA DE CH₃ REEM
PLAZANDO HIDROGENO

A	B	A (AH ⁰) 298.16 (g) Kcal/gmol
1	1	- 4.75
1	2	- 4.92

TABLA 3. Contribución debida la substitución
secundaria de CH₃ reemplazando hidrógeno

A	B	A (AH ⁰) 298.16 (g) Kcal/gmol
1	3	- 4.42
1	4	- 5.00
1	5	- 4.68
2	1	- 6.31
2	2	- 6.33
2	3	- 5.25
2	4	- 3.83
2	5	- 6.18
3	1	- 8.22
3	2	- 7.00
3	3	- 5.19
3	4	- 4.94
3	5	- 9.20
1	-O- en ester o éter	- 7.00
sustitución de H de un grupo		
OH para formar un éter		9.50

TABLA 4. Substitución de contribuciones de grupos
reemplazando un grupo CH_3

Grupo	A (AHF ⁰) 298.16 (g) Kcal/gmol
- OH (alifatico, meta, para)	- 32.7
- OH Orto	- 47.7
- NO_2	1.2
-CN	39.0
- Cl	0 para el - primer Cl <u>so</u> bre un carbo no 4.5 por cada adicio <u>n</u> nal
- Br	10.0
- F	- 35.0
- I	24.8
= O aldehido	- 12.9
= O cetona	- 13.2
- COOH	- 87.0
- SH	15.8
- C_6H_5	32.3
- NH_2	12.3

TABLA 5. COntribuciones de Unión múltiple reem
plazando uniones simples

Tipo de Unión	$\Delta(\Delta H_f^\circ)$ 298.16' (g) Kcal/gmol
1 = 1	32.88
1 = 2	30.00
1 = 3	28.23
2 = 2 (cis)	28.39
2 = 2 (trans)	27.40
2 = 3	26.72
3 = 3	25.70
1 \equiv 1	74.58
1 \equiv 2	69.52
2 \equiv 2	65.50

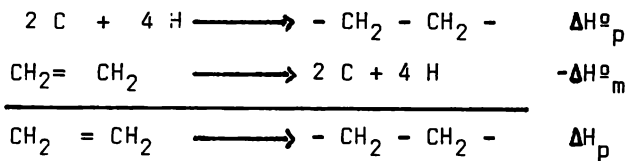
TABLA 6. CORRECCIONES ADICIONALES PARA LA ESTRUCTURA
FINAL DE HIDROCARBUROS

Corrección adicional para el largo de cada cadena lateral sobre el anillo	A(AHP) 298.16 (g) Kcal/gmol
1. Más de 2C sobre la cadena lateral de ciclopentano	- 0.45
2. Más de 2 C sobre la cadena lateral de ciclohexano	0.32
3. Más de 4C sobre la cadena lateral del benceno	- 0.70
Corrección adicional para el arreglo de doble unión	
1. Uniones dobles adyacentes	13.16
2. Uniones dobles alternadas	- 4.28
3. Doble unión adyacente a anillo aromático	
a) menos de 5C en la cadena lateral	- 2.00
b) sobre 4C en la cadena lateral	- 1.16

18,33

CALOR DE POLIMERIZACION

Para calcular el cambio energético durante la polimerización se considera el estado inicial y final del sistema. El monómero constituye el estado inicial, y la macromolécula el estado final. Cuando el calor contenido en el monómero excede al del polímero, la polimerización es exotérmica; ésta relación la tienen casi todos los procesos de polimerización. La ley de Hess que suma los calores permite la evaluación de los estados inicial y final de un sistema por la manipulación de ecuaciones simples de la Termodinámica. Por lo tanto es posible deducir el calor de polimerización de los calores de formación del monómero y polímero. Por ejemplo para el etileno es posible determinar el calor de polimerización por



expresándose simbólicamente como

$$\Delta H_p = \Delta H_p^\circ - \Delta H_m^\circ$$

donde ΔH_p es el calor de polimerización, ΔH_p° es el calor de formación de una molécula del polímero, y ΔH_m° es el calor de formación del monómero.

Los calores de formación a 25°C de los hidrocarburos normales gaseosos que tienen la fórmula $H - (CH_2)_n - H$ con excepción del metano se pueden representar adecuadamente por la fórmula

$$\Delta H_p^\circ = -10.4 - 4.927 n \quad (1)$$

en Kcal/mol, donde n representa al número de átomos de carbono en el hidrocarburo. Esta fórmula (1) se obtuvo a partir de los calores de formación de la tabla (7), tomando los valores desde hexano hasta el decano, dando como resultado una ecuación lineal con una pendiente de -4.927 y una ordenada de -10.4

TABLA (7) . Calor de formación³⁴ de Hidrocarburos seleccionados

HIDROCARBURO	ΔH_m° Kcal/mol	$\Delta (\Delta H_m^\circ)$
Metano	- 10.89	--
Etano	- 24.82	2.35
Propano	- 24.82	4.58
Butano	- 29.81	4.99
Pentano	- 35.00	5.19
Hexano	- 39.96	4.93
Heptano	- 44.89	4.93
Octano	- 49.82	4.93
Nonano	- 54.74	4.92
Decano	- 59.67	4.93
Etileno	12.50	--
Propileno	4.88	--
Isobutileno	- 3.34	--

$\Delta(\Delta H_m^\circ)$ es la diferencia entre ΔH_m° del hidrocarburo enlistado y el inmediato inferior que le precede en número de carbonos que lo forman.

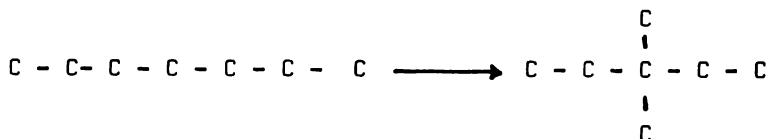
Considerando que esta fórmula puede aplicarse correctamente para valores de n muy grandes, que es el caso de los polímeros, en este caso el primer término de la ecuación lineal se desprecia, para el polietileno $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x$ su calor de formación estará dado por la expresión.

$$\Delta H_p^\circ = - 9.85 x \quad (2)$$

donde x representa el grado de polimerización. Se ha encontrado que los calores de formación de cadenas saturadas ramificadas es más bajo que el de las cadenas no ramificadas o lineales. Así el calor de isomerización de una cadena del tipo.

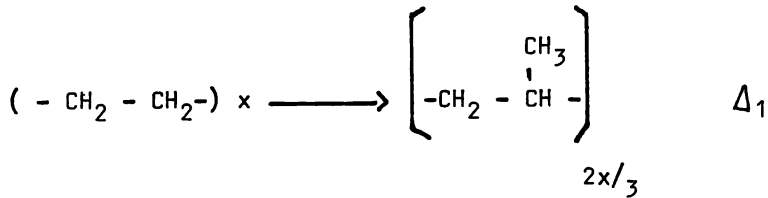


es cerca de $- 0.8$ Kcal/mol, y para la estructura



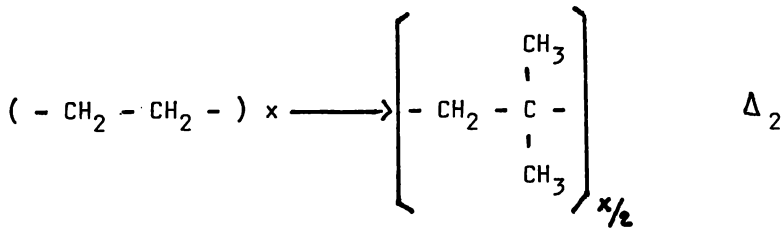
es cerca de $- 2$ Kcal/mol. Estos dos calores de isomerización son llamados Δ_1 y Δ_2 , respectivamente. Si el calor de formación de una molécula se puede expresar como la suma de las energías de sus uniones individuales despreciando las interacciones estéricas, el calor de isomerización del polietileno a

polipropileno y a poliisobutileno podría ser negativo y se podrían llamar Δ_1 y Δ_2



Polietileno

Polipropileno

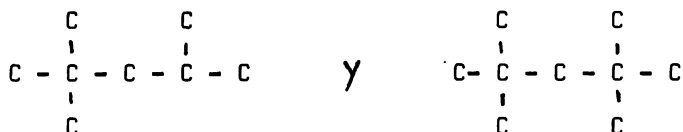


Polietileno

Poliisobutileno

En otras palabras la consideración anterior concluye que el calor de formación de los hidrocarburos poliméricos debería ser menor algebraicamente que el calor de formación del polietileno. El calor de formación de polipropileno no se conoce con precisión, pero el calor de combustión del poliisobutileno²¹ demuestra que su calor de formación es varias Kcal, por unidad de monómero más alto que el de la cadena lineal calculado usando la ecuación (1) o (2). Esta discrepancia se atribuye, a las repulsiones estéricas entre los substituyentes. Rossini²²; estableció que se debe considerar la interacción entre átomos o grupos no unidos químicamente, de ésta manera se obtienen calores de formación de los

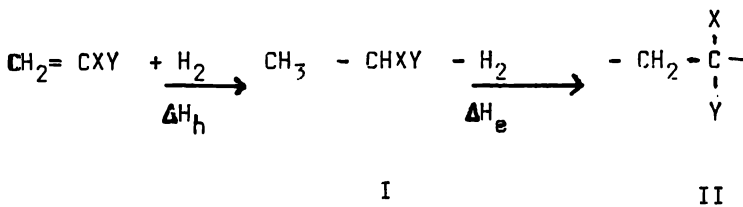
hidrocarburos isoméricos²⁰, por ejemplo el 2,2,4 Trimetilpentano y el 2,2,4,4, Tetrametilpentano.



que tienen el mismo esqueleto de átomos de carbono y este último se parece a la cadena del poliisobutileno. Las interacciones estéricas son más pequeñas que en el poliisobutileno en el cual cada par de sustituyentes está situado entre pares vecinos a lo largo de la cadena.

3.4. Una estimación de la energía de repulsión estérica puede obtenerse comparando el calor de polimerización observado con el valor calculado considerando que la energía de interacción entre sustituyentes vale cero.

Considerando ahora los siguientes pasos:



La fórmula II representa una unidad situada en la cadena polimérica. El calor de polimerización queda dado por la ecuación (3)

$$\Delta H_p = \Delta H_h + \Delta H_e \quad (3)$$

Kistiakowsky^{24,25} reporta valores de calor de hidrogenación - ΔH_h para compuestos insaturados, y en algunos casos, este calor se puede calcular a partir de los calores de formación del monómero y de compuestos de referencia como el compuesto I^{26,27}. El calor de deshidrogenación ΔH_e de acuerdo a la ecuación (1) es 10.40 Kcal. El calor de hidrogenación para etileno²⁴ es - -32.73 Kcal a 25°C. Por lo tanto el calor de polimerización de etileno gaseoso a polímero gaseoso será de --22.3 Kcal por mol. La corrección para convertir este resultado al estado líquido - puede despreciarse puesto que es muy pequeña, y el valor ΔH_p

calculado de esta manera, se considera aplicable a la polimerización de monómeros líquidos a polímeros amorfos. Si X es un grupo alquilo Y=H, el compuesto de referencia (I) es una cadena hidrocarbonada lineal y el segundo proceso consiste en su transformación a una unidad ramificada (II) que tiene un sustituyente. Por lo tanto

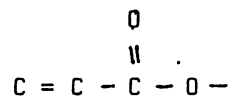
$$\Delta H_e = 10.4 + \Delta_1 \approx 9.6 \text{ Kcal por mol}$$

Si X y Y son grupos alquilo, el compuesto de referencia es un hidrocarburo ramificado y se convierte en una estructura doblemente ramificada o con dos ramificaciones, por lo tanto.

$$\Delta H_e = 10.4 + \frac{1}{2} \Delta_1 \approx 9.2 \text{ Kcal por mol}$$

Los calores de polimerización de varios monómeros calculados a partir de calores de hidrogenación y calores de deshidrogenación están dados en la tabla (8).

El calor de copolimerización calculado para monómeros monovinílicos se encuentra entre 19 y 21 Kcal/mol para los monómeros divinílicos conjugados entre 17 y 18 Kcal/mol. El estireno cae entre estos dos grupos. La desaparición de la estabilidad debida a la resonancia en el proceso de polimerización de los monómeros conjugados tiene efecto sobre el calor de polimerización entre 2 y 3 Kcal/mol. Kistiakowsky²⁵ estableció que la energía de resonancia de los éteres vinílicos es considerable, pero es despreciable en la estructura del acrilato.



Por lo tanto el calor de polimerización de los éteres vinílicos es cercana a la de los dienos conjugados mientras que para el metacrilato su calor de polimerización es cercano a la del isobutileno.

TABLA (8) CALORES DE POLIMERIZACION CALCULADOS

(Kcal/mol de monómero a 25°C)

$$\Delta H_p(\text{calc}) = \Delta H_h(\text{obs}) + \Delta H_e(\text{calc})$$

MONOMERO	ESTRUCTURA UNITARIA	ΔH_e calcu lado	$-\Delta H_h$ obser vado	$-\Delta H_p$ calcu lado
Etileno	- CH ₂ - CH ₂ -	10.4	32.7	22.3
Propileno	- CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	9.6	29.8	20.2
1- Buteno	- CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	9.6	30.1	20.5
1- Penteno	- CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	9.2	30.0	20.4
Isobutileno	- CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -	9.2	28.1	18.9
Butadieno	cis -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	10.4	27.8	17.4
	trans-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	10.4	28.6	18.2
	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{-CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	9.6	26.1	16.5
Isopreno	-CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ (cis o trans)	10.4	28.3	17.9
Estireno	- CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	9.6	28.3	18.7
Acetato de vinilo	-CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{OCO CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	9.6	30.9	21.3
Etil éter vinílico	- CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH} \end{array}$ -	9.6	26.5	16.9
Metacrilato de metilo	- CH ₂ - $\begin{array}{c} \text{COO-CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -	9.2	28.4	19.2

4.0 En este capítulo se calcula el calor de copolimerización de los cuatro sistemas propuestos , aplicando la ecuación de Alfrey. Esta ecuación utiliza calores de homopolimerización, que se seleccionaron en base a la información -- existente en la literatura, la cuál nos proporcionó valores experimentales y tres métodos que determinan a estos calores de homopolimerización.

El cálculo del calor de copolimerización se hizo utilizando valores del calor de homopolimerización obtenidos de la manera siguiente:

- 4.1. De la literatura (obtenidos experimentalmente).
- 4.2. Por contribuciones de Grupo.
- 4.3. Por energías de Enlace.
- 4.4. Y por calores de Hidrogenación y Deshidrogenación.

4.1. Método de Alfrey

En la sección 3.1. se describió el método de Alfrey que a continuación seguiremos, mostrando un ejemplo numérico para encontrar el valor de calor de copolimerización de cuatro sistemas copoliméricos.

Tomando la ecuación (9)

$$\Delta H = H_{11} X_1 + H_{22} X_2 + X_1 X_2 \Omega \quad (9)$$

en donde se sustituyen los valores: H_{11} , H_{22} , $X_1 X_2$. Los valores de H_{11} , H_{22} fueron tomados de la literatura ¹ de donde fueron estimados por métodos experimentales y son los valores de homopolimerización respectivos. El valor de Ω se seleccionó dándole los siguientes valores 30, 20, 10, 0, -10, -20, y -30. X_1 y X_2 son las fracciones mol.

Para el sistema metacrilato de metilo co acrilonitrilo

$H_{11} = -13.6$ Kcal/mol calor de homopolimerización MMA

$H_{22} = -18.3$ Kcal/mol calor de homopolimerización AN

Tenemos que el calor de copolimerización con $X_1 = 0.05$ y $\Omega = 30$

es: $\Delta H = (-13.6)(0.05) + (-18.3)(0.95) + (0.95)(30) = 16.6$ kcal/mol

En la tabla (1) se presentan los valores obtenidos para ΔH de copolimerización al aplicar la ecuación (9).

Se emplea el mismo procedimiento para preparar las tablas (2), (3) y (4).

TABLA I

$$H_{11} = -13.6 \text{ Kcal/mol} = \text{MMA}$$

$$H_{22} = -18.3 \text{ Kcal/mol} = \text{AN}$$

SISTEMA MMA - AN

Ω	-30	-20	-10	0	10	20	30
X_1	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	19.5	19.0	18.5	18.1	17.6	17.1	16.6
0.10	20.5	19.6	18.7	17.8	16.9	16.0	15.1
0.15	21.4	20.1	18.9	17.6	16.3	15.0	13.8
0.20	22.2	20.6	19.0	17.4	15.8	14.2	12.8
0.25	22.8	20.9	19.0	17.1	15.2	13.4	11.5
0.30	23.2	21.1	19.0	16.9	14.8	12.7	10.6
0.35	23.5	21.2	18.9	16.6	14.4	12.1	9.8
0.40	23.6	21.2	18.8	16.4	14.0	11.6	9.2
0.45	23.6	21.1	18.7	16.2	13.7	11.2	8.8
0.50	23.4	20.9	18.4	15.9	13.4	10.9	8.4
0.55	23.1	20.7	18.2	15.7	13.2	10.8	8.3
0.60	22.7	20.3	17.9	15.5	13.1	10.7	8.3
0.65	22.1	19.8	17.5	15.2	13.0	10.7	8.4
0.70	21.3	19.2	17.1	15.0	12.9	10.8	8.7
0.75	20.4	18.5	16.6	14.8	12.9	11.0	9.1
0.80	19.3	17.7	16.1	14.5	12.9	11.3	9.7
0.85	18.1	16.8	15.6	14.3	13.0	11.7	10.5
0.90	16.8	15.9	14.9	14.1	13.2	12.3	11.4
0.95	15.3	14.8	14.3	13.8	13.4	12.9	12.4

TABLA 2

$$H_{11} = - 13.6 \text{ Kcal/mol} = \text{MMA}$$

$$H_{22} = - 19.1 \text{ Kcal/mol} = \text{AB}$$

SISTEMA MMA - AB

λ	-30	-20	-10	0	10	20	30
x_1	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	20.2	19.8	19.3	18.8	18.3	17.9	17.4
0.10	21.2	20.3	19.4	18.5	17.6	16.7	15.8
0.15	22.1	20.8	19.5	18.3	17.0	15.7	14.4
0.20	22.8	21.2	19.6	18.0	16.4	14.8	13.2
0.25	23.3	21.5	19.6	17.7	15.8	14.0	12.1
0.30	23.7	21.6	19.5	17.4	15.3	13.2	11.1
0.35	24.0	21.7	19.4	17.2	14.9	12.6	10.3
0.40	24.1	21.7	19.3	16.9	14.5	12.1	9.7
0.45	24.0	21.6	19.1	16.6	14.1	11.7	9.2
0.50	23.8	21.3	18.8	16.3	13.8	11.3	8.8
0.55	23.5	21.0	18.5	16.1	13.6	11.1	8.6
0.60	23.0	20.6	18.2	15.8	13.4	11.0	8.6
0.65	22.3	20.1	17.8	15.5	13.2	11.0	8.7
0.70	21.5	19.4	17.3	15.2	13.1	11.0	8.9
0.75	20.6	18.7	16.8	15.0	13.1	11.2	9.3
0.80	19.5	17.9	16.3	14.7	13.1	11.5	9.9
0.85	18.2	17.0	15.7	14.4	13.1	11.9	10.6
0.90	16.8	15.9	15.0	14.1	13.2	11.3	11.4
0.95	15.3	14.8	14.3	13.9	13.4	12.9	12.4

TABLA 3

$$H_{11} = - 13.6 \text{ Kcal/mol} = \text{MMA}$$

$$H_{22} = - 13.9 \text{ Kcal/mol} = \text{BMA}$$

SISTEMA MMA - BMA

Ω	-30	-20	-10	0	10	20	30
X_1	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	15.3	14.8	14.4	13.9	13.4	12.9	12.5
0.10	16.6	15.7	14.8	13.9	13.0	12.1	11.2
0.15	17.7	16.4	15.1	13.8	12.6	11.3	10.0
0.20	18.6	17.0	15.4	13.8	12.2	10.6	9.0
0.25	19.4	17.6	15.7	13.8	11.9	10.1	8.2
0.30	20.1	18.0	15.9	13.8	11.7	9.6	7.5
0.35	20.6	18.3	16.1	13.8	11.5	9.2	7.0
0.40	21.0	18.6	16.2	13.8	11.4	9.0	6.6
0.45	21.2	18.7	16.2	13.8	11.3	8.8	6.3
0.50	21.2	18.7	16.2	13.7	11.2	8.7	6.2
0.55	21.2	18.7	16.2	13.7	11.2	8.8	6.3
0.60	20.9	18.5	16.1	13.7	11.3	8.9	6.5
0.65	20.5	18.2	16.0	13.7	11.4	9.1	6.9
0.70	20.0	17.9	15.8	13.7	11.6	9.5	7.4
0.75	19.3	17.4	15.5	13.7	11.8	9.9	8.0
0.80	18.5	16.9	15.3	13.7	12.1	10.5	8.9
0.85	17.5	16.2	14.9	13.6	12.4	10.1	9.8
0.90	16.3	15.4	14.5	13.6	12.7	11.8	10.9
0.95	15.0	14.6	14.1	13.6	13.1	12.7	12.2

TABLA 4

$$H_{11} = - 13.6 \text{ Kcal/mol} = \text{MM A}$$

$$H_{22} = - 14.0 \text{ Kcal/mol} = \text{HM A}$$

SISTEMA MM A - HM A

Ω	-30	-20	-10	0	10	20	30
X_1	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	15.4	14.9	14.4	14.0	13.5	13.0	12.5
0.10	16.7	15.8	14.9	14.0	13.1	12.2	11.3
0.15	17.8	16.5	15.2	13.9	12.7	11.4	10.1
0.20	18.7	17.1	15.5	13.9	12.3	10.7	9.1
0.25	19.5	17.6	15.8	13.9	12.0	10.1	8.3
0.30	20.2	18.1	16.0	13.9	11.8	9.7	7.6
0.35	20.7	18.4	16.1	13.9	11.6	9.3	7.0
0.40	21.0	18.6	16.2	13.8	11.4	9.0	6.6
0.45	21.2	18.8	16.3	13.8	11.3	8.9	6.4
0.50	21.3	18.8	16.3	13.8	11.3	8.8	6.3
0.55	21.2	18.7	16.2	13.8	11.3	8.8	6.3
0.60	21.0	18.6	16.2	13.8	11.4	9.0	6.6
0.65	20.6	18.3	16.0	13.7	11.5	9.2	6.9
0.70	20.0	17.9	15.8	13.7	11.6	9.5	7.4
0.75	19.3	17.4	15.6	13.7	11.8	9.9	8.1
0.80	18.5	16.9	15.3	13.7	12.1	10.5	8.9
0.85	17.5	16.2	14.9	13.7	12.4	11.1	9.8
0.90	16.3	15.4	14.5	13.6	12.7	11.8	10.9
0.95	15.0	14.6	14.1	13.6	13.1	12.7	12.2

Si se prepara una gráfica de ΔH contra valores de X_1 , ecuación (9), se obtienen curvas del tipo que aparecen en la figura (1)
SISTEMA MMA - AN.

Se emplea el mismo procedimiento para preparar las figuras (2), (3) y (4).

Alfrey⁷ definió al parámetro Ω como

$$\Omega = H_{12} + H_{21} - (H_{11} + H_{22})$$

Si H_{11} y H_{22} se conocen, se puede encontrar la suma de los calores ($H_{12} + H_{21}$) puesto que estos calores ocurren con igual frecuencia y no pueden medirse independientemente.

TABLA 5

Ω	MMA - AN	MMA-AB	MMA -BMA	MMA - HMA
	$-(H_{12} + H_{21})$	$-(H_{12}+H_{21})$	$-(H_{12}+H_{21})$	$-(H_{12}+H_{21})$
30	1.9	2.7	2.5	- 2.4
20	11.9	12.7	7.5	7.6
10	21.9	22.7	17.5	17.6
0	31.9	32.7	27.5	27.6
-10	41.9	42.7	37.5	37.6
-20	51.9	52.7	47.5	47.6
-30	61.9	62.7	57.5	57.6

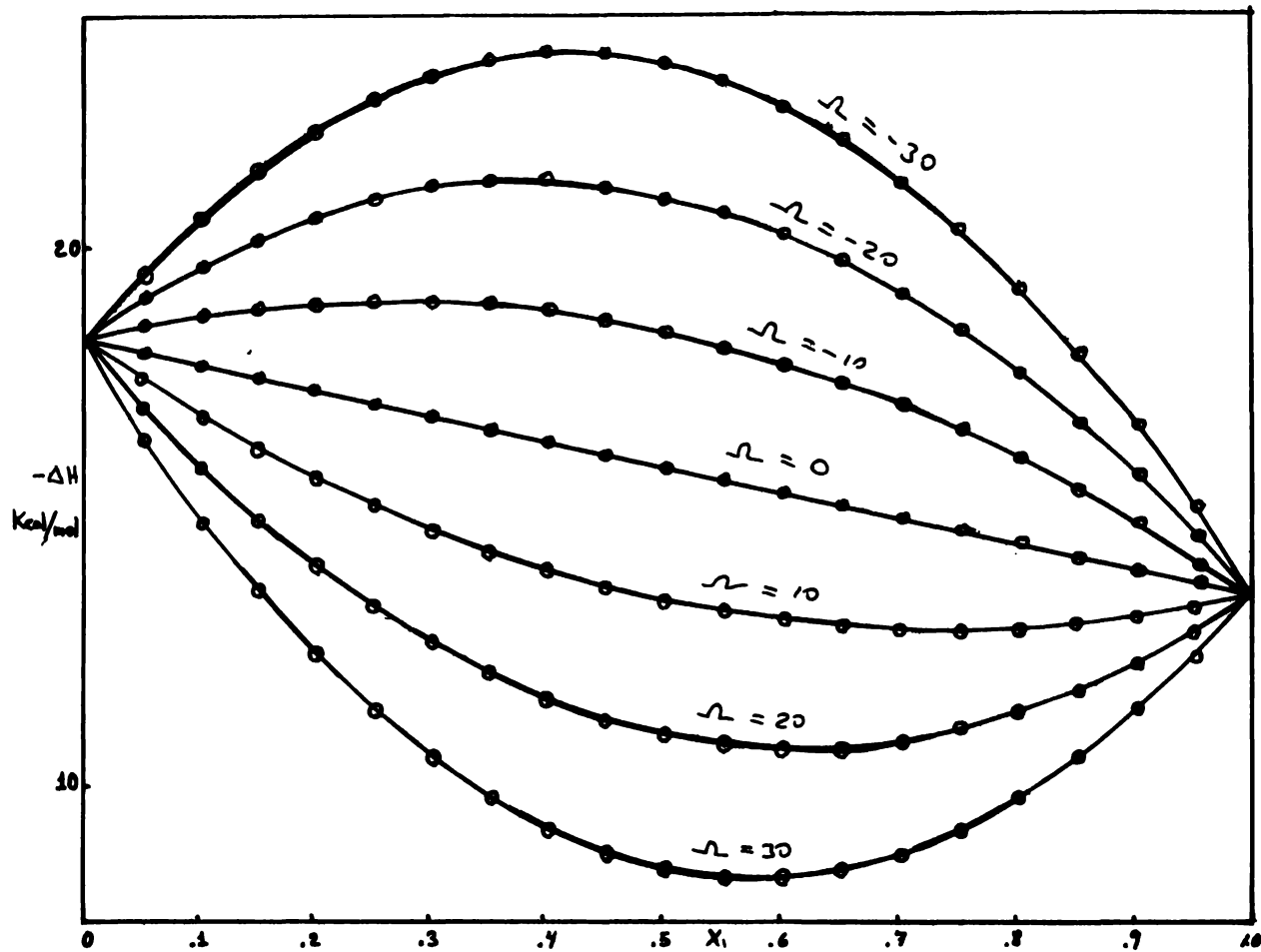


Fig. 1 CALOR DE COPOLIMERIZACION EN FUNCION DE LA COMPOSICION. SISTEMA METACRILATO DE METILO - ACRILONITRILO. $H_{11} = -13.6$ Kcal/mol; $H_{22} = -18.3$ Kcal/mol

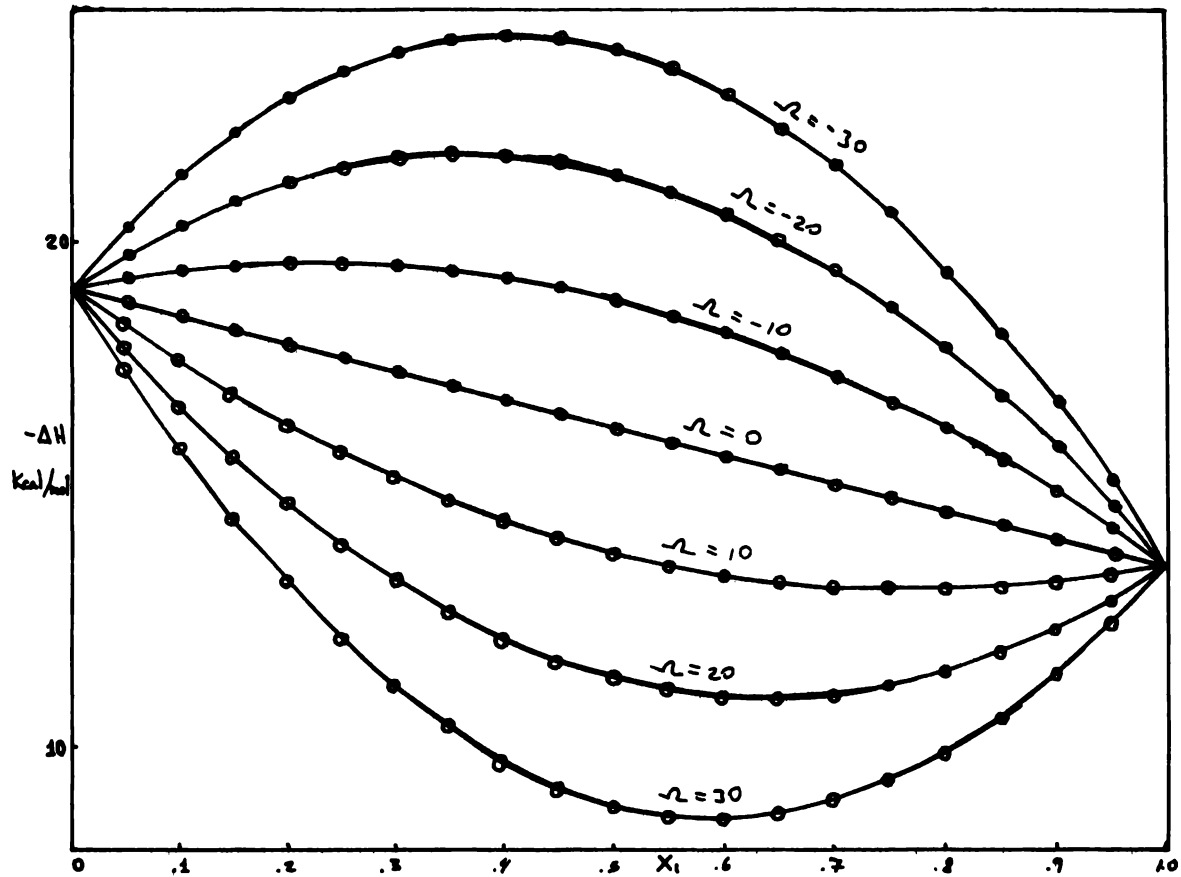


FIG. 2 CALOR DE COPOLIMERIZACION EN FUNCION DE LA COMPOSICION. SISTEMA METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE BUTILO. $H_{11} = -13.6$ kcal/mol; $H_{22} = -19.1$

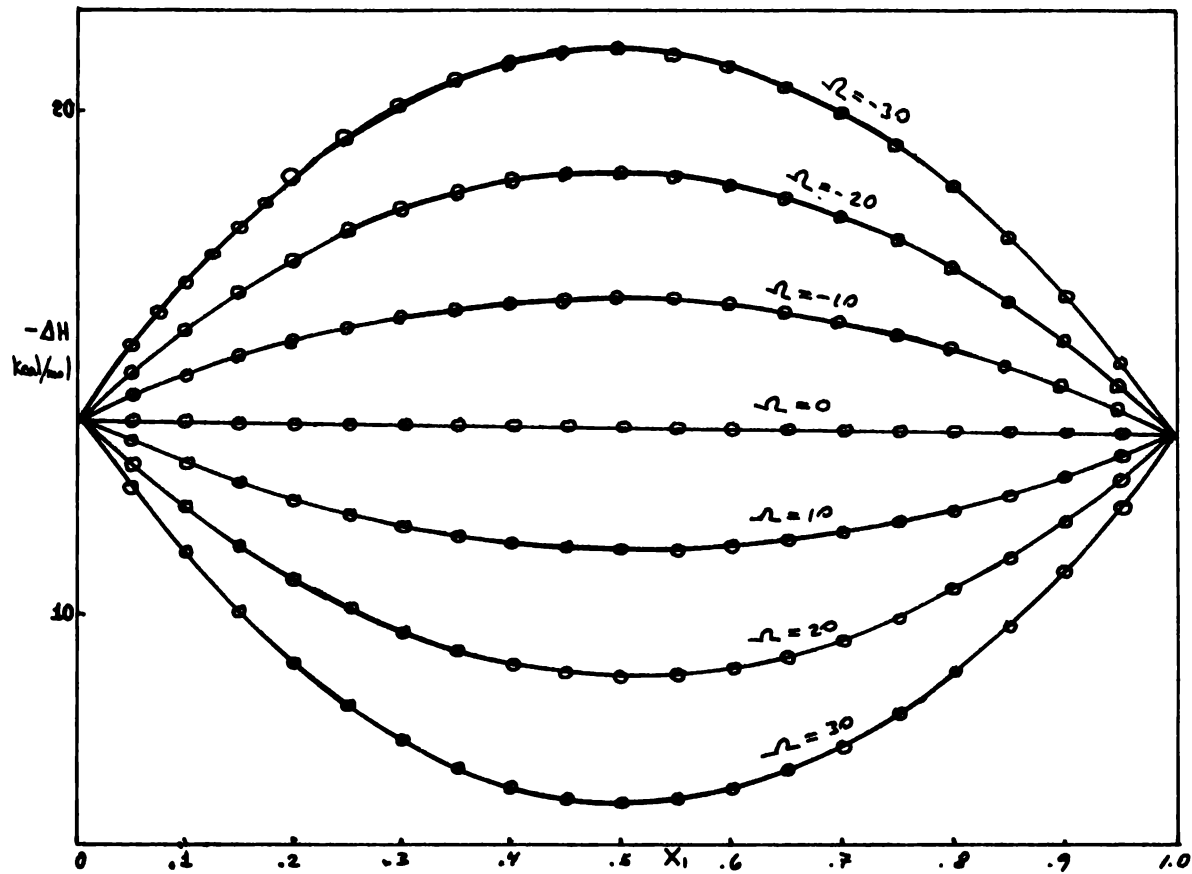


Fig. 3 CALOR DE COPOLIMERIZACION EN FUNCION DE LA COMPOSICION. SISTEMA META - CRILATO DE METILO - METACRILATO DE BUTILO. $H_{11} = -13.6$ Kcal/mol; $H_{22} = -13.9$

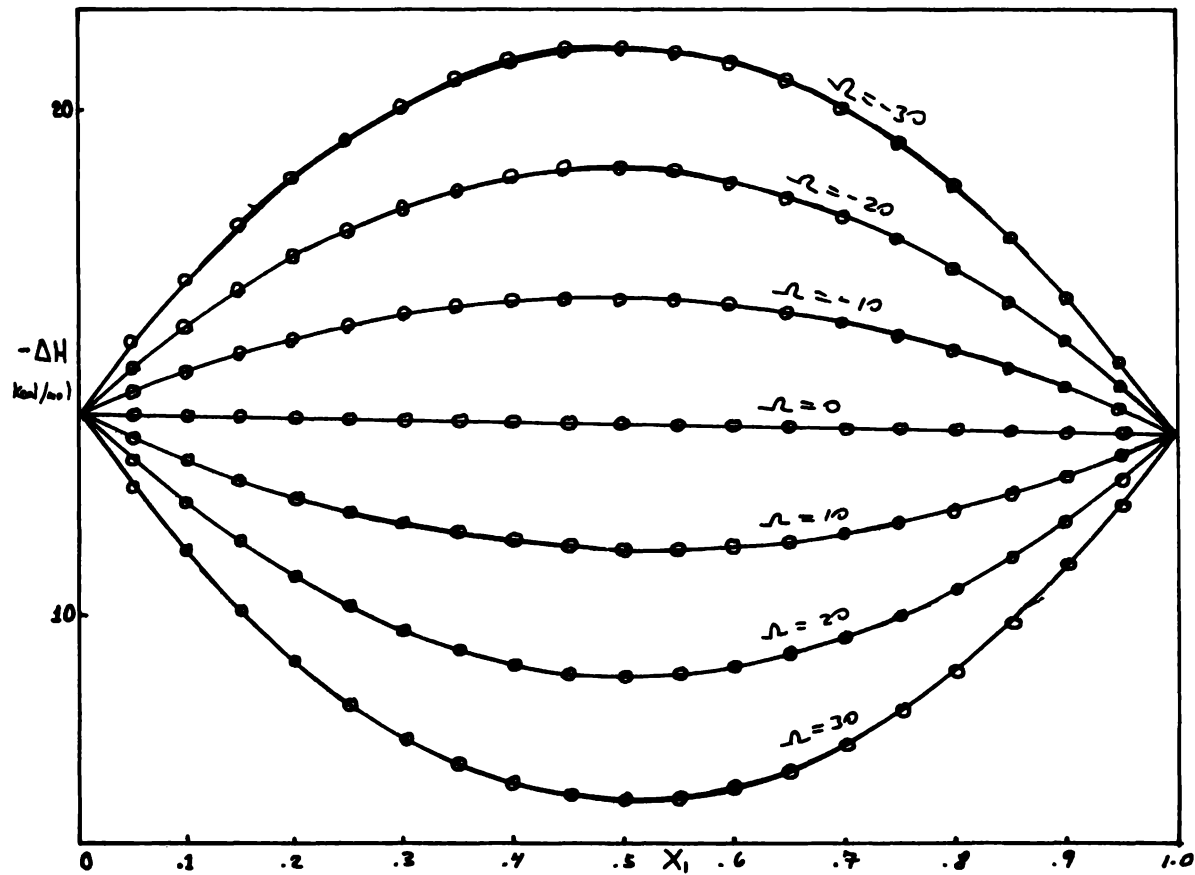


Fig. 4 CALOR DE COPOLIMERIZACION EN FUNCION DE LA COMPOSICION, SISTEMA METACRILATO DE METILO - METACRILATO DE HEXILO. $H_{11} = -13.6$ Kcal/mol; $H_{22} = -14$

La ecuación (9) no toma en cuenta el tipo de copolimerización, pero la ecuación (15), si lo hace para calcular el calor de copolimerización ΔH ,

$$\Delta H = H_{11} X_1 + H_{22} X_2 + X_1 X_2 \psi r \quad (15)$$

ésta ecuación utiliza el parámetro de copolimerización al azar el cual está definido como

$$\psi = \frac{1 - \left[1 - 4X_1 X_2 (1 - r_1 r_2) \right]^{1/2}}{2 (1 - r_1 r_2) X_1 X_2} \quad (16)$$

que toma en cuenta las relaciones de reactividad, donde si la diferencia $1 - r_1 r_2 \gg 0$ la ecuación (16) se reduce a la siguiente expresión,

$$\psi \approx 1 + X_1 X_2 (1 - r_1 r_2) \quad (17)$$

Tomando valores de la literatura², se calculó el factor $(1 - r_1 r_2)$

TABLA 6

SISTEMA	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1 - r_1 r_2$	T(°C)
MM A- AN	1.34	0.12	0.16	0.84	25
MM A- A B	1.74	0.20	0.35	0.65	60
MM A- BMA	0.79	1.27	1.00	0.00	60

Los valores calculados de ψ por la ecuación (17) se exhiben como función de X_1 en la figura (5).

Si el producto de las relaciones de reactividad $r_1 r_2$ es igual a la unidad, el copolímero está arreglado completamente al azar y $\psi = 1$, en éste caso se encuentra el copolímero MMA - BMA ; y si $r_1 r_2 < 1$ el copolímero tiende a la alternación regular y $\psi > 1$, en este caso se encuentran los copolímeros MMA -AN y MMA -AB .

Las tablas (7), (8) y (9) muestran los resultados obtenidos por la ecuación (15).

Nota: Para el sistema MMA - ~~MMA~~ no se encontraron sus relaciones de reactividad, por lo tanto no fue posible encontrar su parámetro al azar ψ .

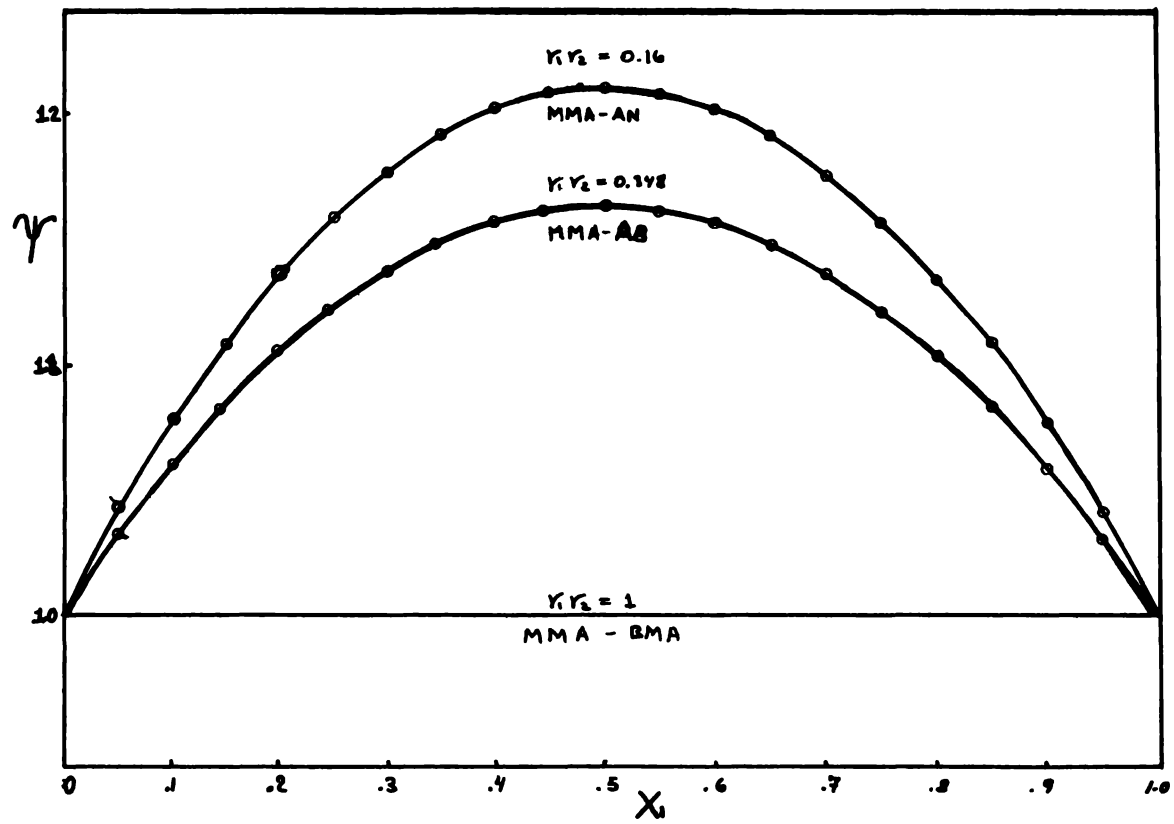


Figura 5. PARAMETRO AL AZAR EN FUNCION DE LA COMPOSICION.

TABLA 7
SISTEMA MMA -AN

α		-30	-20	-10	0	10	20	30
X_1	ψ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	1.04	19.5	19.0	18.6	18.1	17.6	17.1	16.6
0.10	1.07	20.7	19.8	18.8	17.8	16.9	15.9	14.9
0.15	1.11	21.8	20.4	19.0	15.6	16.2	14.8	13.3
0.20	1.13	22.8	21.0	19.2	17.4	15.5	13.7	11.9
0.25	1.16	23.6	21.5	19.3	17.1	14.9	12.8	10.6
0.30	1.18	24.3	21.8	19.4	16.9	14.4	11.9	9.5
0.35	1.19	24.8	22.1	19.4	16.6	13.9	11.2	8.5
0.40	1.20	25.1	22.2	19.3	16.4	13.5	10.7	7.8
0.45	1.21	25.1	22.2	19.2	16.2	13.2	10.2	7.2
0.50	1.21	25.0	22.0	19.0	15.9	12.9	9.9	6.9
0.55	1.21	24.7	21.7	18.7	15.7	12.7	9.7	6.7
0.60	1.20	24.1	21.2	18.4	15.5	12.6	9.7	6.8
0.65	1.19	23.4	20.7	17.9	15.2	12.5	9.8	7.1
0.70	1.18	22.4	20.0	17.5	15.0	12.5	10.0	7.6
0.75	1.16	21.3	19.0	16.9	14.8	12.6	10.6	8.2
0.80	1.13	20.0	18.2	16.3	14.5	12.7	10.9	9.1
0.85	1.11	18.5	17.1	15.7	14.3	12.9	11.5	10.1
0.90	1.07	17.8	16.0	15.0	14.1	13.1	12.1	11.2
0.95	1.04	15.3	14.8	14.3	13.8	13.3	12.8	12.3

TABLA 8
SISTEMA MMA -A B

Ω		-30	-20	-10	0	10	20	30
x_1	ψ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	1.03	20.3	19.8	19.3	18.8	18.3	17.8	17.4
0.10	1.06	21.4	20.4	19.5	18.5	17.6	16.6	15.7
0.15	1.08	22.4	21.1	19.7	18.3	16.9	15.5	14.1
0.20	1.10	23.3	21.5	19.8	18.0	16.2	14.5	12.7
0.25	1.12	24.0	21.9	19.8	17.7	15.6	13.5	11.4
0.30	1.13	24.6	22.2	19.8	17.4	15.0	12.7	10.3
0.35	1.15	25.0	22.4	19.8	17.2	14.6	11.9	9.3
0.40	1.16	25.2	22.4	19.7	16.9	14.1	11.3	8.6
0.45	1.16	25.2	22.4	19.5	16.6	13.7	11.9	8.0
0.50	1.16	25.1	22.2	19.3	16.3	13.4	10.5	7.6
0.55	1.16	24.7	21.8	18.9	16.1	13.2	10.3	7.4
0.60	1.16	24.1	21.3	18.6	15.8	13.0	10.2	7.5
0.65	1.15	23.4	20.7	18.1	15.5	12.9	10.3	7.7
0.70	1.14	22.4	20.0	17.6	15.2	12.9	10.5	8.1
0.75	1.12	21.8	19.2	17.1	15.0	12.9	10.8	8.7
0.80	1.10	20.0	18.2	16.5	14.7	12.9	11.2	9.4
0.85	1.08	18.6	17.2	15.8	14.4	13.0	11.7	10.3
0.90	1.06	17.0	16.0	15.1	14.1	13.2	12.2	11.3
0.95	1.03	15.3	14.8	14.4	13.9	13.4	12.9	12.4

TABLA 9
SISTEMA MMA - BMA

Ω		-30	-20	-10	0	10	20	30
x_1	ψ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	1	15.3	14.8	14.4	13.9	13.4	12.9	12.5
0.10	1	16.6	15.7	14.8	13.9	13.0	12.1	11.2
0.15	1	17.7	16.4	15.1	13.8	12.6	11.3	10.0
0.20	1	18.6	17.0	15.4	13.8	12.2	10.6	9.0
0.25	1	19.4	17.6	15.7	13.8	11.9	10.1	8.2
0.30	1	20.1	18.0	15.9	13.8	11.7	9.6	7.5
0.35	1	20.6	18.3	16.1	13.8	11.5	9.2	7.0
0.40	1	21.0	18.6	16.2	13.8	11.4	9.0	6.6
0.45	1	21.2	18.7	16.2	13.8	11.3	8.8	6.3
0.50	1	21.2	18.7	16.2	13.7	11.2	8.7	6.2
0.55	1	21.2	18.7	16.2	13.7	11.2	8.8	6.3
0.60	1	20.9	18.5	16.1	13.7	11.3	8.9	6.5
0.65	1	20.5	18.2	16.0	13.7	11.4	9.1	6.9
0.70	1	20.0	17.9	15.8	13.7	11.6	9.5	7.4
0.75	1	19.3	17.4	15.5	13.7	11.8	9.9	8.0
0.80	1	18.5	16.9	15.3	13.7	12.1	10.5	8.9
0.85	1	17.5	16.2	14.9	13.6	12.4	11.1	9.8
0.90	1	16.3	15.4	14.5	13.6	12.7	11.8	10.9
0.95	1	15.0	14.6	14.1	13.6	13.1	12.7	12.2

Si un copolímero exhibe una alternación regular, la probabilidad de que un monómero M_2 colinde con un monómero M_1 estará -
dado por la ecuación (11)

$$P_{21} = \gamma X_1 \quad (11)$$

Alimentando valores a ésta se obtuvo la tabla (10)

..##

TABLA 10

SISTEMA		MM A - A N	MM A - A B	MM A - B M A		
X_1	ψ	P_{21}	ψ	P_{21}	ψ	P_{21}
0.05	1.04	0.051	1.03	0.051	1	0.05
0.10	1.07	0.107	1.06	0.105	1	0.10
0.15	1.11	0.166	1.08	0.162	1	0.15
0.20	1.13	0.226	1.10	0.220	1	0.20
0.25	1.16	0.289	1.12	0.280	1	0.25
0.30	1.18	0.352	1.14	0.341	1	0.30
0.35	1.19	0.416	1.15	0.401	1	0.35
0.40	1.20	0.480	1.16	0.462	1	0.40
0.45	1.21	0.543	1.16	0.522	1	0.45
0.50	1.21	0.604	1.16	0.581	1	0.50
0.55	1.21	0.664	1.16	0.638	1	0.55
0.60	1.20	0.720	1.16	0.693	1	0.60
0.65	1.19	0.774	1.15	0.746	1	0.65
0.70	1.18	0.823	1.14	0.795	1	0.70
0.75	1.16	0.867	1.12	0.841	1	0.75
0.80	1.13	0.907	1.10	0.920	1	0.80
0.85	1.11	0.940	1.08	0.925	1	0.85
0.90	1.07	0.968	1.06	0.952	1	0.90
0.95	1.04	0.987	1.03	0.979	1	0.95

Para encontrar el factor frecuencia formado por el cociente de los productos de las constantes (A), de la ecuación de Arrhenius, se utilizará la expresión (22).

$$r_1 r_2 = (A_{11} A_{22} / A_{12} A_{21}) \exp \left\{ - \alpha \Omega / RT \right\} \quad (22)$$

donde α es un coeficiente de entalpia y toma siempre valores comprendidos entre 0.1 y 0.9 tomando incrementos de 0.1, y Ω, R, T, r_1 y r_2 son valores conocidos, entonces se procederá a calcular el factor $(A_{11} A_{22} / A_{12} A_{21})$, que lo llamaremos factor de frecuencia.

Rearreglando la ecuación (22)

$$(A_{11} A_{22} / A_{12} A_{21}) = \frac{r_1 r_2}{\exp \left\{ - \alpha \Omega / RT \right\}}$$

4.2 Método para determinar calores de Homopolimerización a partir de las energías de enlace.

Como ya se describió el método para determinar calores de Homopolimerización (ΔH_p) a partir de las energías de enlace en la sección 3.2, a continuación se procederá a darle valores numéricos para encontrar la ΔH_p .

La termoquímica nos dice que el calor de homopolimerización es igual a la suma del número de uniones que se rompen multiplicada por su energía de enlace respectiva menos la suma del número de uniones que se forman multiplicada por su energía de enlace respectiva, esto es

$$\Delta H_p = \sum n_D \Delta H - \sum n_F \Delta H$$

Si se substituyen los valores de energía de enlace, - - -
Para los valores reportados por la tabla (1) sección 3.2, tenemos $\Delta H_p = (1 \times 100) - (2 \times 59) = -18 \text{ Kcal/mol}$.

Para los valores reportados por Alfrey⁴, tenemos

$$\Delta H_p = (1 \times 100) - (2 \times 58.6) = -17.2 \text{ Kcal/mol}$$

Para los valores reportados por la tabla (2) sección 3.2 tenemos $\Delta H_p = (1 \times 147) - (2 \times 83) = -19 \text{ Kcal/mol}$

y para los valores reportados por ATKINS¹², tenemos

$$\Delta H_p = (1 \times 162.88) - (2 \times 83.11) = -3.34 \text{ Kcal/mol}$$

Este último valor, obtenido usando los valores reportados por Atkins¹², es de -3.34 lo eliminamos por incongruente.

De los valores obtenidos se seleccionó el obtenido usando los valores reportados en la tabla (1) de calores de polimerización $\Delta H_p = -18$ Kcal con el cual se procederá a calcular el calor de copolimerización de nuestros sistemas por medio de la ecuación de Alfrey. Obteniéndose las tablas (11), (12) y (13).

TABLA 11

$$H_{11} = H_{22} = -18 \text{ Kcal/mol}$$

SISTEMA MMA - AN

x_1	Ω	-30	-20	-10	0	10	20	30
	Ψ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05,0.95	1.04	19.5	19.0	18.5	18	17.5	17.0	16.5
0.10,0.90	1.07	21.0	19.9	19.0	18	17.0	16.1	15.1
0.15,0.85	1.11	22.1	20.7	19.4	18	16.6	15.3	13.9
0.20,0.80	1.13	23.4	21.6	19.8	18	16.2	14.4	12.6
0.25,0.75	1.16	24.5	22.3	20.2	18	15.8	13.7	11.5
0.30,0.70	1.18	25.4	22.9	20.5	18	15.5	13.1	10.6
0.35,0.65	1.19	26.2	23.4	20.7	18	15.3	12.6	9.8
0.40,0.60	1.20	26.6	23.8	20.9	18	15.1	12.2	9.4
0.45,0.55	1.21	27.0	24.0	21.0	18	15.0	12.0	9.0
0.50,0.50	1.21	27.1	24.0	21.0	18	15.0	11.9	8.9

TABLA 12

$$H_{11} = H_{22} - 18 \text{ Kcal/mol}$$

SISTEMA MMA - AB

x_1	$\frac{r_1}{r_2}$	-30	-20	-10	0	10	20	30
	γ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05, 0.95	1.03	19.5	19.0	18.5	18	17.5	17.0	16.5
0.10, 0.90	1.06	20.9	19.9	18.9	18	17.0	16.1	15.1
0.15, 0.85	1.08	22.1	20.8	19.4	18	16.6	15.2	13.9
0.20, 0.80	1.10	23.3	21.5	19.8	18	16.2	14.5	12.7
0.25, 0.75	1.12	24.3	22.2	20.1	18	15.9	13.8	11.7
0.30, 0.70	1.14	25.2	22.8	20.4	18	15.6	12.2	10.8
0.35, 0.65	1.15	25.8	23.2	20.6	18	15.4	12.8	10.2
0.40, 0.60	1.16	26.3	23.5	20.8	18	15.2	12.4	9.7
0.45, 0.55	1.16	26.6	23.7	20.9	18	15.1	12.2	9.4
0.50, 0.50	1.16	26.7	23.8	20.9	18	15.1	12.2	9.3

TABLA 13

$$H_{11} = H_{22} = -18 \text{ Kcal/mol}$$

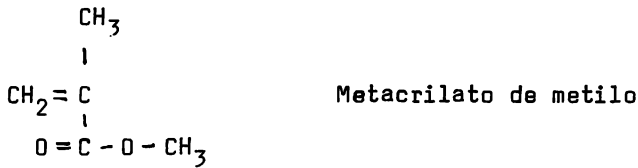
SISTEMA MMA - BMA

x_1	α	-30	-20	-10	0	10	20	30
	ψ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05,0.95	1	19.4	18.9	19.5	18	17.5	17.0	16.6
0.10,0.90	1	20.7	19.8	18.9	18	17.1	16.2	15.3
0.15,0.85	1	21.8	20.5	19.3	18	16.7	15.4	14.2
0.20,0.80	1	22.8	21.2	19.6	18	16.4	14.8	13.2
0.25,0.75	1	23.6	21.7	19.9	18	16.1	14.2	12.4
0.30,0.70	1	24.3	22.2	20.1	18	15.9	13.8	11.7
0.35,0.65	1	24.8	22.5	20.3	18	15.7	13.4	11.2
0.40,0.60	1	25.2	22.8	20.4	18	15.6	13.2	10.8
0.45,0.55	1	25.4	22.9	20.5	18	15.5	13.0	10.6
0.50,0.50	1	25.5	23.0	20.5	18	15.5	13.0	10.5

4.3. Método de Contribuciones de Grupos.

Para el cálculo de la entalpía estándar de formación de substancias en fase gaseosa.

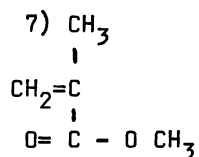
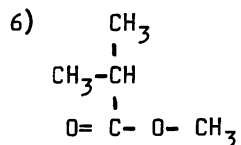
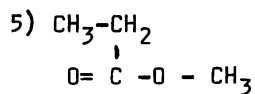
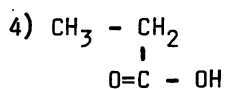
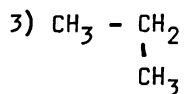
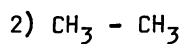
Se ejemplificará este método seleccionando el monómero de metacrilato de metilo a calcular.



1) Base grupo (metano)		Tabla 1	-17.89
2) Substitución primaria (CH ₃)		Tabla 2	- 2.50
3) Substitución secundaria (CH ₃) A B			
	1 1	Tabla 3	- 4.75
4) -COOH substituyendo un CH ₃		Tabla 4	- 87.00
5) CH ₃ substituyendo H de -COOH		Tabla 3	9.50
6) CH ₃ lateral	A B		
	2 4	Tabla 3	- 3.83
7) Unión 1=3		Tabla 5	<u>28.23</u>
		ΔH_M^0	-78.24

Simplificando la secuencia de cálculo tenemos,

1) CH₄



En la tabla siguiente se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método de contribuciones de grupo para el cálculo de los calores de formación de monómeros.

TABLA 14

MONOMERO	ΔH_f° , KCal/mol
ACRILONITRILO	43.86
ACRILATO DE BUTILO	-89.35
METACRILATO DE METILO	-78.24

METACRILATO DE BUTILO	- 93.08
METACRILATO DE HEXILO	-102.92

Si el calor de polimerización es igual a la diferencia entre el calor de formación del polímero y el calor de formación del monómero, la ecuación será:

$$\Delta H_p = \Delta H_p^0 - \Delta H_M^0 \tag{4}$$

conociendo el calor de formación del monómero ΔH_M^0 , se procederá a calcular el calor de formación del polímero ΔH_p^0 por medio de la ecuación:

$$\Delta H_p^0 = - 9.85 X \tag{2}$$

X = grado de polimerización

obteniéndose la figura (6) ΔH_p^0 VS X

sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (4) tenemos:

$$\Delta H_p = (-9.85)X - \Delta H_M^0 \tag{5}$$

A la ecuación (5) se alimentan valores para X y se encuentra ΔH_p puesto que ya se conoce ΔH_M^0 . En base a que el calor de polimerización ΔH_p para metacrilatos se encuentra entre 9 y 15 Kcal y para acrilatos entre 18 y 25 Kcal según la literatura ^{1,2}. La figura (7) nos muestra a la ecuación (5). Obteniéndose los resultados siguientes:

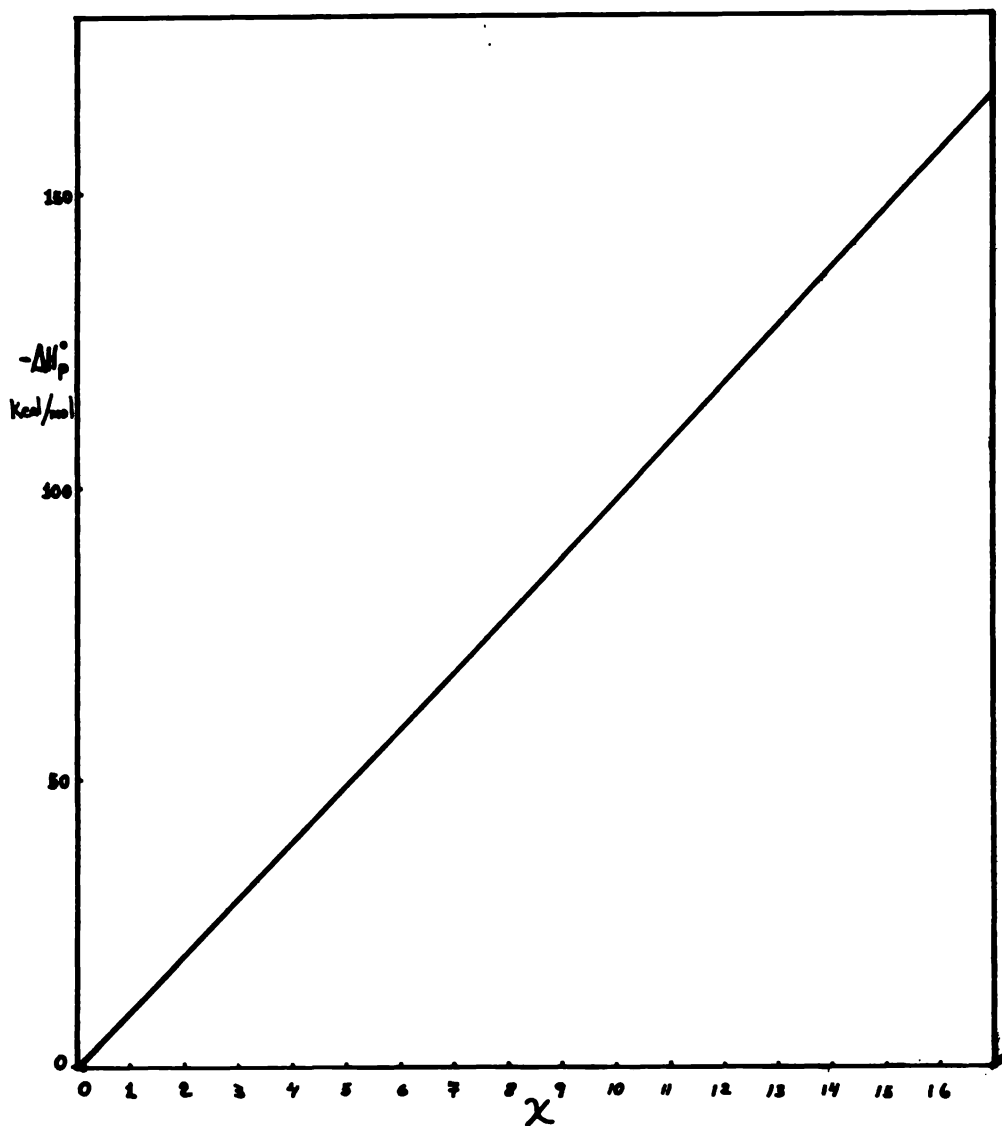


Figura 6. CALOR DE FORMACION DEL POLIMERO EN FUNCION DEL GRADO DE POLIMERIZACION.

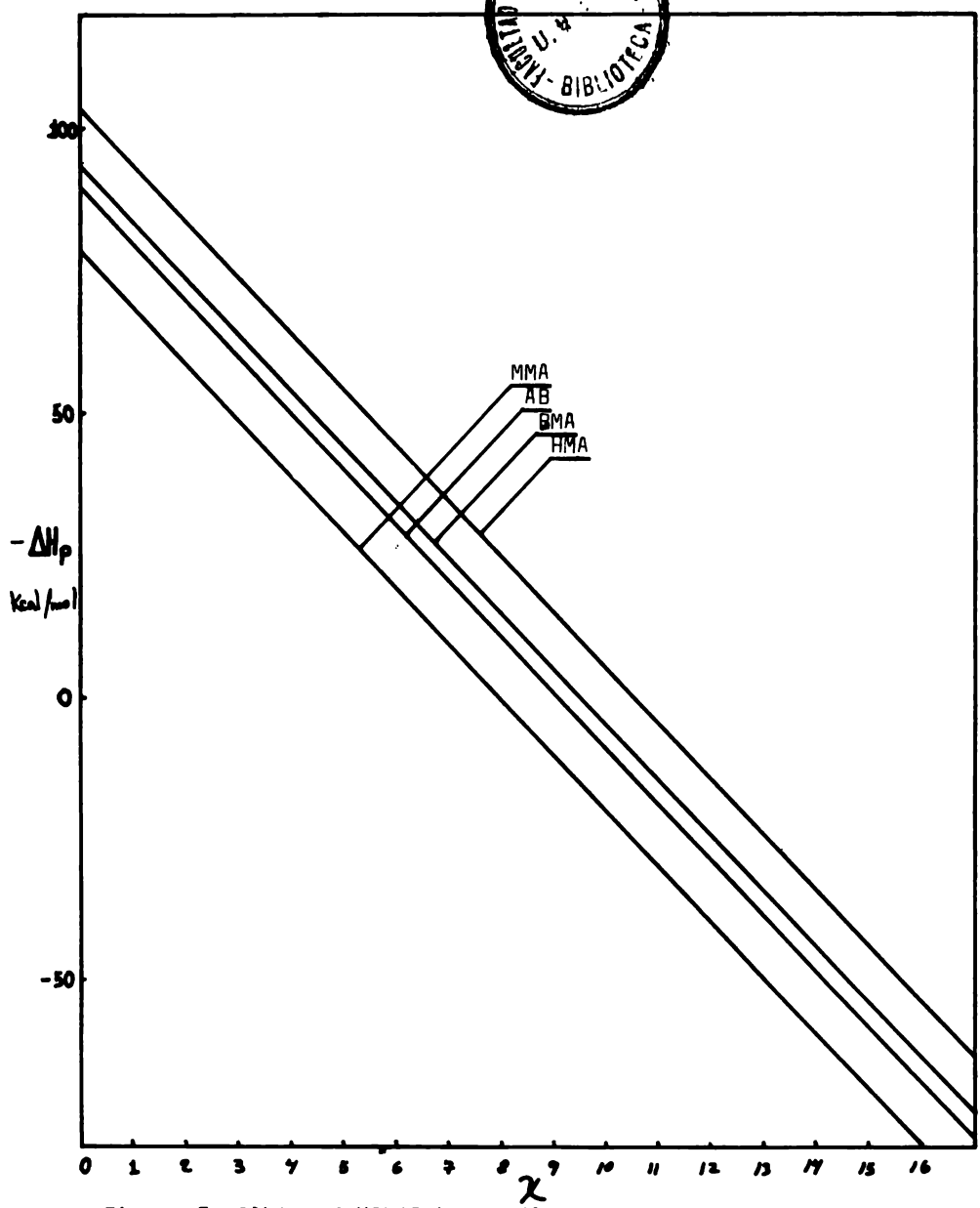


Figura 7. CALOR DE HOMOPOLIMERIZACION EN FUNCION DEL GRADO DE POLIMERIZACION.

TABLA 15

POLIMERO		MMA	AB	BMA	HMA
X	$-\Delta H_p^0$	ΔH_p			
9	88.65	- 10.41*	0.7	4.43	14.27
10	98.50	- 20.26	-9.15	-5.42	4.42
11	108.35	- 30.11	-19.00*	-15.27*	-5.43
12	11.28	-39.96	-28.85	-25.12	-15.28*

Nota: Se obtuvo el calor de polimerización del acrilonitrilo - por este método, pero debido a que es un compuesto muy polar presentó un valor positivo muy elevado de calor de formación de monómero por lo tanto la teoría no es aplicable a este caso.

Después de cierto valor del grado de polimerización X se obtienen valores que están, fuera del valor esperado, existe sólo un intervalo útil de X para los polímeros empleados entre 9 y 12. Lo cual quiere decir, que por ejemplo para el MMA se necesitan cadenas poliméricas de nueve unidades para obtener un valor de $\Delta H_p^0 = - 10.41$ Kcal/mol.

A continuación con los valores obtenidos de ΔH_p por este método se procederá a calcular el calor de copolimerización de -- nuestros sistemas por medio de la ecuación de Alfrey dando como resultado las tablas (16) y (17).

TABLA 16

 $H_{11} = -10.41 \text{ Kcal/mol} = \text{MMA}$
 $H_{22} = -19.00 \text{ Kcal/mol} = \text{AB}$

SISTEMA MMA-AB

r		-30	-20	-10	0	10	20	30
x_1	γ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	1.03	20.0	19.5	19.0	18.6	18.1	17.6	17.1
0.10	1.06	21.0	20.0	19.1	18.1	17.2	16.2	15.3
0.15	1.08	21.8	20.5	19.1	17.7	16.3	14.9	13.6
0.20	1.10	22.6	20.8	19.0	17.3	15.5	13.7	12.0
0.25	1.12	23.2	21.0	18.9	16.8	14.7	12.6	10.5
0.30	1.14	23.6	21.2	18.8	16.4	14.0	11.6	9.2
0.35	1.15	23.8	21.2	18.6	16.0	13.4	10.8	8.2
0.40	1.16	23.9	21.1	18.3	15.6	12.8	10.0	7.2
0.45	1.16	23.7	20.9	18.0	15.1	12.2	9.4	6.5
0.50	1.16	23.4	20.5	17.6	14.7	11.8	8.9	6.0
0.55	1.16	22.9	20.0	17.1	14.3	11.4	8.5	5.6
0.60	1.16	22.2	19.4	16.6	13.8	11.0	8.3	5.5
0.65	1.15	21.2	18.6	16.0	13.4	10.8	8.2	5.6
0.70	1.14	20.2	17.8	15.4	13.0	10.6	8.2	5.8
0.75	1.12	18.9	16.7	14.6	12.5	10.4	8.3	6.2
0.80	1.10	17.4	15.7	13.9	12.1	10.3	8.6	6.8
0.85	1.08	15.8	14.5	13.1	11.7	10.3	8.9	7.5
0.90	1.06	14.1	13.2	12.2	11.3	10.3	9.4	8.4
0.95	1.03	12.3	9.9	11.3	10.8	10.3	9.9	9.4

TABLA 17

$$H_{11} = -10.41 \text{ Kcal/mol} = \text{MMA}$$

$$H_{22} = -15.27 \text{ Kcal/mol} = \text{BMA}$$

SISTEMA MMA - BMA

α		-30	-20	-10	0	10	20	30
X_1	γ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	1	16.6	16.0	15.6	15.1	14.6	14.1	13.7
0.10	1	17.5	16.0	15.7	14.8	13.9	13.0	12.1
0.15	1	18.3	17.0	15.8	14.5	13.2	11.9	10.7
0.20	1	19.1	17.5	15.9	14.3	12.7	11.1	9.5
0.25	1	19.6	17.7	15.9	14.0	12.1	10.2	8.4
0.30	1	20.1	18.0	15.9	13.8	11.7	9.6	7.5
0.35	1	20.4	18.1	15.9	13.6	11.5	9.0	6.8
0.40	1	20.5	18.1	15.7	13.3	10.9	8.5	6.1
0.45	1	20.5	18.0	15.6	13.1	10.7	8.1	5.7
0.50	1	20.3	17.8	15.3	12.8	10.3	7.8	5.3
0.55	1	20.0	17.5	15.1	12.6	10.1	7.6	5.2
0.60	1	19.5	17.1	14.7	12.3	9.9	7.5	5.1
0.65	1	18.9	16.6	14.4	12.1	9.8	7.5	5.3
0.70	1	18.2	16.1	14.0	11.9	9.8	7.7	5.6
0.75	1	17.2	15.3	13.5	11.6	9.7	7.8	6.0
0.80	1	16.2	14.6	13.0	11.4	9.8	8.2	6.6
0.85	1	14.9	13.6	12.4	11.1	9.8	8.5	7.3
0.90	1	13.6	12.7	11.8	10.9	10.0	9.1	8.2
0.95	1	12.0	11.5	11.1	10.6	10.1	9.6	9.2

4.4. Hidrogenación y Deshidrogenación

El calor de polimerización puede conocerse sumando el calor de hidrogenación (ΔH_h) con el calor de deshidrogenación - - (ΔH_e) por medio de la ecuación (3).

$$\Delta H_p = \Delta H_h + \Delta H_e \quad (3)$$

KistiaKowski^{24,25} reporta valores de calores de hidrogenación para compuestos insaturados. De los monómeros estudiados se reportan solamente dos, MMA con un valor de -28.4 -- Kcal/mol, y al AN con un valor de -27.6 Kcal/mol. Por lo - tanto para los monómeros AB, BMA, y HMA se supuso el mismo valor del MMA tomando en cuenta el tipo de estructura.

El calor de deshidrogenación se puede determinar de acuerdo al tipo de sustituyentes que hay en la cadena $\Delta H_e = 10.4 + \Delta_1$, para un sustituyente, en este caso se encuentran los monómeros AB y AN y como $\Delta_1 = -0.8$ por lo tanto un - monómero presenta una $\Delta H_e = 10.4 - 0.8 = 9.6$ Kcal/mol

$\Delta H_e = 10.4 + \Delta_2 - \Delta_1$ para dos sustituyentes, en este caso - se encuentran el MMA, BMA y HMA y como $\Delta_2 = -2$ por lo tanto

$$\Delta H_e = 10.4 + (-2 + 0.8) = 9.2 \text{ Kcal/mol}$$

Con los datos anteriores se formó la tabla (1R)

TABLA 18

MONOMERO	$-\Delta_1$	$-\Delta_2$	$-\Delta H_h$	ΔH_e	$-\Delta H_p$
MMA	-	2	28.4	9.2	19.2
BMA	-	2	28.4	9.2	19.2
HMA	-	2	28.4	9.2	19.2
AB	0.8	-	28.4	9.6	18.8
AN	0.8	-	27.6	9.6	18.0

Con estos valores de ΔH_p se procedió a calcular el calor de copolimerización por medio de la ecuación de Alfrey, obteniéndose las tablas (19,20 y 21).

...##

TABLA 19

$$H_{11} = -19.2 \text{ Kcal/mol} = \text{MMA}$$

$$H_{22} = -18.0 \text{ Kcal/mol} = \text{AN}$$

SISTEMA MMA - AN

ψ		-30	-20	-10	0	10	20	30
X_1	ψ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	1.04	19.5	19.0	18.5	18.1	17.6	17.1	16.6
0.10	1.07	20.8	19.9	19.0	18.1	17.2	16.3	15.4
0.15	1.11	22.0	20.7	19.4	18.2	16.9	15.6	14.3
0.20	1.13	23.0	21.4	19.8	18.2	16.6	15.0	13.4
0.25	1.16	23.9	22.0	20.2	18.3	16.4	14.6	12.7
0.30	1.18	24.7	22.6	20.5	18.4	16.3	14.2	12.1
0.35	1.19	25.2	23.0	20.7	18.4	16.1	13.9	11.6
0.40	1.20	25.7	23.3	20.9	18.5	16.1	13.7	11.3
0.45	1.21	26.0	23.5	21.0	18.5	16.1	13.6	11.1
0.50	1.21	26.1	23.6	21.1	18.6	16.1	13.6	11.1
0.55	1.21	26.1	23.6	21.1	18.7	16.2	13.7	11.2
0.60	1.20	25.9	23.5	21.1	18.7	16.3	13.9	11.5
0.65	1.19	25.6	23.3	21.0	18.8	16.5	14.2	12.0
0.70	1.18	25.1	23.0	20.9	18.8	16.7	14.6	12.5
0.75	1.16	24.5	22.6	20.8	18.9	17.0	15.1	13.3
0.80	1.13	23.8	22.2	20.6	19.0	17.4	15.8	14.2
0.85	1.11	22.8	21.6	20.3	19.0	17.7	16.5	15.2
0.90	1.07	21.8	20.9	20.0	19.1	18.2	17.3	16.4
0.95	1.04	20.6	20.1	19.6	19.1	18.7	18.2	17.7

TABLA 20

$$H_{11} = H_{22} = - 19.2 \text{ Kcal/mol}$$

SISTEMA MMA-BMA

x_1	$-r$	-30	-20	-10	0	10	20	30
	γ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05,0.95	1	20.6	20.1	19.7	19.2	18.7	18.2	17.8
0.10,0.90	1	21.9	21.0	20.1	19.2	18.3	17.4	16.5
0.15,0.85	1	23.0	21.7	20.5	19.2	17.9	16.6	15.4
0.20,0.80	1	23.4	22.4	20.8	19.2	17.6	16.0	14.4
0.25,0.75	1	24.8	22.9	21.1	19.2	17.3	15.4	13.6
0,30,0.70	1	25.5	23.4	21.3	19.2	17.1	15.0	12.9
0,35,0.65	1	26.0	23.7	21.5	19.2	16.9	14.6	12.4
0,40,0.60	1	26.4	24.0	21.6	19.2	16.8	14.4	12.0
0,45,0.55	1	26.6	24.1	21.7	19.2	16.7	14.2	11.8
0,50,0.50	1	26.7	24.2	21.7	19.2	16.7	14.2	11.7

$$H_{11} = - 19.2 \text{ Kcal/mol} = \text{MMA}$$

$$H_{22} = - 18.8 \text{ Kcal/mol} = \text{AB}$$

SISTEMA MMA - AB

x_1	α	-30	-20	-10	0	10	20	30
	γ	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	$-\Delta H$
0.05	1.03	20.3	19.8	19.3	18.8	18.3	17.8	17.3
0.10	1.06	21.7	20.7	19.8	18.8	17.9	16.9	16.0
0.15	1.08	23.0	21.6	20.2	18.9	17.5	16.1	14.7
0.20	1.10	24.2	22.4	20.6	18.9	17.1	15.3	13.6
0.25	1.12	25.2	23.1	21.0	18.9	16.8	14.7	12.6
0.30	1.14	26.1	23.7	21.3	18.9	16.5	14.1	11.7
0.35	1.15	26.8	24.2	21.5	18.9	16.3	13.7	11.1
0.40	1.16	27.3	24.5	21.7	19.0	16.2	13.4	10.6
0.45	1.16	27.6	24.7	21.8	19.0	16.1	13.2	10.4
0.50	1.16	27.7	24.8	21.9	19.0	16.1	13.2	10.3
0.55	1.16	27.6	24.8	21.9	19.0	16.1	13.3	10.4
0.60	1.16	27.4	24.6	21.8	19.0	16.3	13.5	10.7
0.65	1.15	26.9	24.3	21.7	19.1	16.4	13.8	11.2
0.70	1.14	26.2	23.8	21.5	19.1	16.7	14.3	11.9
0.75	1.12	25.4	23.3	21.2	19.1	17.0	14.9	12.8
0.80	1.10	24.4	22.6	20.9	19.1	17.3	15.6	13.8
0.85	1.08	23.3	21.9	20.5	19.1	17.8	16.4	15.0
0.90	1.06	22.0	21.1	20.1	19.2	18.2	17.2	16.3
0.95	1.03	20.6	20.2	19.7	19.2	18.7	18.2	17.7

5. Resultados

Valores obtenidos de calores de homopolimerización

TABLA 22

Monómero	Método *	$-\Delta H_p$ (Kcal.mol)	Desviación**
MMA	(1)	13.6	
	(2)	18.0	4.4
	(3)	19.2	5.6
	(4)	10.41	-3.19
AN	(1)	18.3	-
	(2)	18.0	-0.3
	(3)	18.0	-0.3-
	(4)	--	--
AB	(1)	19.1	--
	(2)	18.0	-1.1
	(3)	18.8	-0.3
	(4)	19.0	-0.1
BMA	(1)	13.9	--
	(2)	18.0	4.1
	(3)	19.2	5.3
	(4)	15.27	1.37

...##

Continuación tabla 22.

HMA	(1)	14.0	-
	(2)	18.0	4.0
	(3)	19.2	5.2
	(4)	15.28	1.28

- *) (1) Experimental
(2) Energía de Enlace
(3) Hidrogenación-Deshidrogenación
(4) Contribuciones de Grupos

**) Desviación con respecto al valor experimental.

6. Discusión

Para el sistema MMA-AN al seleccionar valores del parámetro de copolimerización r en el intervalo -30 y 30 y composiciones del copolimero que varían desde 0.05 hasta 0.95, se obtuvieron^{los} valores del calor de copolimerización ΔH que aparecen en la tabla (1). Se observa que cuando r crece, ΔH disminuye para una misma composición, por ejemplo para una composición de 0.5 el valor de ΔH va desde -23.4 hasta -8.4 --- Kcal/mol. Para un mismo valor de r negativo, ΔH tiene un valor máximo, por ejemplo para un valor $r = -30$ el valor máximo de ΔH es de -23.6 Kcal/mol con una composición de 0.4. Para un mismo valor de r positivo, ΔH toma un valor mínimo, -- por ejemplo para un valor de $r = 30$ el valor mínimo de ΔH es -8.3 Kcal/mol con una composición de 0.6. Cuando $r = 0$ toma el valor máximo cuando $\Delta H = H_{22}$ y el valor mínimo cuando $\Delta H = H_{11}$. Se observa además para este sistema que los calores de homopolimerización son diferentes $H_{11} \neq H_{22}$ produciéndose curvas asimétricas del calor de copolimerización.

Este comportamiento se presente en las gráficas (2,3 y4).

En la tabla (5) se observa que r toma en cuenta la suma de calores de homopolimerización y dá información útil sobre la diferencia que existe entre la energía liberada o absorvi

da cuando dos unidades de diferente especie se unen. Cuando $\Omega = 30$ para los sistemas MMA-BMA y MMA - HMA la suma de Δ valores produce valores positivos, lo cual para el proceso de copolimerización daría un proceso endotérmico.

En la tabla (6) que reporta el producto de las relaciones de reactividad se observa lo siguiente: Para el sistema MMA-AN el producto $r_1 r_2 = 0.16$ el copolímero tiende hacia la alternación en la cadena y el parámetro al azar $\Psi > 1$. Para el sistema MMA-AB el producto $r_1 r_2 = 0.35$ el copolímero -- tiende hacia la alternación en la cadena y $\Psi > 1$. Para el sistema MMA-BMA el producto $r_1 r_2 = 1$ lo cual quiere decir que el copolímero presenta cadenas arregladas completamente al azar por lo tanto el parámetro Ψ toma el valor de la unidad.

Para nuestros copolímeros como puede observarse en las tablas (7,8, y 9) el valor del parámetro Ψ varía muy poco y es siempre mayor o igual al valor de la unidad. Existen dos casos; cuando $\Psi = 1$ el sistema está arreglado al azar y corresponde al sistema MMA-BMA; y cuando $\Psi > 1$ el sistema tiende a la alternación en la cadena y corresponde a los sistemas MMA-AN y MMA-AB. Se observa también que el parámetro Ψ toma valores que son simétricos con respecto a la composición.

En la tabla (10) se reportan los valores calculados para la probabilidad de ocurrencia del tipo de uniones 1-2-1. Por ejemplo la probabilidad de que una unidad de MMA se una con una unidad de AN aumenta con la fracción mol del copolímero alrededor de 0.5. Igual ocurre para el sistema MMA-AB, pero no para el sistema MMA-BMA el cual se presenta completamente al azar.

En las (tablas 11,12 y 13) se reporta el cálculo del calor de copolimerización utilizando el método Energías de Enlace, observándose que cuando \mathcal{L} , aumenta ΔH disminuye en todos los casos. Para un mismo valor de \mathcal{L} negativo ΔH aumenta hasta un máximo a una composición de 0.5, después disminuye simétricamente. Para un mismo valor de \mathcal{L} positivo ΔH disminuye hasta un mínimo a una composición de 0.5, después aumenta simétricamente. Al aumentar la composición hasta 0.5, ΔH tiene un máximo y un mínimo para todos los casos - excepto para cuando $\mathcal{L} = 0$. Además se observa que el calor de homopolimerización tiene el mismo valor $H_{11} = H_{22}$ - en todos los sistemas y la diferencia en el valor de ΔH para estos sistemas se establece a través del parámetro al azar.

En la tabla (14) se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método de contribuciones de grupos para el cálculo de los calores de formación de monómeros vinílicos, observándose que para el AN se obtiene un valor positivo -

muy alto de 43.86 Kcal/mol porque este monómero es muy polar.

En la tabla (15) se reportan los valores para calores de homopolimerización empleando la ecuación de Flory, de los cuales se tomaron como los más acertados los que tienen un asterisco (*) ya que estos valores producen un ΔH_p que se encuentra en el intervalo considerado como real, otros valores de la tabla dan una ΔH_p poco confiable.

En las tablas (16,17) se pueden observar los valores para el calor de comopolimerización obtenidos por el método de contribuciones de grupos. Se observa que siguen el mismo comportamiento que la tabla (1).

En la tabla (18) se reportan los valores para los calores de homopolimerización obtenidos por el método hidrogenación-deshidrogenación, observándose que los monómeros MMA, BMA y HMA toman el mismo valor de -19.2 Kcal/mol, ya que este método toma en cuenta el tipo de estructura que es similar para los tres monómeros.

En las tablas (19,20, y 21) se pueden observar los valores para el calor de copolimerización obtenidos por el método de hidrogenación-deshidrogenación. Se observa que las tablas (19 y 21) son asimétricas, mientras que la tabla (20) es simétrica.

El mejor método para calcular los calores de copolimerización es el de Contribuciones de Grupos. Porque toma en cuenta la estructura completa de la molécula, mientras que por el método de energías de enlace sólo se toma en cuenta a la doble ligadura que se rompe para formar dos uniones sencillas, dando como resultado calores de copolimerización un poco alejados de los reales. El método hidrogenación-deshidrogenación toma en cuenta al tipo de estructura, pero no a los tipos de substituyente, por eso no es muy exacto, además de que es difícil no se encuentran valores reportados en la literatura de calores de hidrogenación.

7. Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron calores de copolimerización vía cálculos teóricos para cuatro sistemas:

<u>SISTEMA</u>	<u>$-\Delta H, \text{Kcal/mol}$</u>
MMA - AN	15.9
MMA - AB	16.3
MMA - BMA	13.7
MMA - HMA	13.8

Aplicando la ecuación propuesta por Alfrey. En esta ecuación se usan valores de los calores de homopolimerización de los componentes del sistema. Los calores de homopolimerización - se calcularon mediante el empleo de tres métodos:

HOMOPOLIMERO	METODO		
	Contribuciones de Grupos	Energías de Enlace.	Hidrogenación y deshidrogenación
	$-\Delta H_p$	$-\Delta H_p$	$-\Delta H_p$
MMA	10.41	18.0	19.2
AN	- -	18.0	18.0
AB	19.00	18.0	18.8
BMA	15.27	18.0	19.2
HMA	15.28	18.0	19.2

Obteniéndose los mejores resultados por medio del método por contribuciones de grupos, ya que toma en cuenta a la estructura completa de la molécula, mientras que por el método por energías de enlace se toma en cuenta únicamente a la doble ligadura que se rompe para formar a dos uniones sencillas dando resultados un poco alejados de los reales. El método de hidrogenación-deshidrogenación toma en cuenta parcialmente a la estructura de las moléculas, pero tiene el inconveniente de que utiliza calores de hidrogenación de los cuales se reportan muy pocos valores en la literatura.

Mediante el cálculo del parámetro ψ se puede predecir teóricamente la microestructura de los copolímeros estudiados.

ψ	COPOLIMERO	MICROESTRUCTURA
1.21	MMA-AN	Ligeramente Alternado
1.16	MMA-AB	Ligeramente Alternado
1	MMA-BMA	Al azar
1	MMA-HMA	Al azar

El calor de coplimerización es función de la composición de la macromolécula como se observa en las figuras (1,2,3, y 4).

8. Bibliografía

1. Hideo Sawada, Thermodynamics of Polymerization
Marcel Dekker, Inc. New York and Basesl 1976.
págs. 38, 208-212
2. J. Brandrup, E.H. Immergut, editors, Polymer Handbook
John Wiley & Sons Inc, 2a. edición, 1975, New York.
3. Vazo*, Polimerization Inicialador, 2,2'-Azobisisobutiro
nitrilo Compañía Dupont, Departamento Industrial Quí-
mico.
4. T. Alfrey Jr, J.J. BOtherer and H. Mark, Copolimeriza-
tion Vol. VIII de High Polymers. A series of monographs
on the Chemistry, Physics and Technology of High - -
Polimeric Substances. Interscience Publishers Inc, New
York, 1952, Págs. 26-31
5. F. Billmeyer W, Ciencia de los Polímeros, ed. español
Editorial Reverté S.A., España, 1975. Caps. I, IX y XI.
6. T. Alfrey, Charles Lewis, J. Polym, Sci, 4,221-223 - -
(1949)
7. H. Sawada, J. Polym Sci., A,2, 3095 (1964)

8. R. Orr, *Polymer*, 2,74 (1961)
9. M. G. Evans, J. Gregerly, and E.C. Seaman, *J. Polym, Sci*, 3,866 (1943)
10. Samuel H. Maron y Carl F. Prutton, *Fundamentos de Fisico-químico*, editorial Limusa, 6a. reimpresión, México 1974. Págs. 160-161.
11. Samuel Glasstone, *Tratado de Química Física*, edición en español, 1a. reimpresión, Aguilar S.A. de ediciones, Madrid 1970. págs. 533
12. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, reimpresión 1979. pág. 111
13. Olaf A. Hougen, Kenneth M. Watson, and Roland A. Garratz, *Chemical Process Principles, Part II, Thermodynamics 2a.* edición, John Wiley & Sons, Inc. 1959 Págs. 1004-1014.
14. J.W. Andersen, G.W. Beyer, and K.M. Watson, *Natl . Petrol News*, Tech, Sec. 36, R476 (July 5, 1944). Also *Process Engineering Data*, National Petroleum Publishing Co. - - Cleveland 1944.
15. J. M. Brown, Univ. Wisconsin, Dept. Chem, Eng. Spec. - - Probs, Proj. Rept. (JUNE 1953)

16. Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Am. Petrol. Inst. Research Proj., 44, as of July 1, 1953. edited by F.D. Rossini.
17. Robert H. Perry and Cecil H. Chilton, Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw - Hill Kogakusha, LTD 5a. ed. 1977, pág. 3-139
18. Paul J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, 6a. reim presión 1967, Cornell University Press, Ithaca, New York PÁg. 249-256
19. E.J. Prosen and F.D. Rossini, J. REsearch Nat. Bur. - - Standars, 34-263 (1945).
20. E.J. Prosen and F.D. Rossini, J. Research Nat. Bur. - - Standars, 27, 519 (1941); 34, 163 (1945); 38,419 (1947)
21. G.S. Parks and J. R. Mosley, J. Chem Phys, 17, 694, (1949)
22. F.D. Rossini, Chem.Revs, 27, 1 (1940); ref. 20, 27, 519 (1941).
23. P.J. Flory, J. Am.Che, Soc. 59, 241 (1947)
24. G.B. Kistiakowsky and co -workers, J. Am.Chem.Soc., 57, 65, 876 (1935); 58, 137 (1936)

25. M.A. Dolliver, TL. Gresham, G.E. Kistiakowski, and, W.E. Vaughan, J. Am, Chem. Soc. 59,831 (1937); 60,440 (1938).
26. E.J. Prosen and F.D. Rossini, J. Research Nat. Bur. Standards, 36, 269 (1946).
27. E.J. Prosen, F.W. Maron, and F.D. Rossini, J. REsearch -- Nat, Bur, Standards, 46, 106 (1951).
28. L.K.J. Tong and W.O. Kenyon, J. Am Che, Soc, 71, 1925 (1949)
29. Suzuki M. , H Miyama and S. Fujimoto, BUll. Chem. Soc. JAPAN, 35,57, (1962)
30. Suzuki M. H. Miyama and S. Fujimoto, J. Polym Sci., 31, 122, 212 (1958)
31. J.H. Baxendale, G.W. Madaras, J. Polym. Sci, 19,171 (1956)
32. Vease referencia 1: Copolimerización parte II.
33. Edward M, Mc Caffery. Laboratory Preparation for MAcromolecular Chemistry. Experimento 5. Mc Graw Hill 1970.
34. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio.