

**Modelo del efecto de la cinética de
reacción en la distribución de pesos
moleculares, durante la etapa II de
la polimerización en emulsión.**

TESIS

que presenta

JOSE ANTONIO ARCOS CASARRUBIAS

para la obtención del grado de Maestría en ingeniería química.

julio de 1997.



CONTENIDO

Agradecimientos.	1
Introducción.	3
Resumen.	5
Capítulo 1. Generalidades.	
1.1 Antecedentes.	9
1.2 Descripción cualitativa.	11
1.3 Descripción cuantitativa.	15
1.4 Métodos disponibles para la solución de las ecuaciones de Smith y Ewart.	19
1.5 Solución a casos particulares.	21
1.5.1 Caso cinético 1.	23
1.5.2 Caso cinético 2.	26
1.5.3 Caso cinético 3.	29
1.6 Modelos de la distribución de pesos moleculares.	29
1.6.1 Enfoque estadístico.	30
1.6.2 Enfoque cinético.	33
1.7 Comentario ulterior.	39
Referencias.	41
Capítulo 2. Propuesta de un modelo de la distribución de pesos moleculares.	
2.1 Consideraciones generales.	43
2.2 Modelo de la distribución de pesos moleculares.	46
2.2.1 Esquema de reacción. Ecuaciones de cambio.	48
2.3 Solución del modelo cinético.	56
2.3.1 Caso cinético 1.	57
2.3.2 Caso cinético 2.	67
2.4 Comparación entre los casos cinéticos I y II.	79
Apéndices.	82
Referencias.	91
Capítulo 3. Descripción del método experimental.	
3.1 Obtención de látex monodisperso (semilla).	93

3.2 Técnicas experimentales para el seguimiento de la conversión de monómero a polímero.	94
3.2.1 Dilatometría.	94
3.2.2 Gravimetría.	95
3.3 Medición de la distribución de pesos moleculares.	97
3.4 Medición del tamaño de partícula.	101
Referencias.	103
Capítulo 4. Resultados Experimentales.	
4.1 Mediciones de las cinéticas de polimerización.	105
4.1.1 Dilatometría.	105
4.1.2 Gravimetría.	106
4.2 Cálculo de los parámetros cinéticos.	108
4.3 Medición de las distribuciones de pesos moleculares y su evolución en el tiempo.	111
4.4 Medición del tamaño de partícula promedio y su evolución en el tiempo.	112
Referencias.	120
Capítulo 5. Conclusiones.	121

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT el apoyo brindado para la realización de mis estudios de Maestría.

Deseo expresar mi gratitud a mis asesores de tesis. A Jaime Noriega Bernechea por la estimulación hacia nuevos retos intelectuales y por su apoyo. A Roberto Olayo González por la orientación durante las discusiones en el cubículo y por su apoyo. Sus críticas, enseñanzas y consejos han sido sumamente valiosos en mi formación académica.

Particularmente estoy en deuda con mi tocayo y amigo José Antonio Villegas Gasca, por su diligente ayuda y paciencia durante el aprendizaje de algunas técnicas de caracterización de polímeros. Mi agradecimiento a Jorge Herrera Ordóñez por su disposición en la discusión de tópicos con los cuales se mejoró mi comprensión de la polimerización en emulsión.

Introducción.

La vida del hombre moderno ha encontrado en los nuevos materiales importantes satisfactores y bienes de consumo para su bienestar. Los polímeros forman una parte importante de ellos. Durante los años recientes, la demanda de los productos poliméricos ha ido en aumento, y actualmente esta tendencia se ha consolidado; por este motivo, los procesos de producción, generalmente por lotes y en cierto sentido empíricos, han venido siendo cada vez más incosteables. Como consecuencia, los productores de polímeros han tenido que esforzarse en la mejora de la calidad de sus productos y en la eficiencia de sus operaciones. Estos esfuerzos han requerido de un sustancial entendimiento de la cinética de polimerización, así como también del sustento de la ingeniería de los reactores químicos. La combinación de ambas disciplinas ha formado un reciente campo: la ingeniería de las reacciones de polimerización.⁽¹⁾

Por otra parte, dentro de los procesos de producción industrial de polímeros, el de emulsión ha llegado a ser preponderante. El campo de los polímeros en emulsión y la tecnología de los látex continúan con su acelerado desarrollo. La fuerza motriz para este desarrollo han sido los intereses comerciales y de protección al medio ambiente: los látex son polímeros en base de agua, constituidos de partículas coloidales dispersas en el medio continuo. En la actualidad, miles de toneladas son elaboradas en productos de alto grado de producción y en especialidades, los cuales son sintetizados para ser usados en una amplia gama de aplicaciones convencionales. Además, los látex están encontrando nuevas y numerosas aplicaciones en los campos de la Biomedicina y la Biotecnología. Todas las aplicaciones - y los desarrollos futuros en el campo del látex - están sustentadas sobre la comprensión del mecanismo y las cinéticas de polimerización en emulsión.⁽²⁾ Igualmente importantes son las relaciones entre los parámetros de los procesos cinéticos y las propiedades coloidales, de superficie y morfológicas de las partículas del látex, dado que los procesos son quienes las determinan; por supuesto que también determinan a las propiedades de bulto de los productos finales y su aplicabilidad. De manera que en las nuevas aplicaciones industriales de los polímeros, algunos de los parámetros importantes que es preciso controlar son la distribución de pesos moleculares, el peso molecular promedio, la distribución de tamaños de partículas, tasa de polimerización, etc.⁽³⁾ Estas necesidades sólo pueden ser satisfechas a través del conocimiento profundo y el control de la cinética química.

Se sabe, en los medios académico e industrial, de las dificultades en cuanto a la reproducibilidad de las propiedades deseadas en los lotes de látex fabricados. Las causas de tal situación, muy frecuentemente se asocian al escaso conocimiento del proceso y las variables que

lo afectan. El proceso de nucleación es considerado, todavía, como la principal fuente de irreproducibilidades observadas e incertidumbres. Una forma de evitar la etapa de nucleación en un mismo experimento es recurrir a la práctica del sembrado, que consiste en agregar al sistema de reacción partículas pequeñas de látex de tamaño monodisperso antes del inicio de la polimerización. Por otra parte, a pesar de que a la etapa II de la polimerización se le considera bien entendida, aún quedan serias interrogantes acerca de la captura de los radicales libres y su distribución dentro de las partículas de polímero.⁽²⁾

El desarrollo de modelos matemáticos predictivos para la polimerización en emulsión es un objetivo primario en la investigación de procesos de polimerización industriales.⁽⁴⁾ El punto crítico en el desarrollo de los modelos es poder dilucidar, entre los numerosos mecanismos involucrados en la polimerización en emulsión, cuáles de ellos son los que controlan el proceso global para las condiciones de reacción dadas; adicionalmente, otra dificultad está en la estimación de los parámetros cinéticos correspondientes. Aunque muchas de las investigaciones en polimerización orientadas cinéticamente incluyen consideraciones mecanísticas, generalmente la validación de estos mecanismos está basada sobre el ajuste por modelamiento global de escasos datos experimentales, en donde es frecuente la aparición de dos o más parámetros de ajuste, con lo cual se pudiera llegar a conclusiones falsas.

Afortunadamente existen muchos trabajos publicados que están dedicados a desarrollar estrategias para la investigación cinética de los procesos de polimerización en emulsión,⁽⁵⁾ y en este campo, el grupo de la universidad de Sydney encabezado por los profesores Robert G. Gilbert y Donald H. Napper ha sido el más activo. Dentro de los enfoques propuestos para la caracterización cinética de estos sistemas, se ha seguido el de Hawkett y colaboradores,⁽⁶⁾ de la Universidad de Sydney. Dicho enfoque consiste en el análisis e interpretación de la dependencia de la conversión en función del tiempo en experimentos sembrados, durante la etapa II de la polimerización, para lo cual se hace uso del balance de masa de monómero acoplado con el balance de población de partículas que contienen a i radicales libres, donde $i=0,1,2,\dots$. La solución a las ecuaciones de balance anteriores permite conocer la distribución de partículas con i radicales libres. Este método es conocido como el de la pendiente y ordenada al origen.⁽³⁾ Hawkett y colaboradores^(7,8) dieron las soluciones a la ecuación de balance de población de partículas para los casos cinéticos I y II. Por otra parte, numerosos y diversos modelos de la cinética de reacción han sido publicados en revistas especializadas, los cuales son capaces de predecir la distribución de pesos moleculares siempre y cuando se conozcan los valores de los coeficientes cinéticos concomitantes a los procesos. Sin embargo, actualmente existe el problema de que dichos valores de los coeficientes no son consistentes⁽⁹⁾ y, por consiguiente, la comprensión de los mecanismos cinéticos está sin conseguirse.

Resumen.

En este punto se presenta un resumen del trabajo desarrollado en la tesis. Por una parte está la caracterización cinética del sistema de polimerización en emulsión; y por otro lado, a través del establecimiento de un modelo matemático determinístico de la cinética de la reacción, evaluar el impacto de dichos coeficientes cinéticos sobre la distribución de pesos moleculares. A ambos temas los liga el balance de población de partículas que contienen a i radicales libres.

La estimación de los parámetros cinéticos de captura, desorción y terminación de radicales libres, es decir la caracterización del sistema, se hizo a través del método de la pendiente y ordenada al origen.⁽³⁾

En la formulación del modelo de la distribución de pesos moleculares se partió de un esquema de reacción para un sistema cero-uno; en él se han considerado los procesos propiamente químicos como la propagación, terminación y transferencia de cadena y, los procesos que involucran transferencia de masa entre las fases como la captura de radicales libres por las partículas y la desorción de radicales de las mismas. Así, el modelo consiste de tres conjuntos de ecuaciones de balance de masa en las partículas acoplados: de monómero, de radicales libres y de polímero formado. Cabe mencionar que los dos últimos están constituidos, esencialmente, por sistemas infinitos de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, lo cual pudiera representar rigidez. A su vez, estos sistemas también están acoplados con la ecuación de balance de población de partículas. Por otra parte, en este trabajo, para resolver las ecuaciones de balance de masa de radicales y de polímeros, se recurrió a la técnica de transformación, a través de la transformada Z, encontrándose una solución analítica para cada uno de los dos casos límites estudiados: a) todos los radicales libres monoméricos generados por el proceso de transferencia de cadena se desorben de las partículas, y b) dichos radicales inician el crecimiento de una nueva cadena. El primer caso puede ser equivalente al caso cinético I de Smith y Ewart, mientras que el segundo al caso cinético II. Un rasgo distintivo del presente trabajo es el hecho de que se han acoplado las soluciones de Hawket y colaboradores,^(7,8) a la ecuación de balance de población de partículas para los casos cinéticos I y II, con el modelo aquí propuesto; de tal manera que las expresiones resultantes del modelo muestran lo siguiente: en ambos casos, los mecanismos de captura de radicales, la transferencia de cadena y la propagación de la reacción controlan de diferente forma la distribución de pesos moleculares. Nuestros resultados están esencialmente de acuerdo con los obtenidos por Clay y Gilbert.⁽¹⁰⁾

Mediante la comparación de los resultados del modelo que se propone contra las distribuciones de pesos moleculares medidas, será una forma de validación de los mecanismos supuestos en su derivación.

El capítulo uno aborda la descripción cualitativa de los sistemas de polimerización en emulsión, así también su tratamiento cuantitativo. Se presenta el balance de población de partículas con radicales libres, es decir las ecuaciones de Smith y Ewart, y las distintas técnicas para su solución. También se revisan los modelos para la distribución de pesos moleculares propuestos y su alcance.

El capítulo dos presenta la formulación del modelo cinético determinístico de la reacción, su solución a través de la transformada Z y su impacto en la distribución de pesos moleculares. Se consideran los casos cinéticos I y II de Smith y Ewart, encontrándose que los procesos de transporte interfacial son importantes, puesto que la forma de la distribución es distinta.

El capítulo tres contiene la descripción del sistemas experimental usado. Las técnicas de dilatometría y gravimetría fueron usadas para el seguimiento de la reacción, en tanto que la cromatografía de permeación en gel acoplada en línea a dispersión de luz estática (multiángulo) permite la medición de la distribución de pesos moleculares. El capítulo cuatro presenta los resultados experimentales y su tratamiento. Finalmente, en el capítulo cinco están las conclusiones del trabajo desarrollado.

Referencias.

- 1) Ray W.H. y R.L. Laurence, en Chemical Reactor Theory. A Review, L. Lapidus y N.R. Amundson Editores, Prentice Hall, Nueva Jersey, 1977.
- 2) Daniels E.S., E.D. Sudol y M.S. El-Aasser, en Polymer Latexes: Preparation, Characterization and Application, Daniels E.S., E.D. Sudol y M.S. El-Aasser Editores, ACS Symposium Series 492, 1991.
- 3) Gilbert G. Robert, Emulsion Polymerization. A Mechanistic Approach, Academic Press, San Diego CA., 1995.
- 4) El-Aasser M.S. y R.M. Fitch Editores, Future Directions in Polymer Colloids, Nijhoff, Dordrecht, 1987.
- 5) Asua J.M., M.E. Adams y E.D. Sudol, J. Appl. Polym. Sci., **39**, 1183 (1990).
- 6) Hawkett B.S., D.H. Napper y R.G. Gilbert, J.C.S. Faraday Trans. I, **76**, 1323 (1980).
- 7) Hawkett B. S., D. H. Napper y R. G. Gilbert, J. C. S. Faraday I, **71**, 2288 (1975).
- 8) Hawkett B. S., D. H. Napper y R. G. Gilbert, J. C. S. Faraday I, **73**, 690 (1977).
- 9) Buback M., R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, B. Klumperman, F.D. Kuchta, B.G. Manders, K.F. O'Driscoll, G.T. Russell y J. Schweer, Macromol. Chem., Phys., **196**, 3267 (1995).
- 10) Clay P.A. y R.G. Gilbert, Macromolecules, **28**, 552 (1995).



Capítulo 1.

Generalidades.

1.1 Antecedentes.

La polimerización en emulsión es un proceso que se lleva a cabo en sistemas heterogéneos a través del mecanismo de radicales libres. Los componentes principales de la emulsión son el o los monómero(s), el medio de dispersión (generalmente agua), el emulsificante o jabón y el iniciador químico soluble en agua.

La elaboración de materiales poliméricos, por el método de emulsión, actualmente es de gran importancia industrial. Anualmente se producen miles de toneladas de estos materiales destinados a usos diversos, como son el reemplazo de metales en algunos productos de uso industrial, en las manufacturas de gomas sintéticas (hules), pinturas base agua, adhesivos, espumas, compuestos termoplásticos de alto impacto, etc. Los látex están encontrando nuevas y numerosas aplicaciones en los campos de la Biomedicina y la Biotecnología, como son las pruebas de diagnóstico de SIDA, en pruebas inmunológicas, como marcadores biológicos y en sistemas dosificadores de fármacos. La polimerización en emulsión se lleva a cabo tanto en reactores por lotes como en continuos, y domina el proceso de polimerización industrial para los siguientes monómeros: acetato de vinilo, cloropreno, varias copolimerizaciones de acrilatos y las copolimerizaciones de butadieno con estireno y con acrilonitrilo. También es empleado en menor escala para metacrilatos, cloruro de vinilo, acrilamida y algunos etilenos fluorados.

La preponderancia que ha adquirido este método de polimerización sobre los otros se debe a las características siguientes:

- 1) El estado físico del sistema como coloide permite mayor control sobre el proceso de polimerización. El calor generado por la reacción exotérmica de polimerización puede ser disipado fácilmente en la fase acuosa y, los problemas inherentes a la viscosidad son mucho menos significativos que los de una polimerización en masa. Es decir que las condiciones de reacción, a nivel macroscópico, pueden ser mantenidas homogéneas y la temperatura constante.
- 2) El polímero producido, llamado látex, permite una manipulación más fácil en las operaciones subsiguientes, ya que en muchas ocasiones no se necesitan procesos de separación.

3) La cinética de polimerización es muy diferente; mientras que para los otros procesos la relación entre la tasa de polimerización y el peso molecular del polímero es inversamente proporcional, la polimerización en emulsión permite aumentar el peso molecular del polímero sin tener que disminuir la tasa de producción. Con frecuencia, el polímero producido tiene un peso molecular considerablemente mayor al obtenido por los otros procesos. De esa manera, polímeros con peso molecular relativamente bajo pueden ser producidos con relativa facilidad mediante la adición de un agente de transferencia de cadena; consecuencia de lo anterior es que se tiene control más preciso sobre las distribuciones de tamaños de partículas y de pesos moleculares del polímero obtenido.

4) Se minimizan los problemas sobre seguridad y el medio ambiente, sobre todo respecto a los procesos en solución, puesto que en los sistemas de polimerización en emulsión el medio de dispersión es agua.

En los últimos años se ha presentado un aumento considerable en la demanda de productos poliméricos; actualmente, miles de toneladas son elaboradas en productos de alto grado de comercialización ("comodities") y en especialidades, lo que ha ocasionado que los métodos de producción tradicionales, generalmente procesos por lotes, hayan llegado a ser cada vez más caros. Por otra parte, el campo de los polímeros en emulsión y la tecnología de los látex continúan su muy acelerado desarrollo; la fuerza motriz para este desarrollo han sido los intereses comerciales y de protección al medio ambiente. Por lo anterior, los productores de polímeros han tenido que trabajar en la mejora de la calidad de sus productos y en la eficiencia de sus operaciones; este esfuerzo ha estado enfocado hacia los aspectos siguientes:

- 1) Mejorar su capacidad para caracterizar la estructura química y las propiedades físicas correspondientes de los variados productos poliméricos.
- 2) Entender cuantitativamente la influencia de las condiciones de reacción sobre el polímero producido.
- 3) Cuando sea posible, desarrollar reactores continuos más eficientes para la producción de polímeros.

Estos esfuerzos han requerido un entendimiento mucho mejor de la cinética de polimerización, también de los aspectos de la ingeniería de los reactores químicos: la combinación de ambas disciplinas ha originado el reciente campo de la ingeniería de las reacciones de polimerización. En las nuevas aplicaciones industriales para nuevos materiales es preciso controlar el peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares, así como

también la distribución de tamaños de partículas. Sólo el entendimiento profundo y el control de la cinética química pueden satisfacer esas necesidades.

1.2 Descripción cualitativa.

La descripción física de un sistema de polimerización en emulsión está sustentada en la descripción cualitativa propuesta por Harkins⁽¹⁾. Se requieren cuatro componentes básicos para la formación del sistema en cuestión, éstos son el (los) monómero(s), el medio de dispersión, un emulsificante o jabón y el iniciador soluble en agua. La figura 1.1 es un esquema del sistema. También pudieran estar presentes cantidades pequeñas de otros componentes como podrían ser agentes de transferencia de cadena u otros aditivos. Es un sistema de reacción heterogéneo (dos fases), donde los componentes se distribuyen de la manera siguiente: el medio de dispersión o fase continua es un líquido, normalmente agua, en donde los componentes restantes están dispersos debido a la acción del emulsificante - cuando éste sobrepasa su concentración micelar crítica (CMC) - originando la formación de agregados moleculares llamados micelas. Durante los primeros momentos de la reacción pueden distinguirse tres tipos de partículas:

- 1) Gotas de monómero dispersas cuyos tamaños están en el rango de 1-10 micras con una concentración de 10^{12} partículas por mililitro.
- 2) Micelas que contienen monómero cuyos tamaños están cercanos a los 10^{-2} micras con una concentración de 10^{18} partículas por mililitro.
- 3) Partículas de polímero en crecimiento, estabilizadas por el emulsificante e hinchadas con monómero, cuyos tamaños fluctúan entre 5×10^{-2} y 10^{-1} micras con una concentración final de 10^{16} partículas por mililitro.

Conforme la reacción ocurre, más jabón es requerido para estabilizar las partículas de polímero en crecimiento, jabón que proviene de las micelas, hasta que finalmente, éstas desaparecen. Las partículas de polímero continúan su crecimiento, las gotas de monómero sirven como reserva hasta que el monómero contenido en ellas llega a ser agotado y las gotas desaparecen; en los últimos momentos de la reacción, sólo las partículas de polímero estabilizadas por el jabón e hinchadas con monómero son las que permanecen.

El número de micelas depende de la cantidad de emulsificante; cantidades grandes de emulsificante producen grandes cantidades de partículas de tamaño reducido. Cuando un

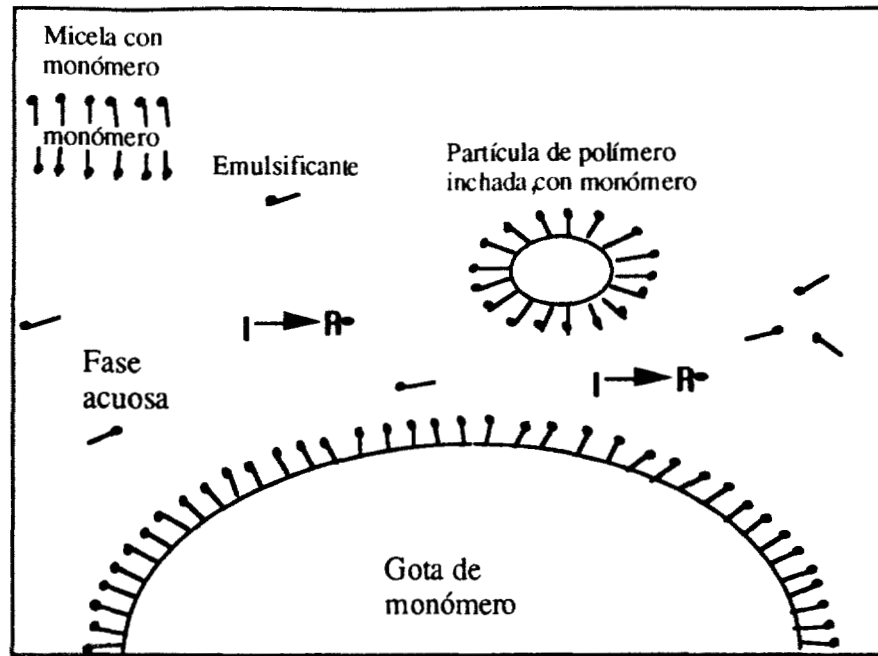


Figura 1..1 Representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión (Odián 1992).

monómero insoluble o ligeramente soluble en agua es agregado a la mezcla, una porción muy pequeña se disuelve en la fase acuosa continua. Una cantidad adicional pero todavía pequeña en proporción, se absorbe en las micelas y, la porción mayor de monómero, superior al 95%, está dispersa como gotas de monómero, cuyos tamaños dependen de la tasa de agitación. En un sistema de polimerización típico, los diámetros de las gotas de monómero son 10^2 veces mayores que los de las micelas. Por otra parte, la concentración de las micelas es mayor que la de las gotas en 6 órdenes de magnitud; como consecuencia, el área superficial total de las micelas es mayor que la correspondiente a las gotas por más de dos órdenes de magnitud.

En cuanto al iniciador químico, su función es iniciar la reacción química. Este se encuentra disuelto en la fase acuosa en forma de iones, los cuales generan a los radicales libres y su tasa de producción es del orden de 10^{13} radicales por mililitro por segundo. Es importante resaltar que es una especie no soluble en la fase orgánica y, como resultado, no se encontrará disuelto en las gotas de monómero. Por otra parte, la concentración de monómero en el agua es muy baja, por lo que la polimerización en la fase continua no es significativa. Se ha mencionado anteriormente que el área superficial total de las micelas es mucho mayor que la correspondiente a las gotas; por eso éstas últimas no compiten significativamente contra las micelas por la captura de radicales libres. Como consecuencia de los argumentos expresados, la polimerización

se lleva a cabo, exclusivamente, en el interior de las micelas.

En lo referente a la formación de partículas de polímero o nucleación de partículas se han postulado diversos mecanismos. Uno de ellos es el mecanismo de nucleación micelar que consiste en que un radical libre - primario u oligomérico- ingrese a la micela desde la fase acuosa, dando origen a la partícula activa. Otro mecanismo es la nucleación homogénea, que consiste en que la cadena de un radical oligomérico, que se encuentra polimerizando en la fase acuosa, crezca lo suficiente como para que llegue a ser insoluble en la fase acuosa y precipite; la especie precipitada llega a ser estabilizada mediante la adsorción de jabón y, posteriormente sucede la absorción de monómero por parte de la partícula recién formada; en este punto, las partículas formadas por nucleación homogénea son equivalentes a las partículas formadas por nucleación micelar (heterogénea). Es claro que existen condiciones físicas que favorecen la nucleación micelar o la nucleación homogénea; así, la solubilidad del monómero en el agua y la concentración de jabón son factores importantes. Una elevada solubilidad del monómero favorecería la nucleación homogénea, mientras que una alta concentración de jabón (por arriba de CMC) propiciaría la nucleación micelar. La nucleación micelar es, probablemente, el mecanismo predominante para un monómero muy insoluble en agua, como el estireno.

El progreso de la reacción exhibe una variedad de comportamientos; para diferentes experimentos, la gráfica de la tasa de polimerización contra la conversión (o tiempo), figura 1.2, muestra los distintos comportamientos, los cuales dependen de las tasas relativas de iniciación, propagación y terminación de la reacción; a su vez, estas tasas son funciones de la naturaleza del monómero y de las condiciones de reacción. Sin embargo, con frecuencia tres zonas o intervalos (I, II y III) pueden ser distinguidos para los sistemas de polimerización en emulsión. Los fenómenos que ocurren, y que son distintivos de cada intervalo, son:

Intervalo I. Es la etapa en que se lleva a cabo la nucleación. La tasa de polimerización aumenta porque se forman nuevos núcleos conforme transcurre el tiempo. El monómero se difunde hacia el interior de las partículas de polímero para reponer el monómero que ha reaccionado. Esta etapa se extiende hasta que la nucleación ha cesado y el número de partículas (N') formadas alcanza un valor constante, típicamente el 0.1 % de la concentración de micelas inicialmente presentes; N' está en el intervalo de 10^{13} a 10^{15} partículas por mililitro. El tamaño de las partículas de polímero empieza a crecer; estas partículas contienen polímero y están hinchadas con monómero, también requieren adsorber cada vez mayor cantidad de jabón para mantenerse estables en el sistema. El jabón es obtenido del que está en micelas y su concentración disminuye por debajo de CMC, lo que podría ocasionar que las micelas inactivas sean inestables y desaparezcan, disolviéndose el jabón en la fase acuosa. Al final del intervalo I o en los

principios del intervalo II, casi todo el jabón presente en el sistema está adsorbido en las partículas de polímero, lo que provoca que las gotas de monómero coalezcan si se quita la agitación. La conversión porcentual de monómero a polímero se encuentra en el rango del 2 al 15 % y está determinada por la naturaleza del polímero, la cantidad de iniciador y los mecanismos de nucleación de partículas presentes.

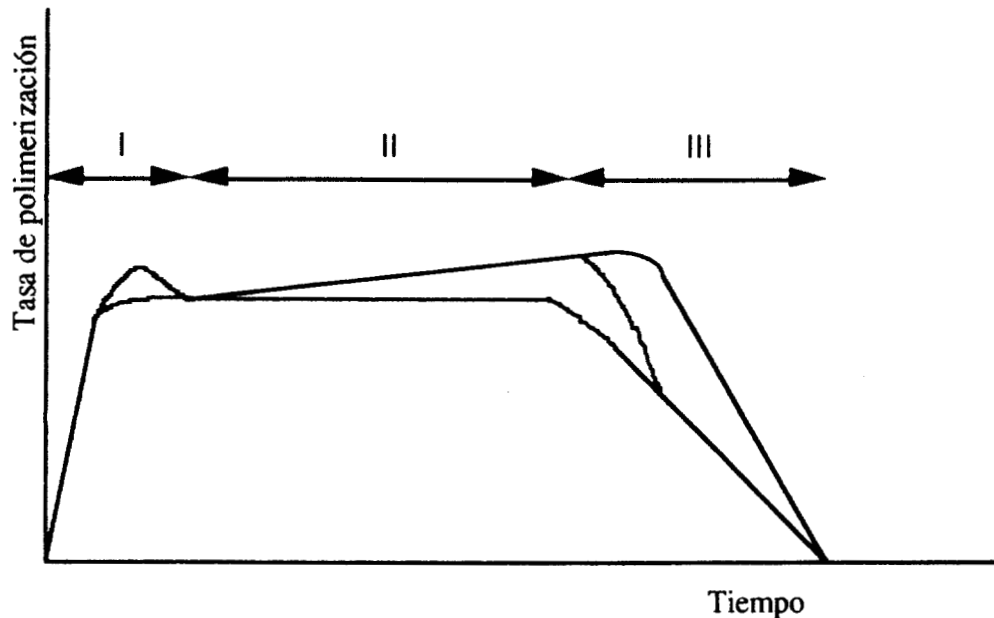


Figura 1.2. Diferentes comportamientos observados de las tasas de polimerización (Odián 1992).

Intervalo II. El número de partículas de polímero N' permanece constante, la fase dispersa de las gotas todavía está presente. La polimerización ocurre en las partículas de polímero y la concentración de monómero en dichas partículas es la correspondiente a la del equilibrio (saturación), que es mantenida así por difusión del monómero desde la fase acuosa y, cuya concentración (en la fase acuosa) también permanece en el equilibrio porque el monómero almacenado por las gotas se solubiliza en dicha fase acuosa. La tasa de polimerización es constante o aumenta ligeramente con el tiempo. Las partículas de polímero aumentan su tamaño y las gotas de monómero lo disminuyen. El final de la etapa II sucede cuando desaparecen las gotas de monómero. La conversión a que se llega al final de la etapa varía para diferentes monómeros, depende de la solubilidad del monómero en el agua y del valor de la fracción volumen del monómero en la partícula f_m ; por ejemplo, se llega al 20 % para acetato de vinilo, 40 % para estireno y 70 % para cloruro de vinilo. Por otra parte, el número promedio de

radicales libres por partícula \bar{n} no es constante, sino que depende del tiempo y de la dinámica interna del sistema; sin embargo, puede llegar a tener un valor constante durante el régimen permanente $\left(\frac{d\bar{n}}{dt} = 0\right)$.

Intervalo III. La fase dispersa de las gotas de monómero ya no está presente, el número de partículas de polímero N' es el mismo del intervalo II; la concentración de monómero en las partículas disminuye con el tiempo y el número promedio de radicales libres por partícula aumenta, debido a que tanto la salida de los radicales de las mismas como su terminación bimolecular es obstruida por la disminución de su movilidad en el interior de las partículas, ocasionada a su vez, por el aumento en la viscosidad. En ocasiones, este fenómeno puede ser de tal magnitud que pudiera disparar momentáneamente la rapidez de reacción, provocado por el efecto gel. La tasa de polimerización puede mantenerse constante por un tiempo, debido al efecto compensatorio entre el aumento del número promedio de radicales libres por partícula y la disminución de la concentración de monómero en las partículas de polímero; posteriormente, la tasa de reacción disminuye en función de la merma en la concentración de monómero. Normalmente, se consiguen conversiones hasta del 100 %. Las partículas de polímero, normalmente esféricas, tienen diámetros entre 50 y 200 nanómetros.

1.3 Descripción cuantitativa.

La obtención de una expresión para la tasa de polimerización considera, primero, la rapidez de reacción en una sola partícula de polímero en la cual se está llevando a cabo el fenómeno en cuestión; posteriormente debe tomarse en cuenta al número total de las partículas presentes en el sistema. Dentro de una micela o dentro de una partícula, un radical libre propaga la reacción a la tasa r_p , que depende de la constante de propagación k_p y la concentración de monómero en la partícula C_M , o sea que

$$r_p = k_p C_m \quad (1.1)$$

En un sistema de polimerización en emulsión típico, la concentración de radicales libres en las partículas de polímero es del orden de 10^{-6} M o mayor; ésta es una concentración de radicales libres muy alta para un sistema de polimerización homogénea, dado que la vida media de los radicales en sistemas homogéneos es de sólo algunas milésimas de segundo. En los sistemas en emulsión, cuya característica propia es que los radicales libres están aislados en el interior de las partículas, el proceso de terminación bimolecular queda supeditado a que ocurra el

proceso de captura de otro radical libre, lo cual determina que los períodos o tiempos característicos para la propagación de la reacción sean mayores. De este modo, si una partícula ya contiene un radical libre, el ingreso de otro radical a la partícula generalmente ocasionará una terminación bimolecular inmediata, lo que se traduce en que la partícula de polímero se vuelva inactiva. Así, solamente se reactivará cuando ingrese un tercer radical libre que nuevamente propagará la reacción. La partícula permanecerá en este estado hasta la captura de un nuevo radical. Este ciclo alterno de reacción e inactividad de las partículas de polímero se verificará hasta que la conversión de monómero sea completa.

La tasa global de polimerización R_p , en cualquier instante, está dada por el producto de la concentración de partículas activas $[P\bullet]$ y la tasa de propagación de una partícula

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p C_M [P\bullet] \quad (1.2)$$

donde $[M]$ es la concentración global de monómero; a $[P\bullet]$ es conveniente expresarla como

$$[P\bullet] = \frac{N'\bar{n}}{N_A} \quad (1.3)$$

donde N' es la concentración de micelas y partículas de polímero, \bar{n} es el número promedio de radicales por micela y partícula, y N_A es el número de Avogadro. El factor $\frac{1}{N_A}$ permite expresar a $[P\bullet]$ en mol/lit y a R_p en mol/(lit s). La sustitución de la ecuación (1.3) en la (1.2) resulta en

$$R_p = \frac{N'\bar{n}k_p C_M}{N_A} \quad (1.4)$$

$N'\bar{n}$ es cero al inicio de la etapa I ($\bar{n} = 0$). Al inicio del intervalo II, N' ha alcanzado su valor del régimen permanente, N ; \bar{n} puede ser una función del tiempo o tener un valor constante. En el intervalo III, N' permanecerá con el mismo valor del intervalo II (N) y \bar{n} será constante o aumentará su valor hasta que la tasa de producción de radicales libres se desplome, debido a que se ha agotado el iniciador, lo que ocasionará la disminución en el valor de \bar{n} . Entonces, la expresión de la tasa de polimerización para el intervalo II y III de la polimerización en emulsión es

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{N\bar{n}k_p C_M}{N_A} \quad (1.5)$$

en donde se requiere conocer la funcionalidad del número promedio de radicales libres por

partícula \bar{n} con el tiempo.

La definición de conversión fraccional χ para un sistema de densidad constante es

$$\chi(t) = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

donde $[M]_0$ es la concentración global inicial de monómero. Derivando con respecto al tiempo

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = -\frac{1}{[M]_0} \frac{d[M]}{dt}$$

Mediante la sustitución de la ecuación (1.5) en la expresión anterior se tiene que

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{k_p N_C C_M}{[M]_0 N_A} \bar{n}(t)$$

A través de la integración entre límites se llega a la siguiente expresión para la conversión fraccional

$$\chi(t) = \frac{k_p N_C C_M}{[M]_0 N_A} \int_0^t \bar{n}(t') dt' = A \int_0^t \bar{n}(t') dt' \quad (1.6)$$

donde $N = N_C$ la concentración de semilla en un sistema sembrado y

$$A = \frac{k_p N_C C_M}{[M]_0 N_A} \quad (1.7)$$

Una forma de estimar el número promedio de radicales libres por partícula es a través de la suma

$$\bar{n} = \sum_{i=0}^{\infty} i N_i \quad (1.8)$$

con la normalización

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = 1 \quad (1.9)$$

donde N_i es la fracción de partículas que contienen i radicales libres.

A partir de un balance de población de radicales libres en las partículas de polímero se puede estimar $\bar{n}(t)$. Para abordar el problema anterior, se ha seguido el tratamiento cuantitativo hecho por Smith y Ewart⁽²⁾ a la descripción física de Harkins. Su tratamiento original sólo

consideró los intervalos I y II. En la derivación de las ecuaciones que describen la cinética de estos sistemas se consideran las tasa de los procesos que permiten a las partículas ganar y perder radicales. La ecuación de balance es

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{\rho'}{N_C} [N_{i-1} - N_i] + \frac{\kappa_{ex}}{N_A v^s} [(i+1)N_{i+1} - iN_i] + \frac{k_t}{N_A v^s} [(i+2)(i+1)N_{i+2} - i(i-1)N_i] \quad (1.10)$$

donde $i = 0, 1, 2, \dots$. El término N_{i-1} para $i = 0$ no se considera. ρ' es el coeficiente de captura de radicales libres por las partículas, κ_{ex} es la constante de los procesos de primer orden para la pérdida de radicales libres por parte de las partículas de polímero, k_t es la constante de terminación bimolecular en el interior de las partículas de polímero y, v^s es el volumen de las partículas de polímero hinchadas con monómero.

El primer término del lado derecho de la ecuación representa la captura de radicales libres por las partículas; el segundo término describe los procesos de primer orden para la pérdida de radicales libres por parte de las partículas, procesos como desorción de radicales libres del seno de las partículas o terminación de la reacción por transferencia de cadena dentro de las partículas de polímero; el tercer término denota la terminación bimolecular de los radicales libres en el interior de las partículas. Ahora se definen los coeficientes siguientes

$$\rho = \frac{\rho'}{N_C}; \quad \kappa = \frac{\kappa_{ex}}{N_A v^s}; \quad c = \frac{k_t}{N_A v^s}$$

la ecuación anterior en función de los nuevos coeficientes se reescribe como

$$\frac{dN_i}{dt} = \rho[N_{i-1} - N_i] + \kappa[(i+1)N_{i+1} - iN_i] + c[(i+2)(i+1)N_{i+2} - i(i-1)N_i] \quad (1.11)$$

En esencia, la expresión anterior es un conjunto infinito de ecuaciones diferenciales acopladas, como sigue

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -\rho N_0 + \kappa N_1 + 2cN_2 \\ \frac{dN_1}{dt} &= \rho N_0 - (\rho + \kappa)N_1 + 2\kappa N_2 + 6cN_3 \\ \frac{dN_2}{dt} &= \rho N_1 - (\rho + 2\kappa + 2c)N_2 + 3\kappa N_3 + 12cN_4 \\ &\vdots \\ \frac{dN_i}{dt} &= \rho N_{i-1} - [\rho + i\kappa + i(i-1)c]N_i + (i+1)\kappa N_{i+1} \dots \end{aligned} \quad (1.12)$$

1.4 Métodos disponibles para la solución de las ecuaciones de Smith y Ewart.

En la literatura científica especializada existen tres técnicas que han tenido amplia aceptación para la solución de las ecuaciones de Smith y Ewart. Como se puede ver de la expresión (1.12), dichas ecuaciones son del tipo de las ecuaciones diferenciales y en diferencias dependientes del tiempo, con la característica adicional que son acopladas, lo cual pudiera implicar rigidez en el sistema de ecuaciones. Las técnicas en cuestión son:

1) Métodos matriciales.

El propósito es obtener expresiones explícitas tanto para la población de partículas $v_i(t)$ ($i = 0, 1, 2, \dots$) como funciones del tiempo, así también para la población de las fracciones de partículas $N_i(t)$ ($i = 0, 1, 2, \dots$) como función del tiempo. El procedimiento es idéntico en ambos casos dado que las dos poblaciones están relacionadas por el número total de partículas (que es una constante).

La posibilidad de usar la técnica matricial para resolver las ecuaciones de Smith y Ewart está dada por el hecho de que cada una de éstas ecuaciones sea lineal con respecto a la población de partículas (o la fracción), refiérase a la ecuación (1.12). El conjunto infinito de ecuaciones diferenciales puede ser escrito como una ecuación matricial

$$\frac{d\underline{N}}{dt} = \underline{\Omega}\underline{N} \quad (1.13)$$

donde \underline{N} es un vector cuyos componentes son las fracciones de partículas que contienen a i radicales libres y $\underline{\Omega}$ es la matriz de los coeficientes cinéticos

$$\underline{N} = \begin{bmatrix} N_0 \\ N_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \underline{\Omega} = \begin{bmatrix} -\rho & \kappa & 2c & 0 & 0 & \dots \\ \rho & -(\rho + \kappa) & 2\kappa & 6c & 0 & \dots \\ 0 & \rho & -(\rho + 2\kappa + 2c) & 3\kappa & 12c & \dots \\ 0 & 0 & \rho & -(\rho + 3\kappa + 6c) & 4\kappa & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \rho & -(\rho + 4\kappa + 12c) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{bmatrix}$$

Esta forma particular de escribir al balance de radicales libres posibilita la implementación de técnicas estándar, frecuentemente analíticas, para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales lineales. En el caso en que los elementos de la matriz $\underline{\Omega}$ sean independientes del tiempo y de N_i , es posible encontrar la solución a la ecuación matricial (1.13). Sin embargo, en muchas ocasiones es preferible transformar la mencionada ecuación, mediante una

transformación de similaridad⁽³⁾, a otra ecuación matricial diferencial más sencilla de manejar. Por supuesto que una vez que se ha encontrado la solución a la ecuación transformada, se deben encontrar las expresiones $N_i(t)$ a partir de la transformación inversa.

En principio, el número de ecuaciones que conforman al sistema dado por (1.12) es infinito; entonces $\underline{\Omega}$ y \underline{N} de la ecuación (1.13) son de rango infinito. En la práctica, lo que generalmente se hace es truncar el conjunto de ecuaciones de (1.12) a algún valor de i , en el cual la fracción de partículas que contengan a un número de radicales mayor a éste sea despreciable. De tal manera que si el número de radicales supuestos es s , la matriz $\underline{\Omega}$ es una matriz cuadrada $(s+1) \times (s+1)$. Una consecuencia de tal truncación es que los coeficientes de los términos N_i correspondientes a valores superiores a s se deben ajustar a cero. Este ajuste inevitablemente introduce una pequeña distorsión en el conjunto de ecuaciones, la cual es insignificante si el valor máximo de i se toma lo suficientemente grande para el sistema de reacción cuyo comportamiento esté representando.

2) Métodos de las funciones generadoras de población de partículas.

En este método, el conjunto infinito de ecuaciones diferenciales y en diferencias también se transforma a una ecuación pero mediante un enfoque diferente al usado en los métodos matriciales. Una nueva función $\Psi(\xi, t)$ es introducida, la cual está definida por

$$\Psi(\xi, t) = \sum_{i=0}^{\infty} N_i(t) \xi^i \quad (1.14)$$

donde ξ es una variable auxiliar. Esta función está descrita como una función generadora de poblaciones de partículas porque para cualquier tiempo, las fracciones de partículas que contienen i radicales libres se pueden conocer a partir del hecho que

$$N_i(t) = \frac{1}{i!} \left(\frac{\partial^i \Psi}{\partial \xi^i} \right)_{\xi=0} \quad (1.15)$$

Es claro que la función $\Psi(\xi, t)$ tiene la propiedad

$$\Psi(1, t) = \sum_{i=0}^{\infty} N_i(t) = 1$$

para todos los valores de t . Esta propiedad es consecuencia de la suposición de que el número de partículas en el sistema permanece constante. Adicionalmente, el número promedio de radicales libres en cualquier instante está dado por la ecuación (1.8)

por Stockmayer⁽⁴⁾ y posteriormente por O'Toole⁽⁵⁾. Los autores mencionados usaron la técnica de las funciones generadoras de población de partículas. Sin embargo, en el presente trabajo se prefiere la solución para el estado no estacionario de las ecuaciones de Smith y Ewart encontrada a través de la técnica de los métodos matriciales. Dentro de este enfoque, uno que ha tenido amplia aceptación es el presentado por Gilbert y Napper⁽⁶⁾ y Hawket y colaboradores^(7, 8). Su análisis está restringido a sistemas con un número constante de partículas de polímero hinchadas con monómero. El tratamiento analítico aplicado a dichos sistemas se discute en la sección siguiente.

1.5 Soluciones a casos particulares.

En el análisis de los sistemas es conveniente la división del fenómeno global en situaciones particulares o en etapas, con el propósito de simplificar su estudio y poder lograr una descripción inductiva; es decir, una que vaya de lo particular hacia lo general. Consecuentemente, los autores antes mencionados (Gilbert y Napper y Hawket y colaboradores) seleccionaron a la etapa II de la polimerización para su estudio. Las suposiciones hechas en la obtención de la ecuación de balance de población de radicales libres son:

- i) El número de partículas de polímero es constante,
- ii) El volumen de las partículas no varía con el tiempo,
- iii) Las especies activas que abandonan las partículas de polímero no reingresan a las mismas, sino que se mantienen en la fase continua.
- iv) Los coeficientes de las ecuaciones de cambio, ρ , κ y c , (que representan los distintos fenómenos que se manifiestan) permanecen constantes a través del avance de la reacción.

Estas suposiciones permiten un manejo matemático menos sofisticado, en virtud de que sólo serán sistemas lineales los que describan el balance de población; pero permiten familiarizarse con los sistemas y hacer estimaciones preliminares del sistema de reacción. Hay que resaltar la idea importante de que el número promedio de radicales libres por partícula es variable con el tiempo: $\bar{n} = \bar{n}(t)$.

Por otra parte, durante la etapa II de la polimerización, y sólo por conveniencia para el manejo matemático del modelo, se pueden identificar tres casos cinéticos:

$$\bar{n}(t) = \sum_{i=1}^{\infty} i N_i(t) = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} \quad (1.16)$$

Las características importantes de estos métodos son:

- i) Es innecesario truncar el conjunto infinito de ecuaciones (1.12); de tal forma que si las operaciones matemáticas han sido realizadas correctamente, las expresiones para $N_i(t)$ estarán libres de errores de aproximación.
- ii) En muchas ocasiones es posible encontrar expresiones analíticas para $N_i(t)$ en vez de las algebraicas (series de potencias).
- iii) Estos métodos son más fáciles de aplicar a sistemas en el estado estacionario.
- iv) En principio es posible conseguir inferencias acerca de la naturaleza de la distribución de las poblaciones de las partículas, si la función generadora es reconocida como una de frecuencias.

A través de operaciones de transformación, el conjunto de ecuaciones (1.12) se transforma a la ecuación diferencial parcial siguiente

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \rho(\xi - 1)\Psi + \kappa(1 - \xi) \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} + c(1 - \xi^2) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} \quad (1.17)$$

la cual tiene que ser resuelta para cada caso particular. Evidentemente que la solución debe estar sujeta a las condiciones iniciales y de frontera apropiadas para cada caso.

3) Métodos aproximados.

Si bien es cierto que la solución encontrada a través de los métodos matriciales tienen cierto grado de aproximación debido a la necesidad de truncar el conjunto infinito de ecuaciones diferenciales (1.12); también existen otros enfoques que no usan la aproximación anterior. El procedimiento consiste en fijar un número límite de radicales libres que pueden existir en una partícula, en base a supuestos físicoquímicos. Con frecuencia se postula que el número máximo es uno o dos. Entonces, el conjunto de ecuaciones reducido resultante puede resolverse por los métodos tradicionales tanto para las ecuaciones algebraicas lineales simultáneas (en el caso de que el sistema esté en un estado estacionario) o ecuaciones diferenciales lineales simultáneas (en el caso que representen el estado no estacionario).

La solución a las ecuaciones de Smith y Ewart para el estado estacionario han sido dadas

Caso 1: $\bar{n} < 0.5$ La desorción de radicales libres de las partículas de polímero es significativa y la tasa de terminación bimolecular es instantánea. El número promedio de radicales libres por partícula es menor a 0.5, puesto que prácticamente no existen partículas con dos o más radicales y muchas de ellas se encuentran sin radical. La disminución en el valor de \bar{n} es mayor para partículas con tamaño pequeño y tasas de generación de radicales libres bajas.

Caso 2: $\bar{n} = 0.5$ Se presenta cuando la desorción de radicales no ocurre o no es significativa con respecto a la tasa de captura de radicales y las partículas son de tamaño pequeño; la tasa de terminación bimolecular es alta. Condiciones adicionales requeridas son que la tasa de generación de radicales libres no sea excesivamente baja y que la terminación de los mismos en la fase acuosa sea despreciable.

caso 3: $\bar{n} > 0.5$ Alguna fracción de las partículas de polímero contienen dos o mas radicales libres por partícula; otra fracción significativa de las partículas no contendrán radicales, pero el valor de \bar{n} es mayor a 0.5. Esto ocurre si el tamaño de la partícula es grande o la tasa de terminación bimolecular es muy baja, la terminación en la fase acuosa y la desorción de radicales no son importantes, y la tasa de generación de radicales libres es relativamente alta.

1.5.1 caso cinético I : $\bar{n} < 0.5$.

El planteamiento considera que es muy poco probable que puedan existir dos o más radicales por partícula; la razón importante es que el valor del coeficiente del proceso de salida de radicales es mucho mayor que correspondiente al de la constante del proceso de terminación bimolecular: $k_{ex} \gg k_t$. Es decir que hay una fuga o transferencia muy rápida de radicales desde las partículas o una constante de terminación muy pobre. Si k_{ex} es grande entonces hay pocos radicales en las partículas y la terminación es pobre porque no hay muchas partículas con varios radicales. Por consiguiente, se ignora el término correspondiente a la terminación bimolecular. Lo anterior implica que $c \rightarrow 0$ y $N_2 \rightarrow 0$. La salida de radicales libres de la partícula es el fenómeno dominante y la tasa de captura de radicales es baja, lo cual implica que $\kappa > \rho \gg c$; este comportamiento límite puede ser presentado por monómeros cuya solubilidad en la fase acuosa es relativamente alta, por ejemplo el cloruro de vinilo y el acetato de vinilo. Bajo estos supuestos se puede obtener una solución analítica⁽⁶⁾ a la ecuación de balance de radicales libres (1.11), la cual se reduce a

$$\frac{dN_i}{dt} = \rho N_{i-1} - (\rho - i\kappa)N_i + (i+1)\kappa N_{i+1} \quad (1.18)$$

que escrita en notación matricial es

$$\frac{d\underline{N}}{dt} = \underline{\underline{\Omega}} \underline{N} \quad (1.19)$$

$$\text{donde } \underline{N} = \begin{bmatrix} N_0 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \underline{\underline{\Omega}} = \begin{bmatrix} -\rho & \kappa & 0 & 0 \\ \rho & -(\rho + \kappa) & 2\kappa & 0 \\ 0 & \rho & -(\rho + 2\kappa) & 3\kappa \end{bmatrix}$$

La matriz $\underline{\underline{\Omega}}$ es tridiagonal y puede ser transformada, mediante transformación de similaridad, a una matriz hermitiana

$$\frac{d\underline{y}}{dt} = \underline{\underline{B}} \underline{y} \quad (1.20)$$

donde $\underline{y} = \underline{\underline{S}} \underline{N}$ y $\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{\Omega}} \underline{\underline{S}}^{-1}$ con $\underline{\underline{S}} = \text{diag} \left[\left(\frac{i!}{\alpha^{2i}} \right)^{0.5} \right]$ y $\alpha = \left(\frac{\rho}{\kappa} \right)^{\frac{1}{2}}$. La matriz $\underline{\underline{B}}$ es hermitiana.

La solución a la ecuación anterior (Gilbert y Napper⁽⁶⁾) puede ser escrita en términos de una base de $\underline{\underline{B}}$ de vectores propios de la forma

$$\underline{y}(t) = \sum_j \exp(\lambda_j t) \underline{e}^j \left[\underline{e}^j \cdot \underline{y}(0) \right] \quad (1.21)$$

donde \underline{e}^j son los vectores propios de $\underline{\underline{B}}$, con $j = 0, 1, 2, \dots$. Entonces, la búsqueda de la solución analítica se reduce a determinar los valores y vectores propios de $\underline{\underline{B}}$. Como una consecuencia de las características de la matriz $\underline{\underline{B}}$ (hermitiana), los valores propios serán reales y negativos:

$$\lambda_j \leq 0 \quad \text{y} \quad -\lambda_0 < -\lambda_1 < -\lambda_2 < \dots$$

ello permite escribir una solución como una expansión, mediante la base de vectores propios, conservando pocos términos, puesto que conforme $|\lambda t|$ crece, la contribución de dichos términos no es significativa:

$$\begin{aligned} N_0(t) &= a_0^2 \left[1 + \alpha^2 e^{-\kappa t} + \frac{1}{2!} \alpha^4 e^{-2\kappa t} + \frac{1}{3!} \alpha^6 e^{-3\kappa t} + \dots \right] \\ N_1(t) &= a_0^2 \alpha^2 \left[1 - (1 - \alpha^2) e^{-\kappa t} - \frac{1}{2!} \alpha^2 (2 - \alpha^2) e^{-2\kappa t} - \frac{1}{3!} \alpha^4 (3 - \alpha^2) e^{-3\kappa t} + \dots \right] \\ N_2(t) &= \frac{1}{2!} a_0^2 \alpha^4 \left[1 - (2 - \alpha^2) e^{-\kappa t} + \left(1 - 2\alpha^2 - \frac{1}{2} \alpha^4 \right) e^{-2\kappa t} + \left(\alpha^2 - \alpha^4 + \frac{1}{6} \alpha^6 \right) e^{-3\kappa t} + \dots \right] \\ N_3 &= 0 \end{aligned} \quad (1.22)$$

con $a_0 = 1 - \frac{1}{2}\alpha^2$ y $\alpha = \left(\frac{\rho}{\kappa}\right)^{\frac{1}{2}}$. De acuerdo con la ecuación (1.8), $\bar{n} = N_1 + 2N_2$, y a través de la ecuación (1.6), se calcula la conversión fraccional, obteniéndose la expresión siguiente

$$\chi = \frac{A\rho}{\kappa^2}(\kappa t + e^{-\kappa t} - 1) \quad (1.23)$$

Bajo la situación límite “tiempos de reacción grandes”, $\kappa t \gg 1$, la ecuación anterior se reduce a

$$\chi = \frac{A\rho}{\kappa}t - \frac{A\rho}{\kappa^2} = at + b \quad (1.24)$$

donde a y b son la pendiente y la ordenada al origen de una recta de la gráfica hecha con datos de conversión contra tiempo. Por consiguiente, la evaluación de los coeficientes cinéticos se puede hacer mediante

$$\rho = -\frac{a^2}{Ab} \quad \text{y} \quad \kappa = -\frac{a}{b} \quad (1.25)$$

Figura 1.3. Caso cinético I.

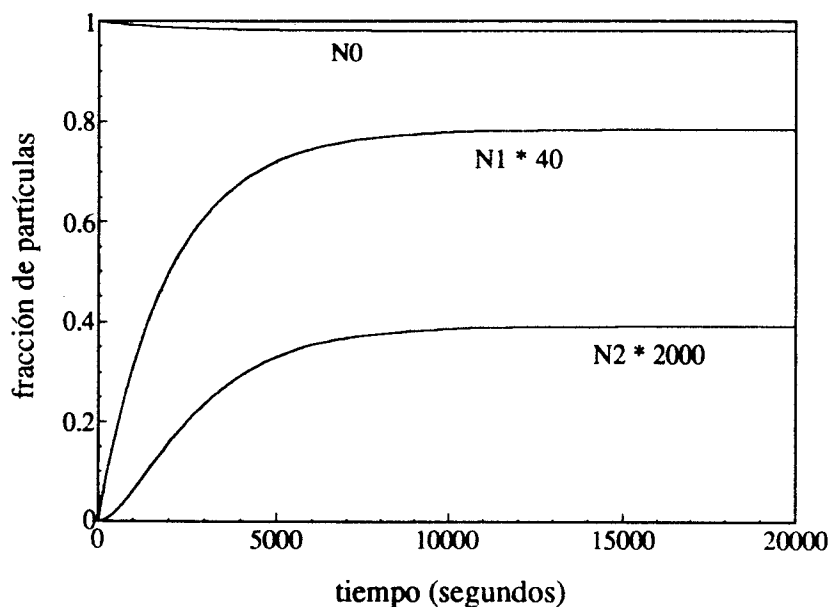


Figura 1.3. Dependencia de la fracción de partículas que contienen a i radicales libres con el tiempo para $\rho=1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\kappa=5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Referencia 6.

En el estado estacionario $\frac{dN_i}{dt} = 0$, se tiene que $\frac{d\chi}{dt} = \frac{A\rho}{\kappa} = A\bar{n}_{es}$, por tanto

$$\bar{n}_{es} = \left(\frac{\rho}{\kappa}\right) \quad (1.26) \quad \text{donde } A \text{ está definida en la ecuación (1.7).}$$

La figura 1.3 presenta la dependencia de la fracción de partículas que contienen a i radicales libres con el tiempo, es decir la representación gráfica del conjunto de ecuaciones (1.22).

1.5.2 Caso cinético II : $\bar{n} = 0.5$.

Se postula que la salida de radicales de las partículas no ocurre y que la tasa de terminación bimolecular es mucho mayor que la tasa de captura de radicales; lo anterior implica que $\kappa = 0$ y $\rho \ll c$. El comportamiento de monómeros cuya solubilidad en agua es muy pequeña, por ejemplo estireno, puede representarse por la situación límite considerada. La ecuación de balance (1.11) se reduce a

$$\frac{dN_i}{dt} = \rho N_{i-1} - [\rho + i(i-1)c]N_i + c(i+1)(i+2)N_{i+2} \quad (1.27)$$

que escrita en notación matricial es $\frac{d\underline{N}}{dt} = \underline{\Omega}\underline{N}$ (1.28)

$$\text{donde } \underline{N} = \begin{bmatrix} N_0 \\ N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \underline{\Omega} = \begin{bmatrix} -\rho & 0 & 2c \\ \rho & -\rho & 0 \\ 0 & \rho & -(\rho+2c) \end{bmatrix}$$

El método usado por Hawkett y colaboradores⁽⁷⁾ para obtener la solución al problema de valores propios de la matriz $\underline{\Omega}$ es el de perturbaciones, que consiste en expandir en una serie de potencias de $\beta = \frac{\rho}{2c}$ (el parámetro de perturbación); los términos de β^3 y superiores son ignorados. Entonces se puede escribir

$$\underline{G} = \left(\frac{I}{2c}\right)\underline{\Omega} = \underline{G}_0 + \beta\underline{G}_1 \quad (1.29)$$

$$\text{donde } \underline{G} = \begin{bmatrix} -\beta & 0 & 1 \\ \beta & -\beta & 0 \\ 0 & \beta & -(\beta+1) \end{bmatrix}, \quad \text{con } \underline{G}_0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \underline{G}_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

la solución a la ecuación anterior puede expresarse de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 N_0(t) &= \frac{1}{2}(1-\beta+\beta^2) + \frac{1}{2}(1+\beta+\beta^2)\exp(-2\rho t) - \beta^2 \exp\left[-\left(\frac{2c+\rho-\rho^2}{20c}\right)t\right] \\
 N_1(t) &= \frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{3}\beta^2\right) - \frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{3}\beta^2\right)\exp[-2\rho t] \\
 N_2(t) &= \frac{1}{2}(\beta-\beta^2) - \frac{1}{2}(\beta+\beta^2)\exp[-2\rho t] + \beta^2 \exp\left[-\left(\frac{2c+\rho-\rho^2}{20c}\right)t\right] \\
 N_3(t) &\rightarrow 0
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

donde el número promedio de radicales libres por partícula (ecuación 1.8) es,

$$\bar{n} = N_1 + 2N_2 = \left(\frac{1}{2} + \beta - \frac{7}{6}\beta^2\right) - \left(\frac{1}{2} + \beta + \frac{5}{6}\beta^2\right)\exp[-2\rho t] + 2\beta^2 \exp[-\lambda_2\rho t] \tag{1.31}$$

con $\lambda = \frac{2c+\rho-\rho^2}{20}$ de tal forma que la conversión fraccional queda dada (ecuación 1.6) por

$$\chi = A \left\{ \left(\frac{1}{2} + \beta - \frac{7}{6}\beta^2\right)t + \frac{\rho}{4} \left(1 + 2\beta + \frac{5}{3}\beta^2\right) [\exp(-2\rho t) - 1] - \frac{2\beta^2}{\lambda_2} [\exp(-\lambda_2 t) - 1] \right\} \tag{1.32}$$

Puesto que la desorción de radicales libres no se presenta, la tasa de captura de radicales libres comparada contra la correspondiente a la terminación bimolecular es baja; entonces, de acuerdo con los valores que pueden tomar ρ y c , se tiene que $\beta \ll 1$; por lo que la expresión anterior se simplifica a

$$\chi = \frac{A}{4\rho} \left(1 + \frac{\rho}{c}\right) [2\rho t + \exp(-2\rho t) - 1] \tag{1.33}$$

y con la consideración de dos condiciones límites:

a) Tiempos cortos ($\rho t \ll 1$): para esta condición se tiene que

$$\chi^{1/2} = \left[\frac{1}{2} A \left(1 + \frac{\rho}{c}\right) \rho \right]^{1/2} \left(t - \frac{1}{3} \rho t^2 \right) \tag{1.34}$$

b) Tiempos grandes ($\rho t \gg 1$): bajo esta condición la dependencia de la conversión contra el tiempo es lineal,

$$\chi = \frac{1}{2} A \left(1 + \frac{\rho}{c}\right) t - \frac{1}{2} A \left(1 + \frac{\rho}{c}\right) \left(\frac{1}{2\rho}\right) = at + b \tag{1.35}$$

Nuevamente se puede observar de la ecuación (1.35), que los valores de los coeficientes cinéticos se pueden evaluar experimentalmente a través del ajuste por regresión lineal de los datos de conversión contra tiempo, donde

$$\rho = -\frac{a}{2b} \quad \text{y} \quad c = \frac{Aa}{2b(A-2a)}, \quad (1.36)$$

durante el estado estacionario, se tiene que $\frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{2}A\left(1 + \frac{\rho}{c}\right) = A\bar{n}_{es}$, donde el número promedio de radicales libres está dado por $\bar{n}_{es} = \frac{1}{2} + \beta = \frac{1}{2} + \frac{\rho}{2c}$ (1.37).

En muchos sistemas experimentales, sólo durante el régimen permanente $\bar{n}_{es} = 0.5$, puesto que el término $\frac{\rho}{2c} \cong 0$, es decir que si $\beta \rightarrow 0$: $\bar{n}_{es} \rightarrow 0.5$; pero antes del régimen permanente $\bar{n} \ll 0.5$.

La figura 1.4 muestra la dependencia de la fracción de partículas que contienen a i radicales libres con el tiempo, es decir la representación gráfica del conjunto de ecuaciones (1.30).

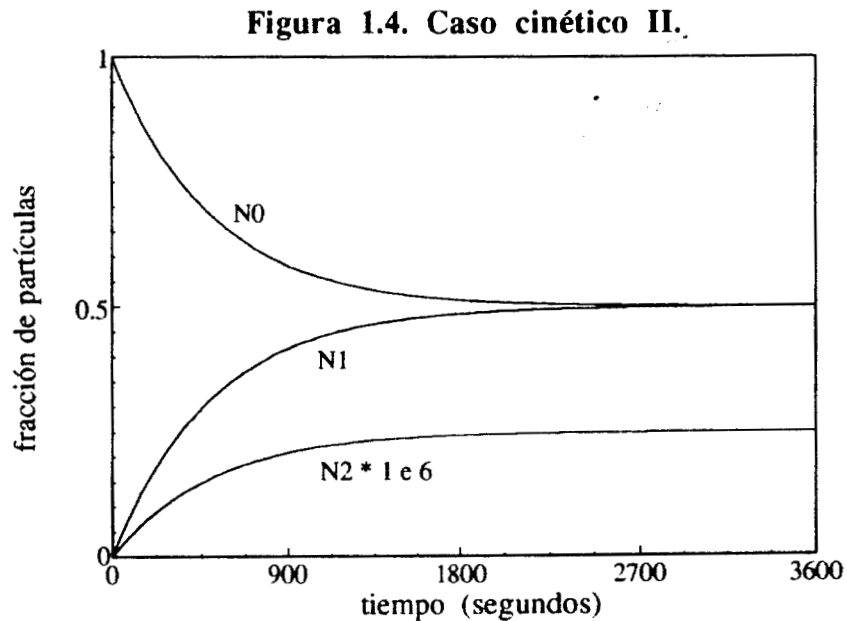


Figura 1.4. Dependencia de la fracción de partículas que contienen a i radicales libres con el tiempo. $\rho = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $c = 10^3 \text{ s}^{-1}$. Referencia 7.

1.5.3 caso cinético III : $\bar{n} > 0.5$

Puesto que los procesos difusivos en el interior de las partículas ya son muy importantes, deben tomarse en consideración. Las condiciones requeridas son: una tasa de captura de radicales libres relativamente alta, tasa de salida de radicales de las partículas pobre y la tasa de terminación bimolecular relativamente baja; lo cual implicaría que $\rho > \kappa > c$ y un valor de \bar{n} grande (mayor que 0.5). Este comportamiento lo presentarían monómeros con solubilidad baja en sistemas con tamaños de partículas grandes. El enfoque usado en la descripción de los dos casos anteriores no es adecuado para este tercer caso.

1.6 Modelos de la distribución de pesos moleculares.

La distribución de pesos moleculares (DPM) es la consecuencia de todos los procesos cinéticos que ocurren durante la polimerización. En principio, un modelo que prediga la DPM a partir de los parámetros que representan a cada uno de los procesos cinéticos podría ser útil debido a que:

- 1) Del análisis de las distribuciones medidas se podría obtener información mecanística acerca del crecimiento de las cadenas de polímero; así también la verificación de los valores de los parámetros cinéticos que controlan la formación de las cadenas de polímero.
- 2) Permitiría especificar las condiciones de reacción para producir una DPM deseada.

El tratamiento al tema de la predicción de la DPM ha sido abordado desde dos perspectivas: el enfoque estadístico y el enfoque cinético. En el método estadístico, dada su naturaleza, se impide la incorporación de la ruta de reacción, se requiere de mayor perspicacia o intuición y en sistemas complejos no se considera con mayor detalle a los mecanismos que ocurren durante la reacción; por supuesto que en dichos sistemas se está propenso a cometer errores en la formulación del modelo; sin embargo, la manera de formularlo y la técnica para encontrar su solución pudieran ser relativamente más sencillas. En cambio, la descripción cinética permite la incorporación directa de la ruta de reacción, en este sentido se puede considerar con detalle los mecanismos de la reacción, y conceptualmente es más sencilla. Sin embargo, la formulación cinética requiere la integración de dos conjuntos infinitos de ecuaciones de cambio que describen la generación y desaparición de las cadenas en crecimiento y la acumulación de polímero formado (polímero muerto).

A continuación se presenta una breve descripción de los modelos de la distribución de pesos moleculares más citados en las publicaciones especializadas en el tema, destacando los rasgos sobresalientes de cada una de ellos. Se ha hecho la división de acuerdo con la forma de tratar el tema en modelos estadísticos y modelos cinéticos o determinísticos.

Enfoque estadístico.

1) *Katz y colaboradores*⁽⁹⁾ consideraron un sistema con partículas de tamaño monodisperso en donde ocurren eventos de captura de radicales libres, crecimiento de la cadena y terminación de radicales libres; pero no tomaron en consideración los procesos cinéticos importantes de terminación por desproporción y la transferencia de cadena. La polimerización es modelada como un proceso de Markov. Los autores definieron una función de distribución $P_i(t_e, M_1, M_2, \dots, M_i)$, como la frecuencia de las partículas en el estado i al tiempo experimental t_e que contienen una cadena en crecimiento de peso molecular M_1 , otra de M_2 , y así sucesivamente, con $M_1 > M_2$. Las ecuaciones integro-diferenciales acopladas que describen la evolución de P_i fueron derivadas mediante balances de población para cada proceso microscópico considerado. A la DPM sólo contribuye el proceso de terminación bimolecular por combinación, puesto que éste fue el único mecanismo considerado para la cesantía del crecimiento de la cadena.

El resultado es un modelo complejo consistente de un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales, en cuya solución se requiere la implementación de algún método numérico. Adicionalmente, este enfoque es muy limitado para la consecución de información mecanística, dado que en la derivación del modelo no se consideró un proceso importante, para estos sistemas, como es la transferencia de cadena.

2) *Gianneti y colaboradores*⁽¹⁰⁾ presentaron el modelo de un sistema constituido por un número constante de partículas de tamaño monodisperso y cuyos volúmenes no varían con el avance de la reacción. No hay formación de nuevos núcleos ni tampoco desaparición de partículas por formación de aglomerados (coalescencia); es decir que su estudio se sitúa en la etapa II de la polimerización. Su objetivo es encontrar una función de frecuencia instantánea $f(t, j)$, definida como la fracción de moléculas con j unidades de monómero que han sido producidas durante el tiempo de t al $(t+dt)$, la cual está dada por $f(t, j) = \frac{dM(j)}{dM}$. La integración de esta función con respecto al avance de la reacción describe la función de frecuencia acumulada $F(j)$, es decir, la DPM acumulada. Para poder evaluar las tasa de formación de polímeros muertos con grado de polimerización j , $\frac{dM_j}{dt}$, y la formación de todos

los polímeros muertos, $\frac{dM}{dt}$, requeridas para conocer a $f(t, j)$, se necesita a su vez, la solución al conjunto de ecuaciones $\frac{dP_i^{m,n,\dots,i}(j)}{dt} = kN_C N_i^{m,n,\dots,i} \phi_i^{m,n,\dots,i}(j)$, que representan las tasas de formación de polímeros activos por unidad de volumen, con longitud de cadena j en el estado i , que han provenido desde los estados m, n, \dots, i , donde k es la constante de rapidez, N_C es la concentración global de partículas de látex, $N_i^{m,n,\dots,i}$ es el número relativo de radicales que al tiempo t están en el estado i y que han provenido desde los estados m, n, \dots, i . $\phi_i^{m,n,\dots,i}$ es una función de distribución con comportamiento de decaimiento exponencial para el tipo de radicales. Esta función representa la probabilidad de encontrar, de entre los distintos radicales, a uno con j unidades de monómero. Naturalmente que, para conocer a las $N_i^{m,n,\dots,i}$ se requiere la solución de las ecuaciones de balance de población de radicales libres en las partículas de látex; es decir de las ecuaciones clásicas de Smith y Ewart. En el artículo se presentan las soluciones analíticas para los sistemas cero-uno, cero-uno-dos, y en general, se esboza la solución para cualquier número de radicales.

Sin embargo, la aplicación de este modelo no es sencilla, dado que se requiere la asignación de las probabilidades que determinan el crecimiento de la cadena, es decir, discriminar de entre los distintos coeficientes de los procesos cinéticos cuáles son los más importantes y qué valor pueden tener para las condiciones de reacción dadas. En contraparte, dichos coeficientes pueden no ser constantes, debido a que se puede considerar su dependencia con el tiempo, sin que esto signifique una complicación significativa en la solución del modelo, es decir que no se requiere la implementación de algún método numérico.

3) *Storti y colaboradores*⁽¹¹⁾ en la derivación de su modelo suponen que las propiedades macroscópicas del sistema (temperatura, tamaño de partícula, concentración de monómero, etc.) son constantes durante el transcurso de la reacción. El volumen de las partículas de látex es una distribución monodispersa. Adicionalmente, también son constantes los coeficientes característicos de los diversos procesos que ocurren en el sistema. Por otra parte, la distribución de los radicales (que propagan la reacción en el interior de las partículas) se supone independiente del tiempo.

En cuanto a los procesos de propagación y terminación de la reacción, éstos no son afectados por la longitud de la cadena. Tres diferentes mecanismos son analizados: monomolecular, bimolecular por combinación y bimolecular por desproporción. Dentro de la terminación monomolecular se incluyen a la transferencia de cadena y a la desorción de radicales. Es claro que el modelo propuesto representa bien a la etapa II de la polimerización o a

un sistema sembrado.

Para la formulación del modelo, la atención se centra en una sola cadena en crecimiento (radical) en el interior de una partícula, la cual pudiera contener a i de ellas. El radical de interés se denomina "cadena sujeto", a la partícula que la contiene "partícula de tipo i " (es decir que contiene a i radicales) y, a las restantes $i-1$ radicales "cadenas acompañantes". El propósito es seguir la vida de la cadena sujeto desde su origen (por captura de radical o transferencia de cadena) hasta su muerte (por terminación monomolecular o bimolecular). Durante todo este periodo, la cadena en cuestión puede experimentar los siguientes procesos:

- a) Su grado de polimerización aumenta por la adición de un monómero.
- b) El tipo de partícula en la cual está creciendo cambia a otro como consecuencia de cualesquiera de los eventos siguientes, que sólo conciernen a las cadenas acompañantes:
 - i- captura de un nuevo radical por la partícula: como efecto la partícula cambia su estado de i al nuevo $i+1$,
 - ii- la terminación monomolecular a bimolecular de las cadenas acompañantes: la partícula experimenta el cambio del estado i a los $i-1$ e $i-2$.

Así, durante la vida de la cadena sujeto, dos tipos de eventos pudieran ocurrir. El primero de ellos, mencionado en el inciso *a* y denominado como transiciones sujeto, implica un cambio en el grado de polimerización de la cadena sujeto; mientras que el segundo, correspondiente al inciso *b* y denominado como transiciones del medio, no. El fenómeno anterior puede ser descrito como un proceso discreto estocástico de parámetro discreto⁽¹²⁾. Lo anterior significa simplemente, que cada transición depende sólo del tipo de partícula en donde la cadena esté creciendo y es independiente de su historia previa. El énfasis se pone en el número de pasos mas que en el tiempo en el cual se suceden los eventos, lo que produce un análisis independiente del tiempo.

Desde el punto de vista de la solución al modelo, este enfoque requiere de la evaluación de las potencias de las matrices originadas del planteamiento, generalmente con exponentes grandes, lo cual puede ser fácilmente reducido al problema del cálculo de vectores y valores propios. Adicionalmente, la respuesta del modelo para grados de polimerización bajos es sustancialmente mejor con respecto a la que originan los métodos basados en la aproximación a variable continua. La ventaja principal que tiene este tipo de tratamiento es que se puede abordar el caso de la copolimerización de una manera relativamente sencilla. Sin embargo, el modelamiento se hace desde una perspectiva global, lo cual dificulta la identificación de los regímenes de reacción.

4) *Tobita y colaboradores*⁽¹³⁾ hacen el tratamiento de la cinética de polimerización en emulsión mediante un modelo de simulación Monte Carlo. Las moléculas de polímero lineal son generadas a través de un par de números aleatorios usando funciones de distribución de densidad de probabilidad apropiadas. Las funciones de probabilidad usadas son: (1) distribución de densidad de probabilidad para los intervalos de entrada (captura) de radicales libres a las partículas, (2) la de probabilidad de pérdida o desorción de radicales oligoméricos y (3) la probabilidad de cesantía del crecimiento de la cadena de un radical polimérico, en el interior de una partícula, a través de los procesos de transferencia de cadena y de terminación bimolecular. Para realizar la simulación, los autores consideraron al látex constituido por partículas de tamaño uniforme, por lo que una sola partícula es representativa de la población del sistema. Adicionalmente, dicha partícula se comporta como un micro reactor ideal, no cambia su volumen y la relación monómero a polímero formado permanece constante, es decir que el tiempo característico para la formación de una cadena de polímero es mucho menor que el correspondiente al de los cambios de los parámetros del sistema. Con respecto a las condiciones iniciales, para comenzar la simulación se requieren conocer el número y longitud de la cadena de los radicales poliméricos en el interior de una partícula, por lo que optaron por establecer que las partículas no contienen a ningún radical libre y descartaron a las primeras 500 moléculas de polímero formadas, como un criterio de periodo transiente del método usado, no del fenómeno físico; y sólo son tomadas en cuenta a las subsecuentes moléculas producidas, hasta llegar a un valor de 10^4 moléculas, que es un número típico en estos sistemas. La simulación solamente consideró a las etapas II y III, aunque pudiera extenderse a la etapa de la nucleación.

Este tratamiento aborda el problema desde un enfoque global, lo cual hace difícil la identificación de los regímenes de reacción.

Enfoque cinético.

1) *Min y Ray*⁽¹⁴⁾ propusieron un modelo muy amplio, en donde se puede considerar a casi cualquier proceso cinético. Las hipótesis para la formulación de su modelo son: (1) sistema isotérmico, (2) las partículas de polímero son homogéneas (no tienen estructura interna), (3) hay nucleación micelar y homogénea, (4) las partículas de monómero están estabilizadas por el emulsificante y por los grupos finales de las cadenas de polímero, (5) la aglomeración de las partículas es importante, (6) el efecto gel está presente a altas conversiones, (7) la concentración de monómero en las partículas de polímero depende del tamaño de partícula y la concentración de monómero en la fase acuosa. Su tratamiento también es aplicable a un sistema monodisperso en volumen si se ignoran, tanto los términos correspondientes a la nucleación y los que incluyen

$\frac{\partial}{\partial v}$, como la dependencia de los parámetros cinéticos con el volumen. En cuanto al esquema cinético de reacción, los siguientes mecanismos son supuestos: (1) iniciación, que considera la descomposición del iniciador químico en la fase acuosa y la iniciación del crecimiento de la cadena en el interior de la partícula, (2) propagación de la reacción, (3) transferencia de cadena, (4) terminación de la reacción por combinación y desproporción. La formulación de Min y Ray permite no sólo la salida, desde el interior de las partículas, de radicales oligoméricos sino que también se pueden desorber cadenas en crecimiento de cualquier longitud. Esta suposición no está relacionada con ningún proceso de transferencia de cadena. Por otra parte, si cualquier radical puede desorberse, sin importar su grado de polimerización, parecería posible que también pudieran desorberse algunas cadenas de polímero muerto, lo cual físicamente no es posible. Lo anterior conforma un modelo consistente de (a) balances de distribución de tamaños de partículas, (b) balance de tamaño de cadena en una partícula de polímero, (c) balances de tamaño de cadena en la fase acuosa y (d) balances generales de masa y energía. Dichos balances dan origen a miles de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas no lineales y ecuaciones integro-diferenciales parciales. En este punto, el problema es la implementación de algún método numérico poderoso para la solución del sistema anterior de ecuaciones, lo cual puede ser difícil de realizar, y equipo de cómputo con la capacidad requerida; sin embargo, sí puede ser posible la optimización del desempeño del método numérico.

La ventaja de este modelo es que considera con detalle, prácticamente, a la totalidad de los mecanismos y el desempeño del reactor químico, lo cual lo hace interesante desde el punto de vista de la ingeniería del control. No obstante, pudiera ser contraproducente cuando se trate de encontrar información mecanística, dado que el número de grados de libertad en el sistema, con frecuencia es mayor a dos.

2) *Lin y Chiu*⁽¹⁵⁾ presentaron la comparación de la respuesta de su modelo contra la distribución de pesos moleculares medida a través de cromatografía de permeación en gel. Dichos autores han pretendido la descripción cinética de las tres etapas de la polimerización en emulsión (incluido el efecto gel), y especialmente la predicción de la evolución de la DPM. El sistema que consideran es cero-uno. La formulación de su modelo está en base a balances de masa de monómero, radicales y polímero muerto. En cuanto a los mecanismos, los autores no consideraron a los procesos de transporte de masa interfacial, es decir que es un sistema de reacción pseudo-homogéneo. Por otra parte, para la solución del modelo, las concentraciones de los radicales libres en la fase acuosa y en las partículas se suponen constantes, con lo cual, el sistema de ecuaciones diferenciales se reduce a otro de ecuaciones algebraicas. De esta manera, se encuentra que la distribución de longitudes de cadena y la de pesos moleculares están

expresadas por la distribución más probable (distribución exponencial) para las tres etapas de la polimerización: $f(t, n)_N = \frac{1}{v} \exp\left(-\frac{n}{v}\right)$; $f(t, n)_w = \frac{n}{v^2} \exp\left(-\frac{n}{v}\right)$, donde $v = \frac{R_p}{k_d \epsilon [I]}$ con R_p es la rapidez de reacción, k_d es la constante de disociación del iniciador, ϵ es la eficiencia del iniciador y $[I]$ la concentración molar del iniciador. Es obvio que v cambia durante la reacción; pero la función de distribución es la misma y sólo cambia su forma; es decir se hace más ancha y el pico se recorre ligeramente hacia los pesos moleculares más altos.

Parece poco probable que durante la etapa III, aún en su inicio, el sistema sea cero-uno. Adicionalmente, la propagación no se ve influenciada por la conversión ni por la viscosidad en el interior de las partículas. En lo referente a las distribuciones de pesos moleculares medidas, éstas se hicieron en un sistema "ab initio", por lo que las incertidumbres inherentes a la etapa I se ven transportadas durante toda la reacción.

En consecuencia, a partir de este tratamiento, la obtención de información acerca de los mecanismos presentes en estos sistemas puede ser difícil de lograr y con frecuencia ambigua.

3) *Lichti y colaboradores*⁽¹⁶⁾ desarrollaron un modelo para sistemas con número de partículas constante (etapa II de la polimerización). Los procesos de captura, salida y terminación bimolecular de los radicales libres son consideradas de primer orden con respecto a la concentración de las partículas de látex y están dadas por las ecuaciones clásicas de Smith y Ewart⁽²⁾

$$\frac{dN_i}{dt} = \rho(N_i - N_{i-1}) + \kappa[(i+1)N_{i+1} - iN_i] + c[(i+1)(i+2)N_{i+2} - i(i-1)N_i]$$

Una molécula de polímero puede comenzar el crecimiento de su cadena, en el interior de una partícula de látex, ya sea por captura de radical libre o por transferencia de cadena; detiene su crecimiento por la salida del radical, terminación bimolecular o transferencia de cadena. Las funciones de distribución de cadenas de polímero muerto formadas por cualquier mecanismo de terminación, son calculadas en función del "tiempo de crecimiento" o "edad de la cadena", a través de la introducción de nuevos conceptos como son los de "partículas distinguibles", N'_1 , y "doblemente distinguibles", N'_2 , cuyo significado físico, frecuentemente, no es muy claro. Es decir, que el balance de cadenas en crecimiento en las partículas, para un sistema cero - uno - dos, está dado por

$$\begin{aligned} N'_1(t, t' = 0) &= \rho N_0(t) + k_{tr} N_1(t) \\ N'_2(t, t' = 0) &= \rho N_1(t) + 2k_{tr} N_2(t) \end{aligned} \quad (1.38)$$

lo siguiente es hacer el cálculo de las distribuciones de las partículas distinguibles en el estado i cuyas cadenas de polímero han cesado su crecimiento durante el tiempo $t+t'$, es decir, las distribuciones

$$\begin{aligned} s_1''(t, t') &= (k_{tr} + \kappa) N_1'(t, t') \\ s_2''(t, t') &= \left(k_{tr} + \kappa + 2c + \frac{\rho}{2} \right) N_2'(t, t') \end{aligned} \quad (1.39)$$

Finalmente, para conocer la distribución acumulada de cadenas de polímero, $S''(t^*, t')$, hay que evaluar la integral $S''(t^*, t') = \int_0^{t^* - t'} [s_1''(t, t') + s_2''(t, t')] dt$. (1.40)

A la formulación matemática que describe la evolución de la DPM le concierne la solución de tres conjuntos de ecuaciones diferenciales acopladas: la solución de un conjunto de estas ecuaciones da las condiciones iniciales del siguiente.

Aunque este modelo está considerado desde la perspectiva cinética, sin embargo no incorpora un esquema cinético de la reacción química, con lo cual, conceptualmente es más difícil de trabajar, puesto que el significado físico de los nuevos conceptos introducidos : partículas distinguibles y partículas doblemente distinguibles no es muy claro.

4) *Clay y Gilbert*⁽¹⁷⁾ propusieron un modelo general de la DPM para la polimerización por radicales libres, el cual puede ser aplicado tanto a sistemas homogéneos como heterogéneos. Para el caso de los sistemas heterogéneos, particularmente aquellos en donde se lleva a cabo la polimerización en emulsión, la formulación del modelo considera los procesos cinéticos de captura y desorción de radicales libres, la propagación de la reacción, la transferencia de cadena y la terminación bimolecular por combinación y desproporción. Es una característica del trabajo la dependencia del coeficiente de la tasa de terminación bimolecular con la longitud de la cadena del polímero. Su tratamiento permite la descripción de los tres casos cinéticos de Smith y Ewart.

En base a balances de población de longitudes de cadena, tanto para polímeros activos (radicales) como los muertos, se obtienen dos sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas; ambos sistemas también están acoplados. Para resolver el sistema correspondiente al balance de polímeros en crecimiento se recurre a la hipótesis del estado estacionario. De esta manera, el sistema de ecuaciones diferenciales se reduce a otro algebraico. La concentración de los polímeros activos para cada grado de polimerización se encuentra mediante una técnica iterativa. Lo siguiente es encontrar la solución al balance de población de

polímeros muertos, la que corresponde a la distribución de pesos moleculares, para lo cual se requiere la implementación de algún método numérico.

Con el fin de obtener una solución analítica para el sistema particular cero-uno, el coeficiente de la terminación bimolecular se considera independiente de la longitud de cadena del polímero. La técnica empleada para resolver ambos conjuntos de ecuaciones de balance consiste en la transformación de la variable discreta (grado de polimerización) a una continua, lo cual genera para cada sistema, una ecuación diferencial parcial de variables continuas. Nuevamente se supone estado estacionario para la concentración de polímeros activos, obteniéndose la solución del tipo decaimiento exponencial para el balance de los radicales. La sustitución de esta solución en la ecuación de balance de polímeros muertos permite encontrar la distribución de longitudes de cadena instantánea (la cual está relacionada con la DPM mediante el peso molecular del monómero) $M(n)$, que está dada por

$$\frac{\partial \hat{M}(n)}{\partial t} = M(n) = (\rho + k_{tr}C_M)R_I(z)e^{-\left[\left(\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M}\right)^n\right]} \quad (1.41)$$

donde C_M es la concentración de monómero en el interior de la partícula de látex, k_p es la constante química de la propagación de la reacción, k_{tr} es la constante química de transferencia de cadena, $\hat{M}(n)$ es la distribución acumulada de longitudes de cadena, n es la longitud de cadena y ρ es el coeficiente de captura de todos los radicales.

El resultado muestra que la distribución de pesos moleculares numeral instantánea (frecuencia de las moléculas de polímero con grado de polimerización n) originada en un sistema cero-uno es una distribución exponencial. La distribución tiene esta forma debido a que todos los procesos que ocasionan la cesantía del crecimiento de la cadena son independientes de la longitud de la cadena. Este comportamiento pudiera presentarse durante la etapa II. En cuanto al índice de polidispersidad del polímero producido a cualquier tiempo siempre es dos.

Una gráfica de $\ln[M(n)]$ contra n es una línea recta con pendiente

$$-\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \quad (1.42)$$

como consecuencia de la forma de la ecuación anterior es que una DPM medida en un sistema cero-uno también debería ser una línea recta, o quizás cóncava hacia abajo en la región de los altos pesos moleculares. Las soluciones analíticas del modelo matemático, cuando se comparan contra las DPM medidas, pueden dar información acerca de los procesos que controlan la DPM

durante la polimerización.

En este trabajo se presenta una metodología para la obtención de información acerca de los mecanismos presentes en la polimerización en emulsión. A partir de este enfoque, pudiera lograrse la identificación de los regímenes de reacción con mayor facilidad y certeza.

5) *Herrera-Ordóñez J.* ⁽¹⁸⁾ presenta en su tesis de maestría un modelo cinético - en base a balances de población de partículas y de masa - que permite la predicción de las distribuciones de tamaños de partículas y de pesos moleculares. Particularmente, el modelo está enfocado hacia la descripción de la etapa I (nucleación); sin embargo, dado que dicha etapa es sumamente difícil de trabajar experimentalmente, se pretende obtener la validación de los mecanismos de nucleación supuestos en la derivación del modelo a partir de la información experimental obtenida, principalmente, durante la etapa II de la polimerización en emulsión. El modelo está constituido por cinco conjuntos de ecuaciones acopladas. Los rasgos distintivos del trabajo son (1) el relativo a los coeficientes cinéticos de los procesos, los cuales no son constantes sino que están en función del tamaño de partícula, (2) la técnica empleada en la solución del modelo, la cual consiste en discretizar paralelamente tanto el tamaño de partículas como el peso molecular en histogramas; de tal forma que para cada barra de la distribución de tamaños de partícula se estiman los valores de los coeficientes cinéticos.

Para la solución del modelo se recurre al método de Runge-Kutta de quinto orden; en cada paso de integración - correspondiente a un intervalo fijo - las cantidades de polímero producido y el incremento en el tamaño de las partículas se acumulan en la barra correspondiente, generando la distribución de los promedios como función del tiempo. Como resultado del modelo, el peso molecular promedio está dado por $M_w = \frac{k_p C_M \bar{n}}{\rho + k_{tr} C_M \bar{n}} M_0$ de donde se puede ver que el peso molecular promedio está en función del coeficiente de captura de radicales libres ρ (que varía en el tiempo), la constante de transferencia de cadena k_{tr} , la constante de propagación de la reacción k_p y el número promedio de radicales libres por partícula \bar{n} . Por otra parte, el modelo posee dos parámetros de ajuste: la constante de descomposición del iniciador y la constante de propagación de la reacción para radical monomérico, con lo cual la respuesta del modelo se ajusta bien a los datos experimentales de conversión contra tiempo. No obstante, las incertidumbres asociadas a la nucleación se ven transportadas a la etapa II, lo cual pudiera hacer difícil la interpretación de los datos experimentales cuando se tratasen de obtener conclusiones acerca de los mecanismos que controlan la reacción global, puesto que durante el transcurso de la misma, los mecanismos que la gobiernan pueden cambiar.

A partir de este tratamiento, la identificación de los mecanismos que controlan la

reacción pudiera ser errónea, debido a la posible ambigüedad que la interpretación de los datos experimentales pudiera ocasionar.

1.7 Comentario Ulterior.

La descripción cinética del sistema de polimerización en emulsión establecida por Smith y Ewart permite la predicción de la conversión; sin embargo, es deseable poder llegar a predecir la distribución de pesos moleculares (DPM), para lo cual se requiere acoplar dicho modelo a otro en el cual se consideren balances de masa para las distintas especies químicas que participan en la reacción, es decir de monómero, radicales libres (polímeros activos) y de polímero formado (polímero muerto).

Una forma de abordar la descripción cinética de estos sistemas es mediante la formulación de modelos de DPM. Sin embargo, el modelamiento ha sido global; es decir que los modelos tienen al menos dos parámetros de ajuste. Siempre que se conozcan los valores de los coeficientes cinéticos se podrán usar dichos modelos; en contraparte, la información mecanística a partir de tal enfoque parece difícil de conseguir, y con frecuencia ambigua. Los modelos que han sido publicados en revistas especializadas se han clasificado, de acuerdo con la manera de formular el modelo y la técnica empleada para su solución, en dos tipos: modelos estadísticos y modelos cinéticos o determinísticos. La manera de formular y la técnica para encontrar la solución de los estadísticos son relativamente más sencillas que la de los cinéticos; en cambio, éstos últimos pueden considerar con mayor detalle los mecanismos (procesos cinéticos) que determinan la distribución de pesos moleculares.

Dentro de los distintos modelos de la DPM que se han considerado en el presente trabajo, sólo el de Lichti y colaboradores⁽¹⁰⁾ han acoplado las soluciones al modelo de balance de población de partículas con i radicales libres (modelo de Smith y Ewart), establecidas por Gilbert y Napper⁽⁶⁾ y Hawkett y colaboradores,^(7,8) a un modelo de balances de masa de las especies químicas involucradas en la polimerización. Sin embargo, los autores no consideraron un esquema cinético de la reacción química. No obstante, la ventaja que posee este tratamiento consiste en que el sistema de polimerización en emulsión en cuestión puede caracterizarse cinéticamente, es decir que se puede establecer bajo cuál régimen se lleva a cabo la reacción de polimerización (casos cinéticos I, II y III), y en consecuencia, evaluar la influencia de los coeficientes de los procesos de transferencia de masa entre las fases (captura y desorción de

radicales libres) sobre la DPM. Por otra parte, una metodología para la obtención de información mecanística, la cual parece ser prometedora, ha sido presentada por Clay y Gilbert.⁽¹⁷⁾

En la presente tesis se desarrolla un modelo determinístico de la DPM, el cual está acoplado a las soluciones del modelo de Smith y Ewart dadas por Gilbert y Napper⁽⁶⁾ y Hawkett y colaboradores,^(7,8) con lo cual se tienen identificados a los regímenes de reacción. Paralelamente, se ha mantenido la propuesta de Clay y Gilbert⁽¹⁷⁾ para la consecución de la información mecanística, con lo cual se tendría una manera alterna de verificar los valores de los coeficientes cinéticos, y consecuentemente, los regímenes de reacción.

Referencias.

- Principles of Polymerization, Odian G., Third Edition, John Wiley & Sons. 1992.
- Emulsion Polymerization, I. Piirma (ed.), Academic Press, 1982.
- 1) Harkins W. D., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1428 (1947).
 - 2) Smith W. V. y R. W. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592 (1948).
 - 3) Amundson N. R., Mathamathical Methods in Chemical Engeenering, Prentice-Hall, 1964.
 - 4) Stockmayer W.H., J. Polym.Sci., **24**, 314 (1957).
 - 5) O'Toole J.T., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1291 (1965).
 - 6) Gilbert R. G. y D. H. Napper, J. C. S. Faraday I, **70**, 391 (1974).
 - 7) Hawkett B. S., D. H. Napper y R. G. Gilbert, J. C. S. Faraday I, **71**, 2288 (1975).
 - 8) Hawkett B. S., D. H. Napper y R. G. Gilbert, J. C. S. Faraday I, **73**, 690 (1977).
 - 9) Katz S., R. Shinnar y G. M. Saidel, Adv. Chem. Ser., **91**, 145 (1969).
 - 10) Gianneti E., G. Storti y M. Morbidelli, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **26**, 1835 (1988).
 - 11) Storti G., G. Polotti, M. Cociani y M. Morbidelli, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **30**, 731 (1992).
 - 12) Taylor H.M., An Introduction to Stochastic Modeling, Academic Press, Londres, 1984.
 - 13) Tobita H., Y. Takada y M. Nomura, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **33**, 441 (1995).
 - 14) Min K. W. y H. Ray, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., **11**, 177 (1974).
 - 15) Lin C. C. y W. Y. Chiu, J. Appl. Polym. Sci., **23**, 2049 (1979).
 - 16) Lichti G., R. G. Gilbert y D. H. Napper, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **18**, 1297 (1980)
 - 17) Clay P.A. y R.G. Gilbert, Macromolecules, **28**, 552 (1995).
 - 18) Herrera Ordóñez J., Tesis de Maestría "Estudio de la cinética de nucleación de la polimerización en emulsión", UAM Iztapalapa, México, D. F., mayo 1996.

Capítulo 2.

Propuesta de un modelo de la distribución de pesos moleculares.

2.1 Consideraciones generales.

En secciones anteriores se ha dicho que la polimerización en emulsión produce polímero en forma de látex, el cual está caracterizado por dos parámetros muy importantes en función de su aplicación comercial: las distribuciones de tamaños de partículas (DTP) y de pesos moleculares (DPM). Ambas distribuciones son el registro de la evolución en el tiempo del proceso de polimerización; es decir que éstas se ven determinadas por los distintos procesos cinéticos que ocurren durante la reacción. A su vez, dichos procesos microscópicos están caracterizados por sus correspondientes coeficientes cinéticos. Aunque con frecuencia la DTP influye en la DPM debido a la dependencia de alguno de los coeficientes cinéticos con el cambio de volumen de las partículas de látex (por su crecimiento), bajo condiciones particulares (las cuales son frecuentes experimentalmente) estas distribuciones son separables para la modelación matemática del sistema de reacción. Las condiciones que deben cumplirse para que efectivamente puedan considerarse por separado ambas distribuciones son:

1) El tiempo que se requiere para la formación de una cadena lineal de polímero es mucho menor en relación con el tiempo durante el cual puedan ocurrir cambios apreciables en los valores de los coeficientes cinéticos ρ , κ y c . Es decir que el tiempo característico del proceso de formación de polímeros es considerablemente menor que el correspondiente al aumento de volumen de las partículas de polímero. El primero de ellos es proporcional a $[k_p C_M]^{-1}$ y es del orden de 10^{-3} - 10^{-4} s. El tiempo durante el cual no es apreciable el cambio de volumen de la partícula está relacionado con el intervalo de 6-18 % de conversión de monómero a polímero, y corresponde a valores en el intervalo de 10^2 - 10^4 s o mayores. La comparación entre ambos tiempos característicos nos muestra que el periodo, en el cual el aumento del volumen en la partícula no es apreciable, es 5 órdenes de magnitud mayor al correspondiente para el crecimiento de la cadena.

2) El valor del número promedio de radicales libres por partícula \bar{n} es el correspondiente al estado estacionario; de acuerdo con las soluciones analíticas al balance de población de radicales libres en las partículas, establecidas por Gilbert y Napper para los casos cinéticos 1 y 2, durante el estado estacionario, los valores de \bar{n} están expresados por la relación entre los distintos

coeficientes cinéticos, cuyos valores son constantes, y por tanto, el valor de \bar{n} también es constante. Un valor no constante implicaría que los coeficientes cinéticos varían en el tiempo.

Ambos supuestos quedan justificados en un sistema sembrado con partículas de látex de tamaño monodisperso, una vez que se ha establecido el estado estacionario de la etapa II de la polimerización.

Las distribuciones de peso molecular de los polímeros formados por la técnica de emulsión son diferentes a las distribuciones obtenidas mediante otras técnicas de polimerización. Esta diferencia tiene su fundamento en un fenómeno particular a la polimerización en emulsión: la probabilidad de que ocurra la terminación bimolecular es relativamente pequeña debido a que los radicales libres, que propagan la reacción, se encuentran aislados dentro de las partículas de látex y con poca movilidad; es decir que existe una barrera física que dificulta que los radicales libres se encuentren; consecuencia de lo anterior es un período mayor para la propagación de la reacción, que a su vez se ve reflejado en un peso molecular promedio mucho mayor con referencia al obtenido por otras técnicas.

En los sistemas en emulsión, la dificultad fundamental en la elaboración de un modelo para la distribución de pesos moleculares estriba en la consideración de la naturaleza aislada de los radicales, es decir que el crecimiento de las cadenas de los polímeros sólo puede ocurrir en el interior de las partículas de látex; adicionalmente, en dichas partículas hay periodos en donde está ocurriendo la polimerización y otros donde están inactivas. La descripción de este fenómeno se hace a escala microscópica dado que se consideran los procesos cinéticos que ocurren en una partícula, como la captura de radicales, salida de radicales de la partícula, terminación de la reacción, etc. Por otra parte, una descripción macroscópica de estos sistemas es muy conveniente desde la perspectiva industrial, puesto que son las propiedades macroscópicas, como son las concentraciones globales, la distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio, las de interés práctico.

La relación entre la descripción microscópica y la descripción macroscópica está dada por los coeficientes fenomenológicos que caracterizan a cada uno de los procesos cinéticos. La realización de balances de población de cadenas de polímeros en crecimiento y "muertas" en el volumen de reacción (reactor) permite la descripción macroscópica del sistema dado que en su planteamiento se usan variables macroscópicas (figura 2.1).

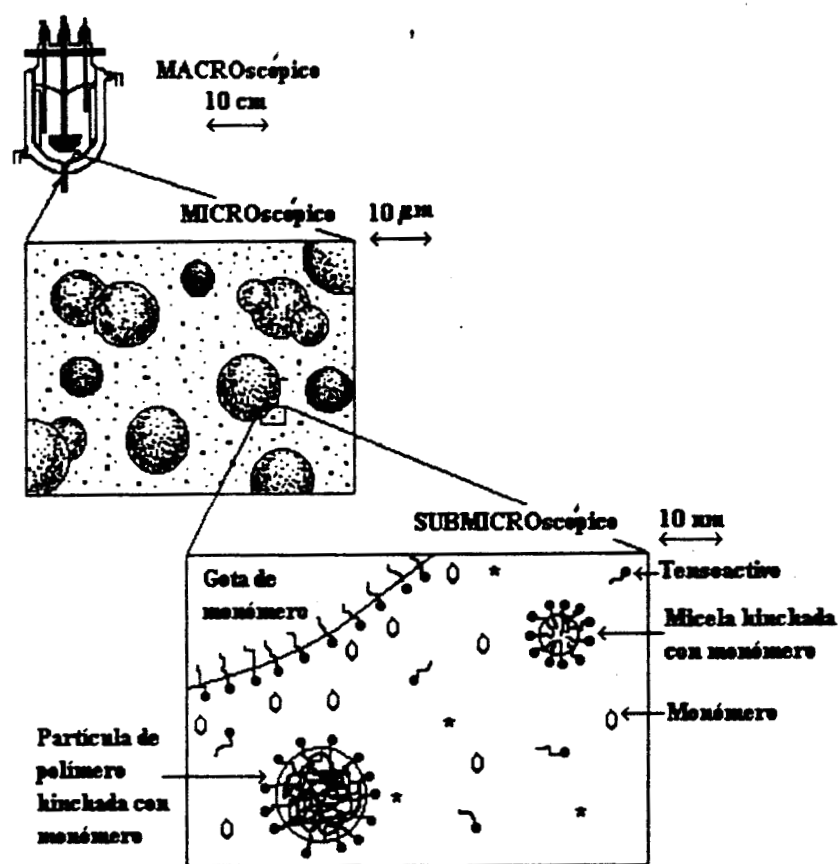


Figura 2.1. Descripciones usadas en los sistemas de polimerización en emulsión. (Sudol D.E., S.D. Daniels y M.S. El-Aasser, en "polymer Latexes", Sudol D.E., S.D. Daniels y M.S. El-Aasser editores, ACS. Symposium Series 492, 1992).

2.2. Modelo de la distribución de pesos moleculares.

A continuación se plantea la descripción cinética de un sistema "cero-uno" con el propósito de derivar un modelo matemático determinístico para la predicción de la distribución de pesos moleculares durante la etapa II de la polimerización en emulsión. Un sistema cero-uno es aquél en donde hay partículas con un solo radical o partículas sin ninguno. En el presente trabajo se realizan balances de población de longitudes de cadena tanto para los polímeros en crecimiento (polímeros activos) como para los polímeros formados (polímeros muertos), donde se consideran los procesos de captura, salida, terminación bimolecular de radicales libres, propagación de la reacción y transferencia de cadena; los supuestos contemplados son los siguientes:

- 1) La distribución de tamaños de partículas del látex es monodispersa.
- 2) No se presenta la formación de nuevos núcleos (partículas) durante la reacción.
- 3) La polimerización ocurre homogéneamente en el interior de las partículas.
- 4) Las partículas de látex no contienen radical libre o sólo contienen a uno (sistema cero-uno).
- 5) La influencia de los radicales libres generados dentro de las partículas debido a la temperatura, sobre la rapidez de reacción es despreciable (polimerización "thermal background").
- 6) La única especie capaz de salir de las partículas es el radical libre monomérico.

La consideración del látex con tamaño de partícula similar (monodisperso) implica que el área superficial por partícula es la misma, dando como resultado que las tasas de captura, desorción y terminación bimolecular no dependan del radio de las partículas; es decir que ρ , κ y c son constantes. Impedir la nucleación elimina la posibilidad de que en el sistema se genere una distribución de tamaños de partículas, lo cual significa que no se permite que ρ , κ y c dependan del radio de la partícula.

Por otra parte, es razonable que la polimerización ocurra homogéneamente en el interior de las partículas de látex cuando el monómero y el polímero son miscibles, la viscosidad en el interior no cambie apreciablemente con la conversión y cuando el tamaño de partícula sea pequeño (menor a los 100 nm de radio); los trabajos de Mills y col.^(1, 2, 3) y Chen y Lee⁽⁴⁾ así lo sugieren. En este caso, la constante de propagación de la reacción k_p debe ser equivalente a la correspondiente de los sistemas en masa.

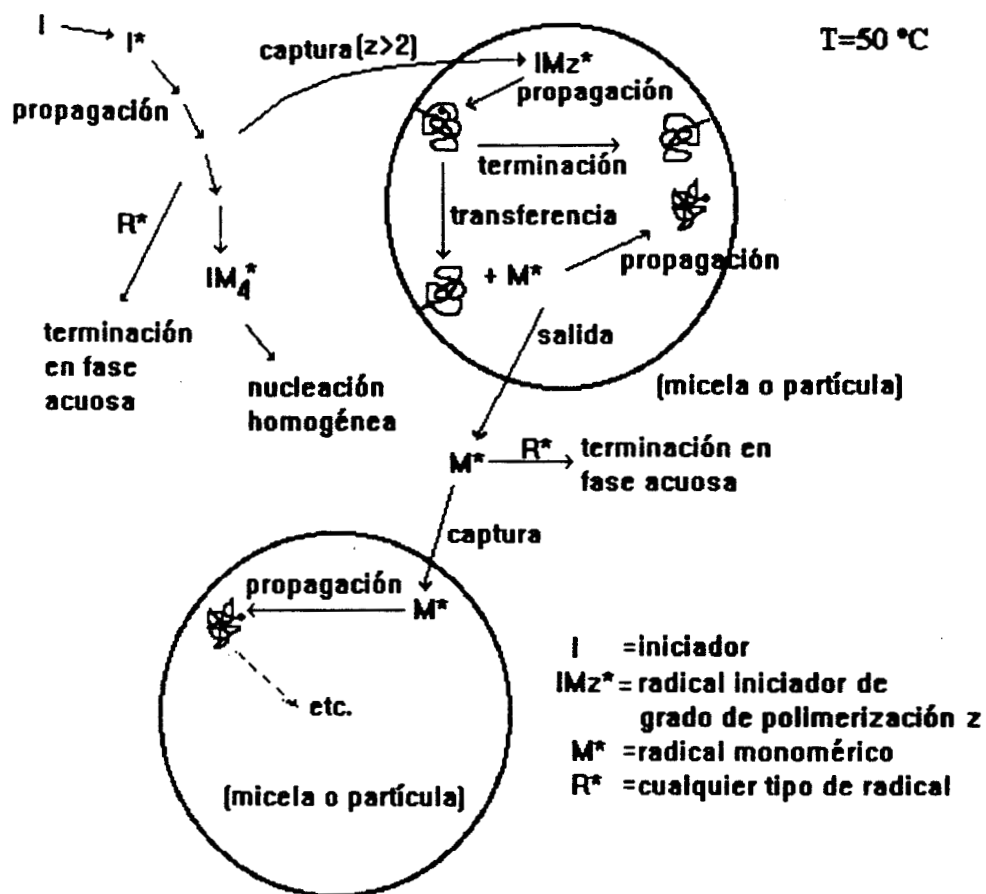


Figura 2.2. Procesos cinéticos que ocurren durante la polimerización en emulsión.

Además, en cuanto a los sistemas cero-uno, bajo las condiciones de reacción anteriores, el ingreso de algún radical libre a una partícula que previamente contiene uno, redundará en que la partícula quede sin radicales, porque la terminación bimolecular ocurre inmediatamente; por tanto, es muy poco probable que puedan coexistir dos o más radicales libres dentro de una misma partícula de látex, condicionando a que valor de \bar{n} sea menor a 0.5. Adicionalmente, las condiciones para que efectivamente pueda verificarse una terminación inmediata son: i) que la tasa de terminación entre dos radicales libres, siendo uno de ellos monomérico, sea mucho mayor que la tasa de desorción del radical libre o que la tasa de propagación de la reacción; es decir que $c \gg \rho, k_p C_M$; ii) que la tasa de transferencia de cadena sea mayor que la tasa de captura de radicales libres, es decir que $k_{tr} C_M \gg \rho$. La primera condición establece que si uno de los dos radicales en el interior de la partícula es monomérico, entonces la terminación bimolecular es inmediata. Si ninguno de los dos radicales es monomérico, la segunda condición expresa que alguno de ellos transferirá la actividad hacia un monómero, formando un radical monomérico antes de que ingrese un tercer radical a la partícula.

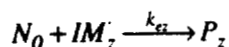
2.2.1. Esquema de reacción. Ecuaciones de cambio.

Con base en las suposiciones anteriores, ahora se considera a un esquema de reacción de polimerización que ocurre mediante los mecanismos siguientes. La figura 2.2 representa cualitativamente a dichos mecanismos:

i) Iniciación

Se consideran tres formas posibles de iniciación

a) Por captura de un radical libre generado por iniciador químico: el iniciador químico es soluble en la fase acuosa e insoluble en la orgánica; genera dos especies idénticas de radicales mediante su ruptura homolítica. Para que el radical libre recién formado pueda ingresar a la partícula, éste debe iniciar el crecimiento de su cadena hasta un grado de polimerización crítico⁽⁵⁾ z , mediante la reacción con monómero disuelto en el agua, de tal forma que el radical es ahora un radical oligomérico insoluble en la fase acuosa y muy soluble en la orgánica, como consecuencia, el proceso de captura es irreversible y muy rápido. El número crítico z está en 3 o 4. Las concentraciones de radicales primarios y oligoméricos en la fase acuosa permanecen constantes en el tiempo. El mecanismo posible⁽⁶⁾ es el siguiente



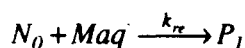
y su ecuación cinética

$$\frac{dP_z}{dt} = k_{ez} [IM_z] N_0 = \rho_I N_0$$

donde N_0 es la concentración de partículas sin radicalés, $[IM_z]$ es la concentración, en la fase acuosa, de los radicales libres generados por iniciador químico con grado de polimerización z , P_z es la concentración de polímero activo con grado de polimerización z , k_{ez} es la constante de la rapidez de reacción basada en la unidad de volumen de reactor, ρ_I es el coeficiente del proceso de primer orden para la captura de radicales generados por iniciador químico. En este sistema heterogéneo, la tasa de generación de radicales con z unidades de monómero en el seno del fluido, es igual a la tasa de captura de los mismos por las partículas; es decir

$$k_{ez} [IM_z] = \rho_I$$

b) Recaptura de un radical libre monomérico; este tipo de radicales se generan en el interior de las partículas mediante el proceso de transferencia de cadena hacia un monómero. Es una especie netamente hidrofóbica. Cuando se encuentran en la fase orgánica, propagan la reacción o se desorben de las partículas hacia la fase acuosa; cuando se encuentran en la fase acuosa, sufren la terminación bimolecular o la recaptura por las partículas de látex, antes que llevar a cabo la propagación de la reacción en esta fase⁽⁶⁾. El mecanismo es el siguiente:



y la ecuación cinética

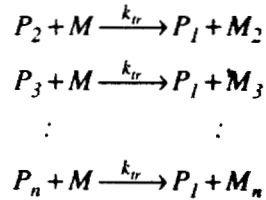
$$\frac{dP_1}{dt} = k_{re} [Maq] N_0 = \rho_{re} N_0$$

donde $[Maq]$ es la concentración en la fase acuosa de los radicales libres monoméricos, k_{re} es la constante de rapidez de reacción basada en la unidad de volumen de reactor, ρ_{re} es el coeficiente del proceso de primer orden para la captura de radicales monoméricos y, P_1 es la concentración de polímero activo con grado de polimerización uno. De tal forma que

$$k_{re} [Maq] = \rho_{re}$$

c) Por transferencia de la actividad de una cadena en crecimiento hacia un monómero: el radical libre monomérico no se desorbe de la partícula, sino que inicia el crecimiento de una

nueva cadena. Se considera que el radical libre monomérico es un polímero activo con grado de polimerización uno, el mecanismo es el siguiente



y la ecuación cinética correspondiente

$$\frac{dP_1}{dt} = k_{tr} C_M \sum_{n=2}^{\infty} P_n$$

donde M_n es la concentración de polímero muerto con grado de polimerización n , P_n es la concentración de polímero activo con grado de polimerización n , k_{tr} es la constante de transferencia de cadena. Entonces, la tasa total de iniciación es

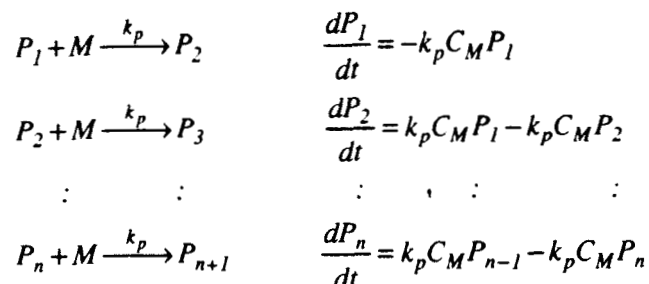
$$\frac{dP_1}{dt} = \rho_{re} N_0 + \rho_I N_0 + k_{tr} C_M \sum_{n=2}^{\infty} P_n = (\rho_{re} + \rho_I) N_0 + k_{tr} C_M \sum_{n=2}^{\infty} P_n$$

o también
$$\frac{dP_1}{dt} = \rho N_0 + k_{tr} C_M \sum_{n=2}^{\infty} P_n$$

en donde
$$\rho \equiv \rho_I + \rho_{re}$$

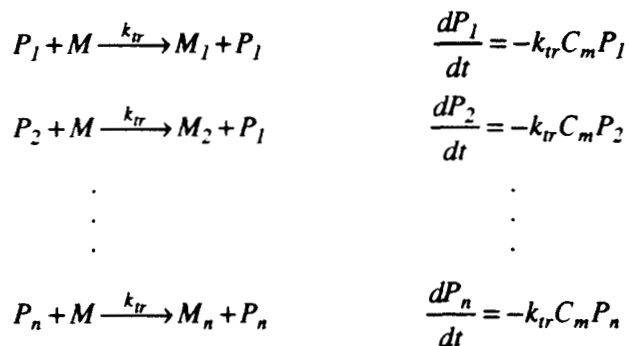
ii) Propagación de la reacción (en el interior de la partícula).

El crecimiento de la cadena del polímero es del tipo de reacción en cadena, en donde cada paso o unión del monómero a la cadena lineal es independiente del grado de polimerización. Las razones para sustentar la aseveración anterior son (a) la reactividad del radical depende de la unidad estructural inmediata a la que está unida y no del resto de la cadena polimérica, y (b) para el intervalo de conversión correspondiente a la etapa II, la movilidad del monómero no se restringe significativamente, puesto que los efectos viscosos todavía no son importantes. Es un proceso dominado por la constante química de propagación de la reacción. El mecanismo es el siguiente, junto con sus correspondientes ecuaciones cinéticas



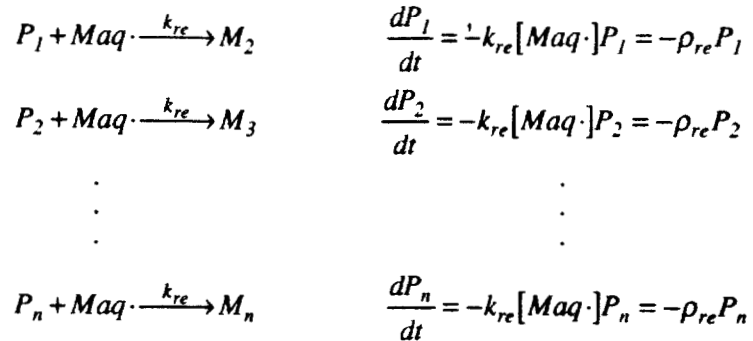
iii) terminación de la reacción.

a) Por transferencia de cadena: la transferencia de la actividad del radical libre hacia un monómero es un fenómeno que no depende del grado de polimerización ni de la conversión, por lo que el coeficiente de transferencia k_{tr} tiene un valor constante durante la reacción isotérmica.

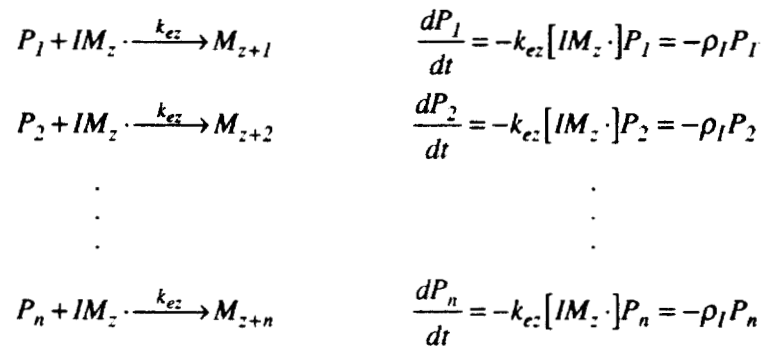


b) por terminación bimolecular: este fenómeno ocurre cuando dos radicales libres se encuentran y reaccionan químicamente entre sí. Generalmente es un proceso muy rápido, y para las condiciones consideradas en el presente trabajo, es un proceso instantáneo. Sin embargo, para que la terminación bimolecular pueda ocurrir en la polimerización en emulsión, primeramente debe entrar un radical libre a una partícula que previamente contiene a otro radical. El proceso de captura de radicales por las partículas es un proceso mucho más lento con respecto a la terminación bimolecular, y en este sentido es el paso lento, de tal forma que la rapidez del proceso de captura de radicales es igual a la tasa de terminación bimolecular, es decir $r_{cap} = r_t$, donde las expresiones de las rapidezces son $r_{cap} = \rho \sum_{n=1}^{\infty} P_n$ y $r_t = k_t P_1 \sum_{n=2}^{\infty} P_n$. k_t es la constante de terminación bimolecular.

b.1) por recaptura de un radical libre monomérico: con la entrada a la partícula de un radical libre inmediatamente ocurre la terminación bimolecular.



b.2) por captura de un radical libre generado por iniciador químico



Por consiguiente, la tasa de terminación por captura de radicales libres está dada por la combinación de los casos b.1 y b.2

$$\frac{dP_n}{dt} = -\rho_{re}P_n - \rho_I P_n = -(\rho_{re} + \rho_I)P_n = -\rho P_n$$

entonces, la tasa total para la terminación de la reacción es

$$\begin{array}{l}
 \frac{dP_1}{dt} = -k_{tr}C_M P_1 - \rho P_1 = -(\rho + k_{tr}C_M)P_1 \\
 \frac{dP_2}{dt} = -k_{tr}C_M P_2 - \rho P_2 = -(\rho + k_{tr}C_M)P_2 \\
 \vdots \\
 \frac{dP_n}{dt} = -k_{tr}C_M P_n - \rho P_n = -(\rho + k_{tr}C_M)P_n
 \end{array}$$

iv) salida de radicales libres monoméricos de las partículas: el proceso de transferencia de la actividad del radical libre hacia un monómero es el que origina a los radicales libres monoméricos. Estos son especies no iónicas que no presentan actividad superficial, por lo que su afinidad hacia la fase acuosa es relativamente baja. Sin embargo, siempre es posible que algunos radicales monoméricos puedan desorberse del seno de la fase orgánica y migrar hacia la acuosa. Adicionalmente, si el monómero en cuestión presenta una relativamente alta solubilidad en la fase acuosa, el proceso de desorción de radicales libres suele ser importante. Para radicales con dos o más unidades de monómero, esta posibilidad es prácticamente nula.

El proceso de pérdida de radicales libres es de pseudo primer orden con respecto a la concentración de partículas; el mecanismo es el siguiente



y su ecuación cinética

$$\frac{dP_1}{dt} = -\kappa P_1$$

Nuevamente P_1 es la concentración de polímero con grado de polimerización uno o radical libre monomérico y κ es el coeficiente para el proceso de pseudo primer orden de pérdida de radicales por las partículas.

De esta manera, las ecuaciones de cambio resultantes para las distintas especies involucrada son:

A consumo de monómero en las partículas de látex

Durante la etapa II, la concentración de monómero en el interior de las partículas depende débilmente de la conversión y, por lo tanto del tiempo. Hawkett y colaboradores⁽⁷⁾ propusieron la expresión empírica siguiente

$$C_M = C_M^0 (1 - \xi \chi) \quad (2.1)$$

donde ξ es una constante, χ es la conversión fraccional, C_M es la concentración de monómero en las partículas y C_M^0 es el valor obtenido a través de la extrapolación lineal de C_M a $\chi = 0$.

El valor obtenido para ξ a partir de las pendientes y ordenadas al origen de las gráficas de $\frac{d\chi}{dt}$ contra χ para diez concentraciones elevadas de iniciador químico es 0.63 ± 0.18 . Sin embargo, para valores de concentración relativamente bajas, la dependencia de C_M con la conversión es mucho menor. En el presente trabajo, el plan experimental contempla experimentos con poco iniciador químico (ver capítulo 3), de manera que C_M se puede suponer constante. Entonces, el balance de masa de monómero en las partículas da la ecuación de variación de la concentración de monómero en las partículas y está dada por

$$\frac{dC_M}{d\theta} = -P_1 - (1 + \gamma) \sum_{n=2}^{\infty} P_n + J' = 0 \quad (2.2)$$

con $\theta = k_p C_M \int_0^t dt'$, $\gamma = \frac{k_{tr}}{k_p}$ y $J' = \frac{J}{k_p C_M}$; donde C_M es la concentración de monómero en el interior de las partículas, J es el flux de monómero hacia las partículas, k_p es la constante química de propagación de la reacción, k_{tr} es la constante de transferencia de cadena, P_n es la concentración de polímero activo con grado de polimerización n y, t el tiempo.

B Variación de la concentración de las cadenas en crecimiento (polímero activo).

El balance de masa de polímeros activos en el interior de las partículas origina la ecuación de variación de la concentración de las cadenas en crecimiento de los polímeros, la cual está dada por

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{d\theta} &= B - (K + \varepsilon)P_1 + \gamma \sum_{i=1}^{\infty} P_n \\ \frac{dP_2}{d\theta} &= P_1 - KP_2 \\ &\vdots \\ \frac{dP_n}{d\theta} &= P_{n-1} - KP_n \end{aligned} \quad (B)$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} P_n}{d\theta} = B - \varepsilon P_1 - (K - \gamma - I) \sum_{n=1}^{\infty} P_n = B - \varepsilon P_1 - \mu \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (2.3)$$

con $K = \frac{\rho + k_{tr}C_M + k_pC_M}{k_pC_M}$, $\epsilon = \frac{\kappa}{k_pC_M}$, $\mu = K - \gamma - I = \frac{\rho}{k_pC_M}$, y $B = \frac{\rho N_0}{k_pC_M}$; donde N_0 es la concentración de los núcleos o semillas κ es el coeficiente del proceso de primer orden para la salida de radicales libres de las partículas y ρ es el coeficiente del proceso de primer orden para la captura de radicales libres.

C Variación de la concentración de polímeros muertos.

El balance de masa de los polímeros muertos en las partículas da la ecuación de variación de la concentración de las cadenas inactivas (polímero formado o muerto), la cual está dada por

$$\begin{aligned} \frac{dM_2}{d\theta} &= \mu P_1 + \gamma P_2 \\ \frac{dM_3}{d\theta} &= \mu P_2 + \gamma P_3 \\ &\vdots \\ \frac{dM_n}{d\theta} &= \mu P_{n-1} + \gamma P_n \end{aligned} \quad (C)$$

$$\frac{d \sum_{n=2}^{\infty} M_n}{d\theta} = (\mu + \gamma) \sum_{n=1}^{\infty} P_n - \gamma P_1 \quad (2.4)$$

donde M_n es la concentración de polímero muerto con grado de polimerización n .

La concentración es proporcional al número de moléculas; por tanto, los conjuntos de ecuaciones **B** y **C** son las tasas de variación de la población de polímeros activos y las tasas de producción de la población de polímeros muertos, respectivamente. La integración con respecto al tiempo de ambos conjuntos de ecuaciones permite la obtención de las distribuciones de población tanto de polímeros en crecimiento como de los polímeros muertos. Obviamente que la DPM está dada por la población de cadenas de polímeros muertos; sin embargo para conocer la solución del conjunto de ecuaciones **C** es necesario resolver previamente el conjunto de ecuaciones **B**.

2.3 Solución del modelo cinético.

En este trabajo se hace uso de la transformada $Z^{(8)}$ para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas **B**. Para cualquier tiempo, la concentración de polímero con grado de polimerización n puede ser escrita como una secuencia

$$P_1(\theta), P_2(\theta), \dots, P_n(\theta) \quad (2.5)$$

resulta útil asociar cada término anterior con el coeficiente de una serie de potencias del tipo

$$P(z, \theta) = P_1(\theta)z^{-1} + P_2(\theta)z^{-2} + \dots + P_n(\theta)z^{-n} + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\theta)z^{-n} \quad (2.6)$$

donde la variable z es una variable de transformación. La serie de potencias anterior tiene la forma de la transformada Z . Obteniendo la derivada con respecto al tiempo de la serie anterior

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} = \frac{dP_1}{d\theta} z^{-1} + \frac{dP_2}{d\theta} z^{-2} + \dots + \frac{dP_n}{d\theta} z^{-n} + \dots \quad (2.7)$$

y mediante la sustitución de las ecuaciones de cambio **B** (ver apéndice A, en donde se muestra el procedimiento para la obtención de la transformada Z del conjunto de ecuaciones (B), se llegan a

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} = \left(B(\theta) - (K + \varepsilon)P_1 + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} P_n \right) z^{-1} + (P_1 - KP_2)z^{-2} + \dots + (P_{n-1} - KP_n)z^{-n} + \dots \quad (2.8)$$

rearrreglando la expresión anterior

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} = \left(B(\theta) - \varepsilon P_1 + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} P_n \right) z^{-1} - (K - z^{-1}) \left[P_1 z^{-1} + P_2 z^{-2} + \dots + P_n z^{-n} + \dots \right] \quad (2.59)$$

el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas **B**, ahora se transforma en la ecuación diferencial parcial (EDP) siguiente

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} + (K - z^{-1})P(z, \theta) = B(\theta)z^{-1} + \gamma P_1(\theta)z^{-1} - \varepsilon P_1(\theta)z^{-1} \quad (2.10)$$

En principio, una solución numérica puede ser encontrada para la ecuación (2.10); sin embargo, en el presente trabajo se prefiere una solución analítica que permitirá conocer la forma funcional de la DPM como una consecuencia de los procesos de captura de radicales, salida de radicales de las partículas, propagación, transferencia y terminación bimolecular, con lo cual se

podría conseguir el entendimiento de la influencia de los procesos mencionados anteriormente. Para tal propósito, se consideran las siguientes situaciones límites.

2.3.1 CASO CINETICO I Todos los radicales libres generados por transferencia de cadena se desorben de las partículas, lo cual implica que no hay crecimiento de nuevas cadenas de polímero como consecuencia del mecanismo de transferencia de cadena; es decir que en este caso $k_{ex} \gg k_p$. Esta situación corresponde al caso cinético 1 de Smith y Ewart. El proceso de salida de los radicales libres de las partículas es muy rápido, de tal manera que una vez que se forma el radical libre monomérico, éste se desorbe inmediatamente y no ocurren la propagación como tampoco la terminación bimolecular. La rapidez a la cual se forman los radicales libres monoméricos, es decir la tasa de transferencia, es igual a la rapidez del proceso de salida de los radicales $r_{tr} = r_{ex}$, o sea que el paso lento es la formación de radicales libres monoméricos. De esta forma se tiene que $r_{tr} = k_{tr} \sum_{n=1}^{\infty} P_n$ y $r_{ex} = \kappa P_1$. Entonces $k_{tr} \sum_{n=1}^{\infty} P_n = \kappa P_1$. Dividiendo ambos miembros de la ecuación entre $k_p C_M$ se obtiene $\gamma \sum_{n=1}^{\infty} P_n = \varepsilon P_1$, y la ecuación (2.10) se reduce a

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} + (K - z^{-1})P(z, \theta) = B(\theta)z^{-1} \quad \text{con la condición inicial } P(z, \theta) = 0 \quad \text{a } \theta = 0 \quad (2.11)$$

Nótese que $B(\theta)$ está dado por la solución a las ecuaciones del balance de población de radicales libres en las partículas para el caso 1 de Smith y Ewart, hecha por Gilbert y Napper y discutida en el capítulo uno. Con la finalidad de obtener una expresión más sencilla, se considera que B no depende de θ , es decir que se considerará el valor de B para el régimen permanente, donde el número de partículas sin radical libre permanece constante. Entonces, la ecuación a resolver es

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} + (K - z^{-1})P(z, \theta) = Bz^{-1} \quad \text{con la condición inicial } P(z, \theta) = 0 \quad \text{a } \theta = 0 \quad (2.12)$$

La solución se encuentra por el método del factor integrante⁽⁹⁾

$$P(z, \theta) = B \left(\frac{z^{-1}}{K - z^{-1}} \right) \left[1 - e^{-(K - z^{-1})\theta} \right] \quad (2.13)$$

Ahora se encontrará la transformada inversa. Se define la variable auxiliar $\alpha = \frac{z^{-1}}{K}$ y se reescribe a la ecuación (2.13)

$$P(\alpha, \theta) = B \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \left[1 - e^{-K(1-\alpha)\theta} \right] = B\alpha \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \left[1 - e^{-K\theta} e^{K\theta\alpha} \right] \quad (2.14)$$

la expresión anterior se desarrolla en series de potencias de α , puesto que $|\alpha| \leq 1$

$$P(\alpha, \theta) = B \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^{n+1} - B e^{-K\theta} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{m=0}^n \frac{(K\theta)^m}{m!} \right) \alpha^{n+1} \quad (2.15)$$

que en función de z queda

$$P(z, \theta) = B \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^{n+1} - B e^{-K\theta} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^n \frac{(K\theta)^m}{m!} \right] \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^{n+1} \quad (2.16)$$

mediante la comparación término a término entre la serie (2.16) y la definición de la transformada Z (ecuación 2.6) se concluye que el número de cadenas de polímero activo con grado de polimerización n está dado por

$$P_n(\theta) = \frac{B}{K^n} \left[1 - e^{-K\theta} \left(\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right) \right] \quad (2.17)$$

y la distribución acumulada de las cadenas de polímero en crecimiento por

$$\hat{P}(\theta) = P(1, \theta) = B \left(\frac{1}{K-1} \right) \left[1 - e^{-(K-1)\theta} \right] \quad (2.18)$$

El número promedio de radicales libres por partícula es el total de las cadenas de polímero activo entre el total de las semillas, es decir

$$\bar{n} = \frac{P(1, \theta)}{N_C} = \frac{\left(\frac{B}{K-1} \right) \left[1 - e^{-(K-1)\theta} \right]}{N_C} = \frac{\left(\frac{\rho N_0}{\rho + k_{tr} C_M} \right) \left[1 - e^{-(\rho + k_{tr} C_M)t} \right]}{N_C} \quad (2.19)$$

de acuerdo con la ecuación (1.22) N_0 está dado por

$$N_0 = N_C \left[1 - \left(\frac{\rho}{\kappa} \right)^{1/2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\rho}{\kappa} \right) \right] \quad (1.22)$$

de manera que la ecuación (2.19), en términos de las variables originales y de los coeficientes cinéticos se escribe como

$$\bar{n} = \left(\frac{\rho}{\rho + k_{tr} C_M} \right) \left[1 - \left(\frac{\rho}{\kappa} \right)^{1/2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\rho}{\kappa} \right) \right] \left[1 - e^{-(\rho + k_{tr} C_M)t} \right] \quad (2.20)$$

Ahora, mediante la ecuación (1.6) se estima la conversión fraccional, obteniéndose

$$\chi = \left[\frac{k_p C_M N_C}{[M]_0 N_A} \right] \left(\frac{\rho}{\rho + k_{tr} C_M} \right) \left[1 - \left(\frac{\rho}{\kappa} \right)^{1/2} + \frac{1}{4} \left(\frac{\rho}{\kappa} \right) \right] \left[(\rho + k_{tr} C_M)t + e^{-(\rho + k_{tr} C_M)t} - 1 \right] \quad (2.21)$$

Por consiguiente, ahora ya se puede resolver el conjunto de las ecuaciones C . Nuevamente se hace uso de la transformada Z : $M(z, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} M_n z^{-n}$. De manera que el sistema de ecuaciones anterior se reescribe como

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} M_n z^{-n}}{d\theta} = (\mu + \gamma) \sum_{n=1}^{\infty} P_n z^{-n} - \gamma P_1 z^{-1} \quad \text{con} \quad M_1 = 0 \quad (2.22)$$

La forma de obtener a dicha transformada se muestra en el apéndice A. De modo que

$$\frac{\partial M(z, \theta)}{\partial \theta} = (\mu + \gamma) P(z, \theta) - \gamma P_1 z^{-1} \quad M_1 = 0 \quad (2.23)$$

en donde se sustituyen las ecuaciones (2.3) y (2.17) con $n = 1$

$$\frac{\partial M(z, \theta)}{\partial \theta} = (\mu + \gamma) B \left(\frac{z^{-1}}{K - z^{-1}} \right) \left[1 - e^{-(K - z^{-1})\theta} \right] - \frac{B\gamma}{K} (1 - e^{-K\theta}) z^{-1} \quad (2.24)$$

se separan variables y se integra con la condición inicial $M(z, \theta) = 0$ a $\theta = 0$

$$M(z, \theta) = \left[(\mu + \gamma) B \left(\frac{z^{-1}}{K - z^{-1}} \right) - \frac{B\gamma}{K} z^{-1} \right] \theta + (\mu + \gamma) B \left(\frac{z^{-1}}{(K - z^{-1})^2} \right) \left[e^{-(K - z^{-1})\theta} - 1 \right] - \frac{B\gamma}{K^2} z^{-1} [e^{-K\theta} - 1] \quad (2.25)$$

Se regresa a la variable auxiliar α para facilitar el desarrollo en serie de potencias

$$M(\alpha, \theta) = \left[(\mu + \gamma) B \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) - B\gamma\alpha \right] \theta + (\mu + \gamma) \left(\frac{B}{K} \right) \left[\frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \right] \left[e^{-K\theta} e^{K\theta\alpha} - 1 \right] - \frac{B\gamma}{K} \alpha [e^{-K\theta} - 1] \quad (2.26)$$

la cual queda expresada por

$$M(\alpha, \theta) = (\mu + \gamma)B\theta \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^{n+1} - B\gamma\theta\alpha - (\mu + \gamma) \left(\frac{B}{K}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n +$$

$$(\mu + \gamma)BK e^{-K\theta} \sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(K\theta\alpha)^n}{n!} - \frac{B\gamma}{K} [e^{-K\theta} - 1] \alpha \quad (2.27)$$

a través de la agrupación de términos semejantes se puede reescribir a (2.27) de la siguiente manera

$$M(\alpha, \theta) = A \sum_{n=2}^{\infty} \left(\theta - \frac{n}{K}\right) \alpha^n + AK e^{-K\theta} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \left(\frac{n-m}{m!}\right) (K\theta)^m \right] \alpha^n +$$

$$(K\theta + e^{-K\theta} - 1)(A - B\gamma) \frac{\alpha}{K} \quad (2.28)$$

donde $A = (\mu + \gamma)B$. La expresión anterior en función de z queda como

$$M(z, \theta) = A \sum_{n=2}^{\infty} \left(\theta - \frac{n}{K}\right) \left(\frac{z^{-1}}{K}\right)^n + AK e^{-K\theta} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \left(\frac{n-m}{m!}\right) (K\theta)^m \right] \left(\frac{z^{-1}}{K}\right)^n$$

$$+ (K\theta + e^{-K\theta} - 1)(A - B\gamma) \frac{z^{-1}}{K^2} \quad (2.29)$$

Nuevamente, a través de la comparación término a término entre la serie (2.29) y la definición de transformada Z (ecuación 2.6), se verifica que la concentración de polímero con grado de polimerización n está dada por

$$M_n(\theta) = \frac{A}{K^n} \left\{ \left(\theta - \frac{n}{K}\right) + K e^{-K\theta} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \left(\frac{n-m}{m!}\right) (K\theta)^m \right] \right\}$$

Sin embargo, debido a la condición $M_1(\theta) = 0$ se tiene que

$$M_1(\theta) = (K\theta + e^{-K\theta} - 1)(A - B\gamma) \frac{z^{-1}}{K^2} = 0$$

y la expresión de la transformada inversa se reescribe como

$$M(z, \theta) = A \sum_{n=2}^{\infty} \left(\theta - \frac{n}{K}\right) \left(\frac{z^{-1}}{K}\right)^n + AK e^{-K\theta} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \left(\frac{n-m}{m!}\right) (K\theta)^m \right] \left(\frac{z^{-1}}{K}\right)^n \quad (2.30)$$

o en una manera equivalente (ver apéndice D)

$$M(z, \theta) = \frac{Az^{-2} [\theta(K - z^{-1}) - K(2K - z^{-1})] + AK^2 z^{-1} e^{-(K-z^{-1})\theta} - Az^{-1} (K - z^{-1})^2 e^{-K\theta}}{(K - z^{-1})^2} \quad (2.31)$$

Nótese que la ecuación (2.31) es, en el sentido estadístico, una función generadora de momentos; por tanto, los valores promedios o momentos de la distribución se pueden obtener a partir de la función generadora (ver apéndice E). Así, el momento cero de la distribución, el cual representa la distribución acumulada de las cadenas de polímero muerto, es

$$M^{(0)}(\theta) = M(1, \theta) = \frac{\frac{A}{K} [\theta(K-1) - K(2K-1)] + AK^2 e^{-(K-1)\theta} - A(K-1)^2 e^{-K\theta}}{(K-1)^2} \quad (2.32)$$

y la distribución diferencial normalizada de la longitud de cadena (DLC) está dada por

$$\overline{M}_n(\theta) = \frac{M_n(\theta)}{M^{(0)}(\theta)} = \frac{(K-1)^2 \left\{ \left(\theta - \frac{n}{K} \right) \frac{A}{K^n} + \frac{AKe^{-K\theta}}{K^n} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \left(\frac{n-m}{m!} \right) (K\theta)^m \right] \right\}}{\frac{A}{K} [\theta(K-1) - K(2K-1)] + AK^2 e^{-(K-1)\theta} - A(K-1)^2 e^{-K\theta}} \quad (2.33)$$

La distribución de longitudes de cadena (DLC) está relacionada de manera directamente proporcional con la distribución de pesos moleculares (DPM) a través de la masa molecular del monómero, M_0 . También se puede obtener la evolución en el tiempo de los pesos moleculares promedios a partir de la función generadora de momentos (ecuación 2.31), puesto que el primer momento de la distribución $M^{(1)}$ está relacionado con el peso molecular promedio en número $M_N = \frac{M^{(1)}}{M^{(0)}}$ y el segundo momento $M^{(2)}$ con el peso molecular promedio en peso $M_W = \frac{M^{(2)}}{M^{(1)}}$. Los momentos de la distribución se obtienen mediante la diferenciación de la función generadora (apéndice D); entonces, el primer y segundo momentos de la distribución están dados por

$$M^{(1)} = \frac{\frac{A}{K} \{ (K-1)(2K-1)\theta - K[1 - K(3-4K)] \} + AK^2 e^{-(K-1)\theta} \{ [K-1]\theta + K+1 \} - Ae^{-K\theta} (K-1)^3}{(K-1)^3} \quad (2.34)$$

$$M^{(2)} = \frac{\frac{A}{K} \{ \theta[4K^3 - 7K^2 + 4K - 1] - K[8K^3 - 5K^2 + 4K - 1] \} - Ae^{-K\theta} (K-1)^4}{(K-1)^4} + \frac{AK^2 e^{-(K-1)\theta} \{ \theta^2 (K-1)^2 - \theta(1 + K[2-3K]) + K(K+4) + 1 \}}{(K-1)^4} \quad (2.35)$$

por tanto, las expresiones para los pesos moleculares promedios en número y en masa, respectivamente, son

$$M_N = \frac{\frac{\theta}{K}(2K^2 - 3K + 1) - (4K^2 - 3K + 1) + K^2[(K-1)\theta + K + 1]e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^3 e^{-K\theta}}{(K-1)\left\{(K-1)\frac{\theta}{K} - (2K-1) + K^2 e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^2 e^{-K\theta}\right\}} \quad (2.36)$$

$$M_w = \frac{(4K^3 - 7K^2 + 4K - 1)\frac{\theta}{K} - (8K^3 - 5K^2 + 4K - 1) + K^2[\theta^2(K-1)^2 - \theta(1 + 2K - 3K^2) + K(K+4) + 1]e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^4 e^{-K\theta}}{(K-1)\left\{(2K^2 - 3K + 1)\frac{\theta}{K} - [1 - 3K + 4K^2] + K^2[(K-1)\theta + K + 1]e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^3 e^{-K\theta}\right\}} \quad (2.37)$$

Por otra parte, ahora se considera a la distribución diferencial normalizada de la longitud de cadena, ecuación (2.33); en ella, el término $\frac{AKe^{-K\theta}}{K^n} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \binom{n-m}{m!} (K\theta)^m \right]$ se puede ignorar porque rápidamente $e^{-K\theta} = 0$. Se obtienen el logaritmo, lo que resulta en

$$\ln[\bar{M}_n(\theta)] = -\ln[M^{(0)}(\theta)] + 2\ln[K-1] + \ln\left[A\left(\theta - \frac{n}{K}\right)\right] - n\ln K \quad (2.38)$$

Una gráfica de $\ln[\bar{M}_n(\theta)]$ contra n , resultaría ser lineal para tiempos grandes (altos pesos moleculares), puesto que en estas circunstancias, n es poco significativo en el término $\ln\left[A\left(\theta - \frac{n}{K}\right)\right]$, de donde la pendiente está dada por

$$-\ln K = -\ln\left[1 + \frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M}\right] \quad (2.39)$$

la cual, en desarrollo en serie es igual a

$$\ln\left[1 + \frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M}\right] = \frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} - \frac{\left(\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M}\right)^2}{2} + \frac{\left(\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M}\right)^3}{3} - \frac{\left(\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M}\right)^4}{4} + \dots \quad (2.40)$$

se ignoran los términos cuadrático y superiores, puesto que $\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \ll 1$

Entonces

$$\text{pendiente} = - \frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \quad (2.41)$$

Este resultado es congruente con el obtenido por Clay y Gilbert ⁽¹⁰⁾ para un sistema cero - uno, el cual ha sido discutido en el capítulo uno, ecuación (1.42). Dichos autores usaron la aproximación a variable continua para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales y en diferencias que corresponden a las poblaciones de partículas que contienen cadenas de polímero con grado de polimerización n , y usaron la hipótesis del estado estacionario para la solución del balance de población de polímeros activos.

En el caso cinético I los valores de ρ son pequeños, es decir que la tasa de captura de radicales libres es relativamente pobre. A 50 °C, para el estireno, el valor de ρ es del orden de 10^{-4} s^{-1} ; así lo demuestran los trabajos de Hawket y colaboradores,⁽⁷⁾ Lansdowe y colaboradores⁽¹²⁾ y la evaluación que del mismo se hace en el capítulo 4. En cambio, los valores reportados por Tobolsky y Offenbach⁽¹²⁾ de $k_{tr}C_M$ son del orden de 10^{-2} s^{-1} . Por consiguiente, la distribución de pesos moleculares está determinada por la relación $\frac{k_{tr}}{k_p}$, puesto que los valores de ρ frente a los de $k_{tr}C_M$ no son significativos. Además, sugiere que el proceso de transferencia de cadena es el único mecanismo que cesa el crecimiento de la cadena de polímero.

En general, para el caso cinético I es realmente difícil que ρ pueda tener valores del mismo orden de magnitud que $k_{tr}C_M$. En este sentido es una reacción controlada por un proceso puramente químico, de manera que un aumento en el valor de k_{tr} ocasionará la disminución en los pesos moleculares conseguidos, aunque la forma de la distribución se mantendrá y por supuesto que la polidispersidad también lo hará alrededor de 2.

La consideración de un agente de transferencia de cadena modifica la expresión anterior (2.41), de forma que la pendiente de la gráfica de $\ln[\bar{M}_n(\theta)]$ contra n está dada por

$$\text{pendiente} = - \frac{\rho + k_{tr}C_M + k_{trA}[A]}{k_p C_M}$$

donde k_{trA} es la constante de transferencia al agente y $[A]$ es la concentración del agente de transferencia en la partícula.

La ecuación (2.33) representa a la fracción mol de polímero que tiene grado de polimerización n , en función del tiempo y tiene como parámetros a los coeficientes ρ , $k_{tr}C_M$, $k_p C_M$. A partir de ella se obtiene la distribución diferencial normalizada de la longitud de cadena

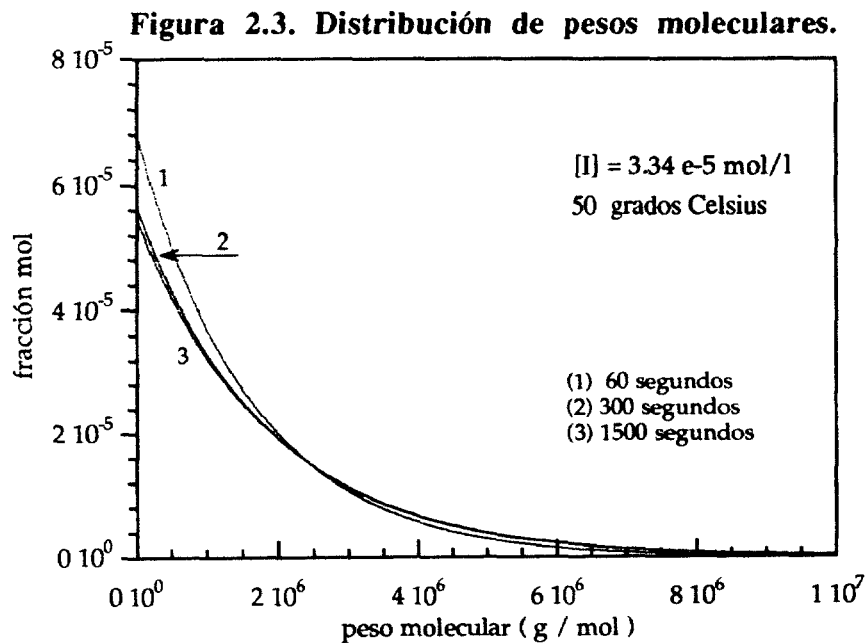
en función del tiempo y del grado de polimerización o peso molecular, dado que la relación entre el grado de polimerización y el peso molecular del polímero es directamente proporcional, siendo el peso molecular del monómero M_0 la constante de proporcionalidad: $M_n = M_0 n$.

Finalmente, también se pueden obtener las distribuciones en masa de los pesos moleculares de acuerdo con

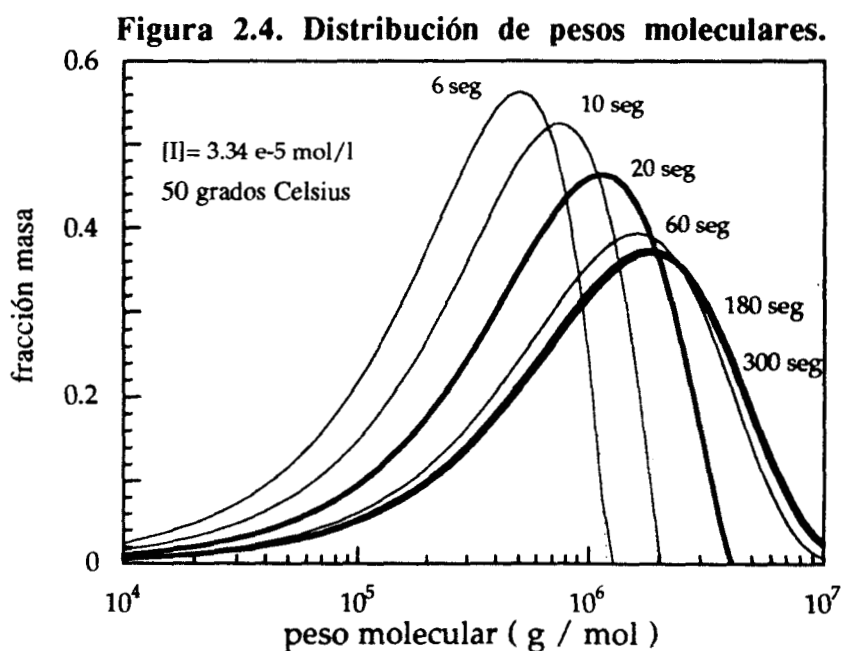
$$\bar{W}_n(\theta) = \bar{M}_n(\theta)n \quad (2.42)$$

donde $\bar{W}_n(\theta)$ representa a la fracción masa de polímero con grado de polimerización n en función del tiempo.

La figura 2.3 muestra el comportamiento de la distribución normalizada de longitudes de cadena o fracción mol en función del peso molecular para varios tiempos, la cual se obtuvo mediante la ecuación (2.33). En ella se puede ver que para tiempos mayores a 180 seg la distribución no cambia significativamente.



La figura 2.4 presenta el comportamiento de la distribución normalizada de pesos moleculares o fracción masa en función del peso molecular para varios tiempos. Esta gráfica se obtuvo a través de la ecuación (2.42). En ella se aprecia mejor que rápidamente se establece la forma de la distribución, es decir que para tiempos mayores de 180 segundos la forma de la distribución prácticamente no cambia.



La figura 2.5 muestra en escala semilogarítmica a los datos contenidos en la figura 2.3; como era de esperarse, de acuerdo con la ecuación (2.38), para tiempos grandes (mayores a 300 segundos) la relación del logaritmo de la fracción mol contra el grado de polimerización o peso molecular es lineal, la pendiente no cambia y está dada por la ecuación (2.41).

La figura 2.6 muestra la evolución en el tiempo de los pesos moleculares promedios; en ella se aprecia que el peso molecular promedio se establece desde los primeros momentos de la reacción y que a medida que ésta transcurre, ya no presenta sensibilidad.

La figura 2.7 muestra el índice de polidispersidad, en donde se puede apreciar el comportamiento esperado, puesto que el valor tiende a 2.

Figura 2.5. Distribución de pesos moleculares.

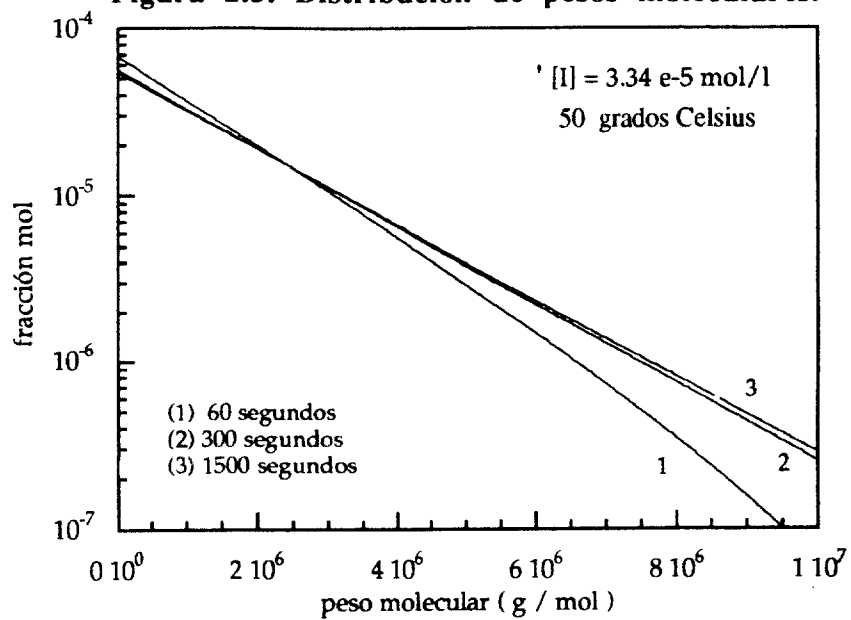


Figura 2. 6. Pesos moleculares promedios.

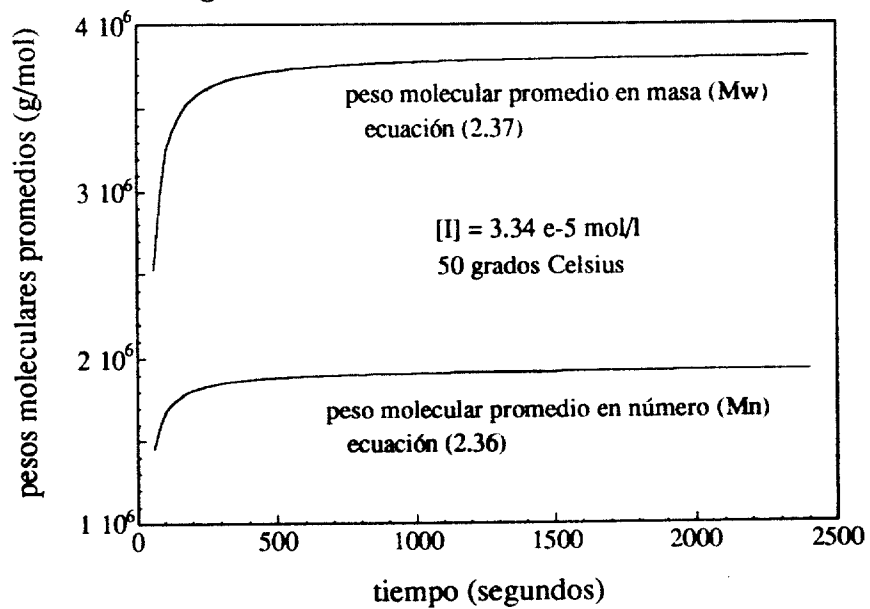
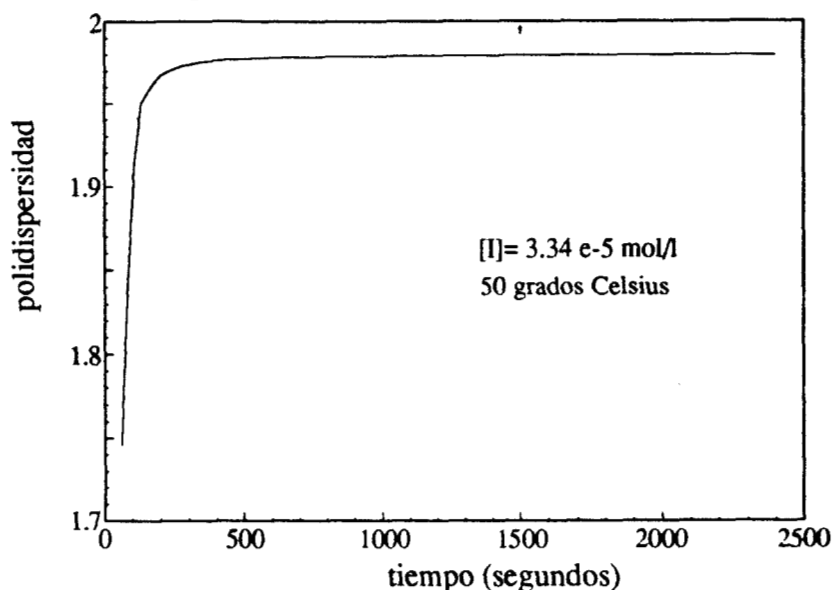


Figura 2. 7. Índice de polidispersidad.



2.3. 2 CASO CINETICO II No hay salida de radicales libres de las partículas y todos los radicales libres generados por transferencia de cadena inician el crecimiento de nuevas cadenas de polímero. En este caso $\epsilon = 0$; esta situación corresponde al caso cinético 2 de Smith y Ewart. El paso lento es el proceso de salida de radicales libres de las partículas. Por lo tanto, la ecuación (2.10) se reduce a

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} + (K - z^{-1})P(z, \theta) = [B(\theta) + \gamma P(1, \theta)]z^{-1} \quad (2.43)$$

con la condición inicial $P(z, \theta) = 0$ a $\theta = 0$

La expresión para $B(\theta)$ está dada por la solución a las ecuaciones del balance de población de radicales libres en las partículas para el caso 2 de Smith y Ewart, elaborada por Hawke y colaboradores⁽⁷⁾, discutida previamente en el capítulo uno. Sin embargo, primeramente se obtendrá una expresión relativamente sencilla para $P(z, \theta)$ mediante la consideración que B no depende de θ ; es decir que se considerará su valor durante el régimen permanente. En este caso se tiene que

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} + (K - z^{-1})P(z, \theta) = [B + \gamma P(l, \theta)]z^{-l} \quad (2.44)$$

Para poder conocer la dependencia de $P(l, \theta)$ con θ , se recurre al conjunto de ecuaciones **B**, al cual se reescribe de la siguiente forma,

$$\frac{d \sum_{n=l}^{\infty} P_n(\theta)}{d\theta} = B - [K - \gamma - l] \sum_{n=l}^{\infty} P_n(\theta)$$

la que también se puede expresar como

$$\frac{dP(l, \theta)}{d\theta} + \mu P(l, \theta) = B \quad (2.45)$$

donde $\sum_{n=l}^{\infty} P_n(\theta) = P(l, \theta)$ y $\mu = [K - \gamma - l] = \frac{\rho}{k_p C_M}$

Dicha ecuación se resuelve por el método del factor integrante⁽⁹⁾, con la condición inicial $P(l, 0) = 0$, con lo cual se tiene

$$P(l, \theta) = \frac{B}{\mu} (1 - e^{-\mu\theta}) \quad (2.46)$$

Entonces, se hace la sustitución de la expresión anterior en la ecuación (2.44), obteniéndose

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} + [K - z^{-1}]P(z, \theta) = B \left[1 + \frac{\gamma}{\mu} (1 - e^{-\mu\theta}) \right] z^{-l} \quad (2.47)$$

Nuevamente, la ecuación anterior se resuelve por el método del factor integrante, llegando a

$$P(z, \theta) = \left(\frac{Bz^{-l}}{K - z^{-1}} \right) \left(1 + \frac{\gamma}{\mu} \right) \left[1 - e^{-(K - z^{-1})\theta} \right] - \left(\frac{Bz^{-l}}{K - \mu - z^{-1}} \right) \left(\frac{\gamma}{\mu} \right) e^{-\mu\theta} \left[1 - e^{-(K - \mu - z^{-1})\theta} \right] \quad (2.48)$$

la distribución acumulada de las cadenas de los polímeros en crecimiento está dada por el momento cero, es decir

$$\hat{P}(\theta) = P(l, \theta) = \left(\frac{B}{K - l} \right) \left(1 + \frac{\gamma}{\mu} \right) \left[1 - e^{-(K - l)\theta} \right] - \left(\frac{B}{K - \mu - l} \right) \left(\frac{\gamma}{\mu} \right) e^{-\mu\theta} \left[1 - e^{-(K - \mu - l)\theta} \right] \quad (2.49)$$

que en función de las variables originales y los coeficientes cinéticos es

$$\hat{P}(\theta) = N_0 [1 - e^{-\rho t}] \quad (2.50)$$

por lo tanto, el número promedio de radicales libres por partícula es

$$\bar{n} = \frac{P(I, \theta)}{N_C} = \frac{N_0 [1 - e^{-\rho t}]}{N_C} = \frac{I}{2} \left[1 - \frac{\rho}{2c} + \frac{\rho^2}{4c^2} \right] [1 - e^{-\rho t}] \quad (2.51)$$

donde, conforme la ecuación (1.30), N_0 está dado por

$$N_0 = \frac{I}{2} N_C [1 - \beta + \beta^2] \quad (1.30) \quad \text{donde} \quad \beta = \frac{\rho}{2c}$$

La conversión fraccional, de acuerdo con la ecuación (1.6), está dada por

$$\chi = \left[\frac{k_p C_M N_C}{[M]_0 N_A} \right] \left(\frac{I}{2\rho} \right) \left[1 - \frac{\rho}{2c} + \frac{\rho^2}{4c^2} \right] [e^{-\rho t} + \rho t - 1] \quad (2.52)$$

Ahora se encontrará la expresión para la concentración de polímero activo con grado de polimerización n . Para ello se ha de encontrar a la transformada inversa de $P(z, \theta)$. La ecuación (2.48) se reescribe de la siguiente forma

$$P(\alpha, \eta, \theta) = N_0(\mu + \gamma) \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) - N_0(\mu + \gamma) e^{-K\theta} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) e^{-K\theta\alpha} - N_0 \gamma e^{-\mu\theta} \left(\frac{\eta}{1 - \eta} \right) + N_0 \gamma e^{-K\theta} \left(\frac{\eta}{1 - \eta} \right) e^{-(K-\mu)\theta\eta} \quad (2.53)$$

donde $\alpha = \frac{z^{-1}}{K}$, $\eta = \frac{z^{-1}}{K - \mu}$, y $B = \mu N_0$. Entonces se desarrolla en series de potencias de α y η .

$$P(\alpha, \eta, \theta) = N_0(\mu + \gamma) \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n - N_0 \gamma e^{-\mu\theta} \sum_{n=1}^{\infty} \eta^n - N_0(\mu + \gamma) e^{-K\theta} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(K\theta\alpha)^n}{n!} + N_0 \gamma e^{-K\theta} \sum_{n=1}^{\infty} \eta^n \sum_{n=0}^{\infty} \frac{([K - \mu]\theta\eta)^n}{n!}$$

mediante arreglo algebraico

$$P(\alpha, \eta, \theta) = N_0(\mu + \gamma) \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - e^{-K\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right] \alpha^n - N_0 \gamma e^{-\mu\theta} \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - e^{-(K-\mu)\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{([K-\mu]\theta)^m}{m!} \right] \eta^n \quad (2.54)$$

que en función de z^{-1} queda

$$P(z, \theta) = N_0(\mu + \gamma) \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - e^{-K\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right] \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^n - N_0 \gamma e^{-\mu\theta} \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - e^{-(K-\mu)\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{([K-\mu]\theta)^m}{m!} \right] \left(\frac{z^{-1}}{K-\mu} \right)^n \quad (2.55)$$

Nuevamente se establece, mediante la comparación entre la ecuación (2.55) y la definición de transformada Z, que la concentración de polímero activo con grado de polimerización n está expresada por

$$P_n(\theta) = N_0(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right] \left(\frac{1}{K} \right)^n - N_0 \gamma e^{-\mu\theta} \left[1 - e^{-(K-\mu)\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{([K-\mu]\theta)^m}{m!} \right] \left(\frac{1}{K-\mu} \right)^n \quad (2.56)$$

Ahora se resolverá el conjunto de ecuaciones C, (ecuación 2.4). El sistema en cuestión es

$$\frac{\partial M(z, \theta)}{\partial \theta} = (\mu + \gamma)P(z, \theta) - \gamma P_1(\theta)z^{-1} \quad (2.57)$$

con la restricción $M_1(\theta) = 0$

A través de la sustitución de las ecuaciones (2.48) y (2.56) con $n = 1$

$$\frac{\partial M(z, \theta)}{\partial \theta} = z^{-1} N_0(\mu + \gamma) \left(\frac{\mu + \gamma}{K - z^{-1}} - \frac{\gamma}{K} \right) - z^{-1} N_0 \gamma \left[\frac{\mu + \gamma}{K - \mu - z^{-1}} - \frac{\gamma}{K - \mu} \right] e^{-\mu\theta} - z^{-1} N_0(\mu + \gamma) \left[\frac{\mu + \gamma}{K - z^{-1}} - \frac{\gamma}{K - \mu - z^{-1}} \right] e^{-(K-z^{-1})\theta} + z^{-1} \gamma N_0 \left(\frac{\mu + \gamma}{K} - \frac{\gamma}{K - \mu} \right) e^{-K\theta} \quad (2.58)$$

Se separan variables y se integra con los límites $M(z, \theta) = 0$ a $\theta = 0$, obteniéndose la solución

$$\begin{aligned}
M(z, \theta) = & z^{-l} N_0 (\mu + \gamma) \left[\frac{\mu + \gamma}{K - z^{-l}} - \frac{\gamma}{K} \right] \theta + z^{-l} N_0 \left(\frac{\gamma}{\mu} \right) \left[\frac{\mu + \gamma}{K - \mu - z^{-l}} - \frac{\gamma}{K - \mu} \right] (e^{-\mu\theta} - 1) + \\
& z^{-l} N_0 \left(\frac{\mu + \gamma}{K - z^{-l}} \right) \left[\frac{\mu + \gamma}{K - z^{-l}} - \frac{\gamma}{K - \mu - z^{-l}} \right] \left(e^{-(K - z^{-l})\theta} - 1 \right) - z^{-l} N_0 \frac{\gamma}{K} \left(\frac{\mu + \gamma}{K} - \frac{\gamma}{K - \mu} \right) (e^{-K\theta} - 1)
\end{aligned} \tag{2.59}$$

Ahora se encontrará a la transformada inversa de $M(z, \theta)$ para poder establecer la concentración de polímero muerto con grado de polimerización n . Se hace la consideración siguiente: K tiene valores muy cercanos a 1, en cambio, los valores de μ son de 10^{-5} o menores; por tanto $K - \mu \cong K$. De manera que la expresión anterior se reduce a

$$\begin{aligned}
M(z, \theta) = & N_0 (\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu} (e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\frac{z^{-l}}{K - z^{-l}} \right] - N_0 (\mu + \gamma) \mu \left[\frac{z^{-l}}{(K - z^{-l})^2} \right] \left[1 - e^{-(K - z^{-l})\theta} \right] - \\
& N_0 \frac{\gamma}{\mu} \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu} (e^{-\mu\theta} - 1) + \frac{\gamma}{K} (e^{-K\theta} - 1) \right] z^{-l}
\end{aligned} \tag{2.60}$$

o también, con el cambio de variable a α

$$\begin{aligned}
M(\alpha, \theta) = & N_0 (\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu} (e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right] - N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) \left[\frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \right] + \\
& N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) \left[\frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \right] e^{-K\theta} e^{K\theta\alpha} - N_0 \gamma \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu} (e^{-\mu\theta} - 1) + \frac{\mu}{K} (e^{-K\theta} - 1) \right] \alpha
\end{aligned} \tag{2.61}$$

donde $\alpha = \frac{z^{-l}}{K}$. Se expanden en series de potencias de α

$$\begin{aligned}
M(\alpha, \theta) = & N_0 (\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu} (e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n \right] - N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) \left[\sum_{n=1}^{\infty} n \alpha^n \right] + \\
& N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) e^{-K\theta} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)}{m!} (K\theta)^m \right] \alpha^n - N_0 \gamma \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu} (e^{-\mu\theta} - 1) + \frac{\mu}{K} (e^{-K\theta} - 1) \right] \alpha
\end{aligned} \tag{2.62}$$

mediante arreglo algebraico

$$\begin{aligned}
M(\alpha, \theta) = & N_0(\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\sum_{n=2}^{\infty} \alpha^n \right] - N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) \left[\sum_{n=2}^{\infty} n \alpha^n \right] + \\
& N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) e^{-K\theta} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)}{m!} (K\theta)^m \right] \alpha^n + \\
N_0 \left\{ (\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] - \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) (1 - e^{-K\theta}) - \gamma \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) + \frac{\mu}{K}(e^{-K\theta} - 1) \right] \right\} \alpha
\end{aligned}$$

que en función de z queda

$$\begin{aligned}
M(z, \theta) = & N_0(\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^n \right] - N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) \left[\sum_{n=2}^{\infty} n \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^n \right] + \\
& N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) e^{-K\theta} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)}{m!} (K\theta)^m \right] \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^n + \\
N_0 \left\{ (\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] - \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) (1 - e^{-K\theta}) - \gamma \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) + \frac{\mu}{K}(e^{-K\theta} - 1) \right] \right\} \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)
\end{aligned} \tag{2.63}$$

De manera que a través de la comparación término a término entre la serie anterior ecuación (2.63) y la definición de transformada Z, se establece que la concentración de polímero muerto con grado de polimerización n está dado por la expresión

$$M_n(\theta) = N_0(\mu + \gamma) \left[\frac{1}{K} \right]^n \left\{ (\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) - \frac{\mu}{K} \left[n - e^{-K\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)}{m!} (K\theta)^m \right] \right\} \tag{2.64}$$

Sin embargo, debido a la restricción $M_1(\theta) = 0$, el término

$$M_1(\theta) = \frac{N_0}{K} \left\{ (\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] - \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) (1 - e^{-K\theta}) - \gamma \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) + \frac{\mu}{K}(e^{-K\theta} - 1) \right] \right\} = 0$$

por tanto, se tiene que la expresión (2.63) se reduce a

$$\begin{aligned}
M(z, \theta) = & N_0(\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^n \right] - N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) \left[\sum_{n=2}^{\infty} n \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^n \right] + \\
& N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) e^{-K\theta} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)}{m!} (K\theta)^m \right] \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^n
\end{aligned} \tag{2.65}$$

o también en función de α

$$M(\alpha, \theta) = N_0(\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\sum_{n=2}^{\infty} \alpha^n \right] - N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) \left[\sum_{n=2}^{\infty} n\alpha^n \right] + N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) e^{-K\theta} \sum_{n=2}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)}{m!} (K\theta)^m \right] \alpha^n \quad (2.66)$$

que también es equivalente (ver apéndice F) a

$$M(\alpha, \theta) = N_0(\mu + \gamma) \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right] - N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) (2-\alpha) \left[\frac{\alpha}{1-\alpha} \right]^2 + N_0 \frac{\mu}{K} (\mu + \gamma) e^{-K\theta} \left[\frac{e^{K\theta\alpha}}{(1-\alpha)^2} - 1 \right] \alpha \quad (2.67)$$

que en función de z queda de la siguiente manera

$$M(z, \theta) = \frac{N_0}{K} (\mu + \gamma) \left\{ \left[(\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] \left[\frac{(z^{-1})^2}{1-z^{-1}} \right] - \frac{\mu}{K} (2-z^{-1}) \left[\frac{z^{-1}}{K-z^{-1}} \right]^2 + \frac{\mu}{K} \left[\frac{K^2 e^{-(K-z^{-1})\theta}}{(1-z^{-1})^2} - e^{-K\theta} \right] z^{-1} \right\} \quad (2.68)$$

La expresión anterior es una función generadora de momentos. Entonces, los momentos de la distribución se pueden obtener por el procedimiento ya establecido anteriormente (ver apéndice E), de tal forma que el momento cero es

$$M(1, \theta) = M^{(0)} = \frac{N_0}{K} \left\{ \left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] - \frac{\mu}{K} \left[\frac{2K-1}{K-1} \right] + \frac{\mu}{K} \left[\frac{K^2 e^{-(K-1)\theta}}{(K-1)} - (K-1)e^{-K\theta} \right] \right\} \quad (2.69)$$

el primer momento está dado por

$$M^{(1)} = \frac{N_0}{K(K-1)} \left\{ \left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] (2K-1) - \frac{\mu}{K} \left[\frac{4K^2 - 3K - 1}{K-1} \right] + \frac{\mu}{K} \left[K^2 \left(\theta + \frac{K+1}{K-1} \right) e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^2 e^{-K\theta} \right] \right\} \quad (2.70)$$

y el segundo momento está dado por

$$M^{(2)} = \frac{N_0}{K(K-1)^2} \left\{ \left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] (4K^2 - 3K - 1) - \frac{\mu}{K} \left[\frac{8K^3 - 5K^2 + 4K - 1}{K-1} \right] \right\} + \frac{N_0}{K(K-1)^2} \frac{\mu}{K} \left\{ \left[(K\theta)^2 (K-1) + K^2 \theta (3K+1) + \frac{K^2 (K^2 + 4K + 1)}{K-1} \right] e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^3 e^{-K\theta} \right\} \quad (2.71)$$

Por tanto, los pesos promedio numeral y en masa respectivamente son

$$M_N = \frac{\left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] (2K-1) - \frac{\mu}{K} \left[\frac{4K^2 - 3K - 1}{K-1} \right] + \frac{\mu}{K} \left[K^2 \left(\theta + \frac{K+1}{K-1} \right) e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^2 e^{-K\theta} \right]}{(K-1) \left\{ \left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] - \frac{\mu}{K} \left[\frac{2K-1}{K-1} \right] + \frac{\mu}{K} \left[\frac{K^2 e^{-(K-1)\theta}}{(K-1)} - (K-1) e^{-K\theta} \right] \right\}} \quad (2.72)$$

$$M_w = \frac{\left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] (4K^2 - 3K - 1) - \frac{\mu}{K} \left[\frac{8K^3 - 5K^2 + 4K - 1}{K-1} \right]}{(K-1) \left\{ \left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] (2K-1) - \frac{\mu}{K} \left[\frac{4K^2 - 3K - 1}{K-1} \right] + \frac{\mu}{K} \left[K^2 \left(\theta + \frac{K+1}{K-1} \right) e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^2 e^{-K\theta} \right] \right\}} + \frac{\frac{\mu}{K} \left\{ \left[(K\theta)^2 (K-1) + K^2 \theta (3K+1) + \frac{K^2 (K^2 + 4K + 1)}{K-1} \right] e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^3 e^{-K\theta} \right\}}{(K-1) \left\{ \left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] (2K-1) - \frac{\mu}{K} \left[\frac{4K^2 - 3K - 1}{K-1} \right] + \frac{\mu}{K} \left[K^2 \left(\theta + \frac{K+1}{K-1} \right) e^{-(K-1)\theta} - (K-1)^2 e^{-K\theta} \right] \right\}} \quad (2.73)$$

La fracción mol de polímero muerto con grado de polimerización n es

$$\bar{M}_n(\theta) = \frac{M_n(\theta)}{M^{(0)}} = \frac{N_0(\mu + \gamma) \left[\frac{1}{K} \right]^n \left\{ (\mu + \gamma)\theta + \frac{\gamma}{K}(e^{-\mu\theta} - 1) - \frac{\mu}{K} \left[n - e^{-K\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)}{m!} (K\theta)^m \right] \right\}}{\frac{N_0}{K} \left\{ \left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) \right] - \frac{\mu}{K} \left[\frac{2K-1}{K-1} \right] + \frac{\mu}{K} \left[\frac{K^2 e^{-(K-1)\theta}}{(K-1)} - (K-1) e^{-K\theta} \right] \right\}} \quad (2.74)$$

En la expresión anterior el término $e^{-K\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m)}{m!} (K\theta)^m$ se puede ignorar porque rápidamente $e^{-K\theta} = 0$. Obteniendo logaritmos en ambos lados de la ecuación anterior

$$\ln[\bar{M}_n(\theta)] = -\ln[M^{(0)}] + \ln[N_0(\mu + \gamma)] + \ln \left[(K-1)\theta + \frac{\gamma}{\mu}(e^{-\mu\theta} - 1) - \frac{\mu}{K} n \right] - n \ln K \quad (2.75)$$

Nuevamente se tiene la situación siguiente: una gráfica de $\ln[\bar{M}_n(\theta)]$ contra n , resultaría ser lineal para tiempos grandes (región de los altos pesos moleculares), cuya pendiente de la recta está dada por

$$-\ln K = -\ln \left[1 + \frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \right] \quad (2.76)$$

mediante la expansión en serie de potencias del logaritmo

$$\ln \left[1 + \frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \right] = \frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} - \frac{\left(\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \right)^2}{2} + \frac{\left(\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \right)^3}{3} - \frac{\left(\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \right)^4}{4} + \dots \quad (2.77)$$

se ignoran los términos cuadrático y superiores, puesto que $\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \ll 1$

por lo que se llega a

$$\text{pendiente} = -\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M} \quad (2.78)$$

Nuevamente, este resultado es congruente con el obtenido por los autores Clay y Gilbert⁽¹⁰⁾ mencionados anteriormente (ecuación 1.42), y también al que se obtuvo en el caso cinético 1, ecuación (2.41).

En el caso cinético II los valores de ρ pueden ser del mismo orden de magnitud a los correspondientes de $k_{tr}C_M$. En esta situación, la distribución de pesos moleculares está controlada por la relación $\frac{\rho + k_{tr}C_M}{k_p C_M}$, lo que sugiere que tanto la captura de radicales como la transferencia de cadena son procesos que cesan el crecimiento de las cadenas de los polímeros, y en este sentido existe un control combinado de la reacción global por ambos procesos durante la etapa II de la polimerización.

La consideración de un agente de transferencia de cadena modifica a la expresión anterior (2.78), de manera que la pendiente de la recta de la gráfica de $\ln[\bar{M}_n(\theta)]$ contra n está dada por

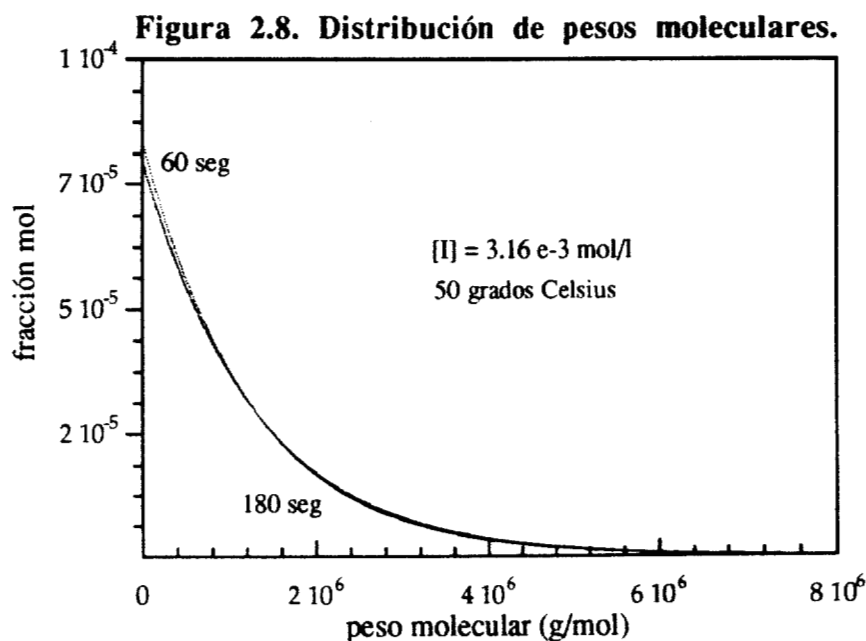
$$\text{pendiente} = -\frac{\rho + k_{tr}C_M + k_{trA}[A]}{k_p C_M}$$

donde k_{trA} es la constante de transferencia al agente y $[A]$ es la concentración del agente de transferencia en la partícula.

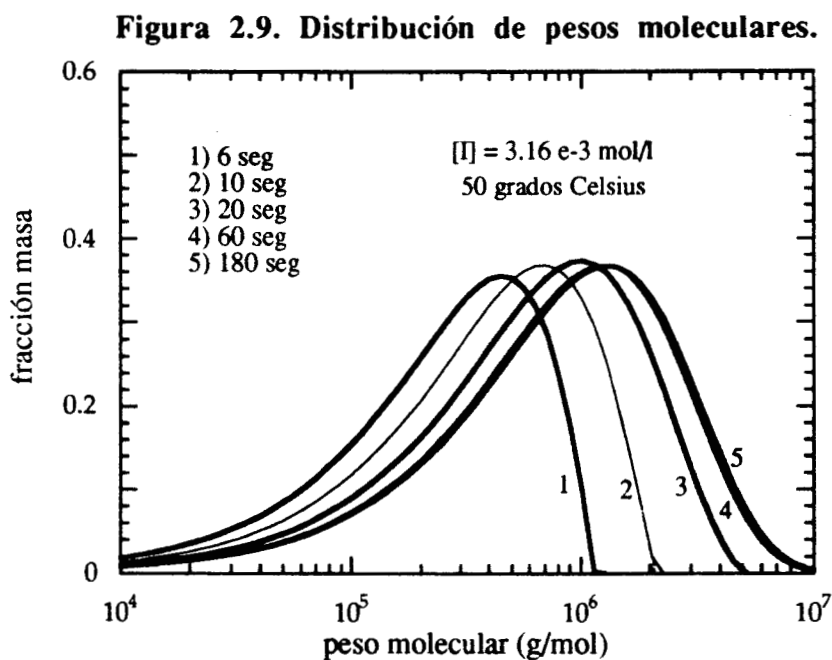
La adición de un agente de transferencia o el aumento en la temperatura del sistema pudieran provocar que la suma de los valores de los términos correspondientes a las constantes de transferencia fuera significativamente mayor al valor del coeficiente de captura, lo que originaría que el proceso químico (transferencia de cadena) fuera el que controlara a la reacción, y en este sentido el único proceso que ocasionaría la cesantía del crecimiento de las cadenas. Su influencia sobre la DPM es en el sentido de que se conseguirían pesos moleculares más bajos, pudiendo ser poco significativo el proceso de captura de radicales; no obstante la forma de la distribución se mantendría. Por supuesto que también pudiera suceder la situación contraria, es decir que fuera el proceso físico (captura de radicales) el que controlara a la reacción global; sin embargo, conseguir en el sistema las condiciones de reacción, de tal manera que el valor del coeficiente de captura fuera significativamente mayor al correspondiente a la suma de los valores de las constantes de transferencia, son realmente difíciles de lograr.

La distribución en masa de los pesos moleculares está dada por la expresión (2.42)

$$\bar{w}_n(\theta) = \bar{M}_n(\theta)n \quad (2.42)$$



La figura 2.8 muestra el comportamiento de la distribución normalizada de longitudes de cadenas o fracción mol en función del peso molecular, obtenidas a través de la ecuación (2.74). En ella se puede apreciar que rápidamente se establece la forma de la distribución y, conforme transcurre la reacción, hay un ligero desplazamiento hacia los pesos moleculares más altos. Lo anterior se aprecia mejor en la figura 2.9, la cual fue obtenida mediante la ecuación (2.42), y que representa el comportamiento de la distribución normalizada de pesos moleculares o fracción masa en función del peso molecular para varios tiempos. Para tiempos mayores a 180 segundos, la forma de la distribución prácticamente no cambia.



Por otra parte, la figura 2.10 muestra en escala semilogarítmica a los datos contenidos en la figura 2.8. En ella se aprecia que para tiempos mayores a 300 segundos, la relación del logaritmo de la fracción mol contra el grado de polimerización o peso molecular es lineal, de acuerdo con el comportamiento predicho por la ecuación (2.75), y donde la pendiente está dada por la ecuación (2.78).

Figura 2.10. Distribución de pesos moleculares.

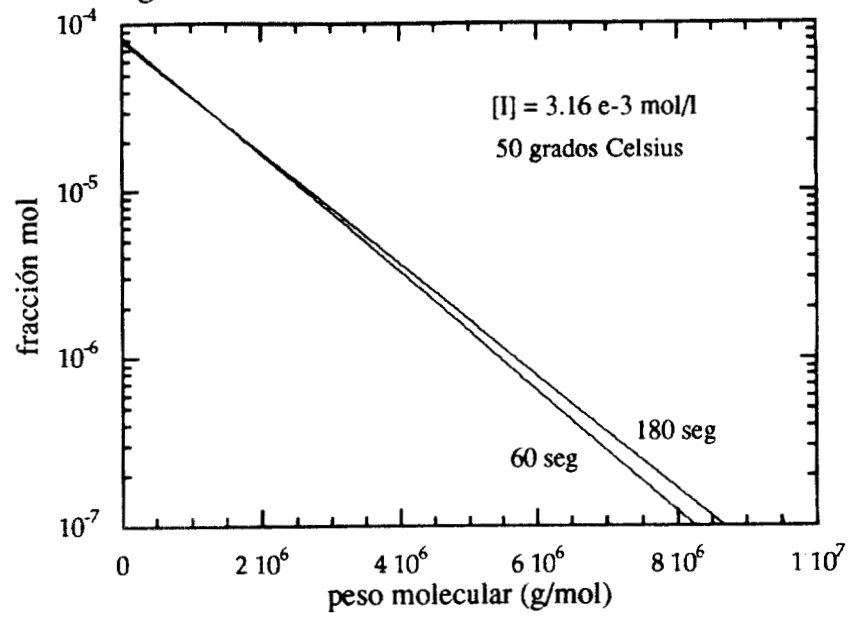
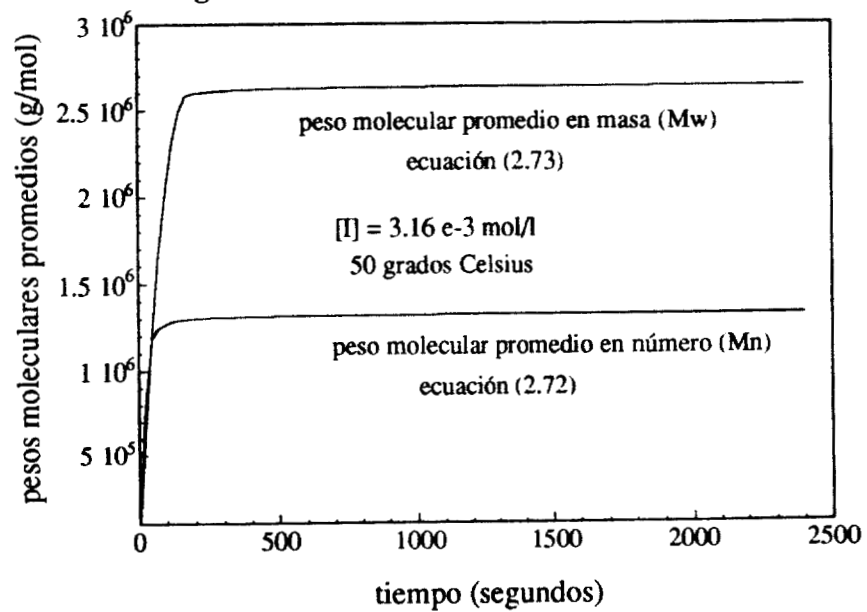
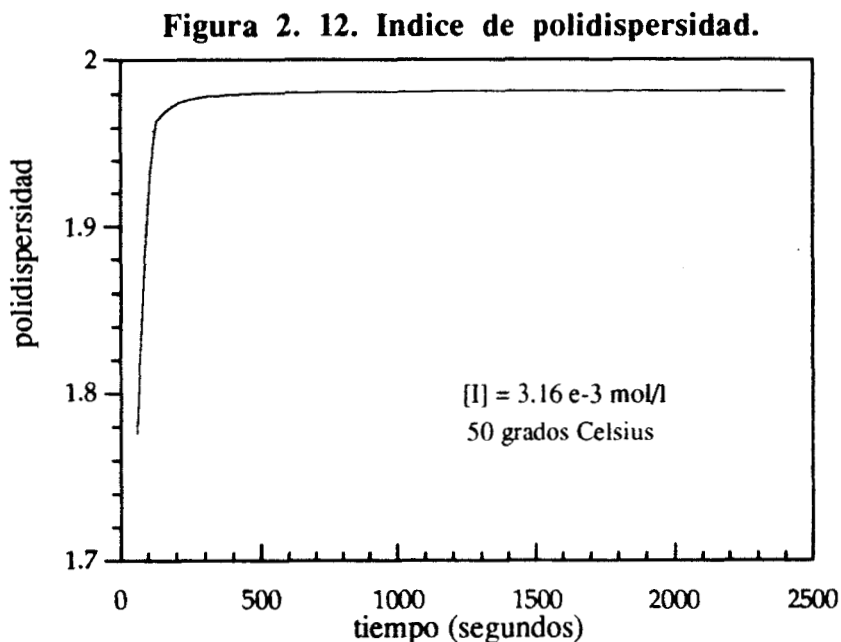


Figura 2.11. Pesos moleculares promedios.



La figura 2.11 presenta la evolución en el tiempo de los pesos moleculares promedios; en ella se nota que el peso molecular promedio se establece desde los primeros momentos de la reacción, y a medida que ésta transcurre, su comportamiento es asintótico.

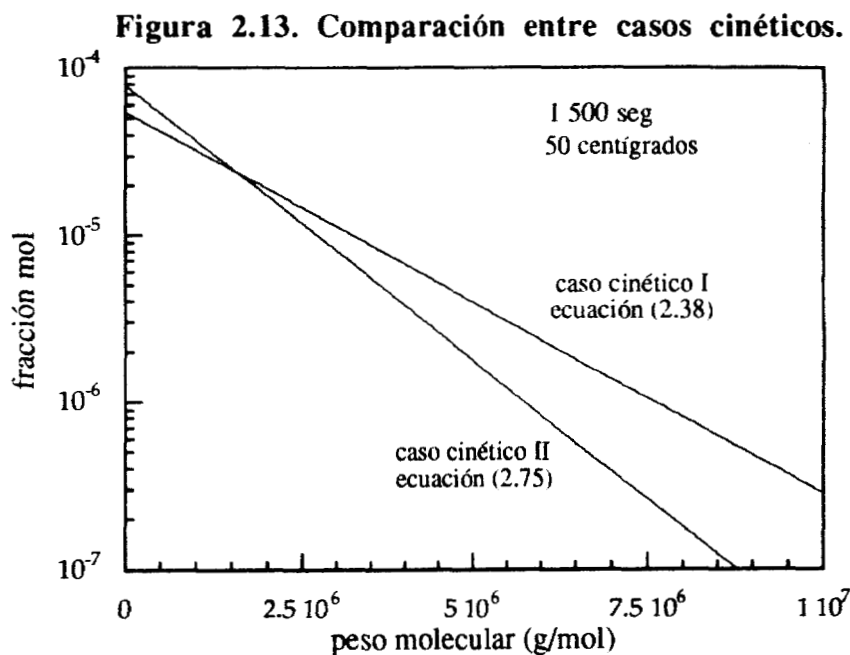
La figura 2.12 muestra al índice de polidispersidad, en donde el valor rápidamente tiende a 2 y prácticamente no varía; este valor es el esperado para la polimerización en emulsión.



2.4 Comparación entre los casos cinéticos I y II.

En esta sección se discuten las diferencias entre los casos cinéticos I y II y su impacto en las distribuciones de pesos moleculares producidas. La figura 2.13 presenta la comparación de las distribuciones de longitudes de cadena correspondientes a los casos cinéticos I y II; como se esperaba, el valor de la pendiente para el caso cinético II es menor que el correspondiente al caso cinético I. Por supuesto, los valores de ρ para el caso cinético II son mayores que los correspondientes al caso cinético I, y por lo tanto, los valores de las pendientes para el caso cinético II siempre son menores que los respectivos del caso cinético I. Parece natural que en la

mayoría de las situaciones prácticas, la desorción de radicales libres de las partículas nunca es total ni tampoco que todos los procesos de transferencia de cadena siempre originen una nueva cadena en crecimiento; por lo que ambos procesos, crecimiento de la cadena y desorción de radicales, ocurren simultáneamente; es decir que son procesos en paralelo. Cabría esperar pues, que para esta nueva situación, la pendiente de la gráfica de $\ln[\overline{M}_n(\theta)]$ contra n tenga un valor intermedio entre los correspondientes a los casos cinéticos límites. Y por consiguiente, la forma de la distribución de pesos moleculares también sea una combinación de las distribuciones correspondientes a ambos casos cinéticos.



La figura 2.14 presenta la comparación de las distribuciones de pesos moleculares o fracción masa de los casos cinéticos I y II. Se observa que los pesos moleculares promedios son muy cercanos; sin embargo, la DPM correspondiente al caso cinético I presenta un sesgo mayor hacia los pesos moleculares altos que la respectiva al caso cinético II. En la figura 2.15 se muestran los pesos moleculares promedios para ambos casos cinéticos; en ella se ve que dichos promedios son muy cercanos entre sí.

Figura 2.14. Comparación de las distribuciones de pesos moleculares.

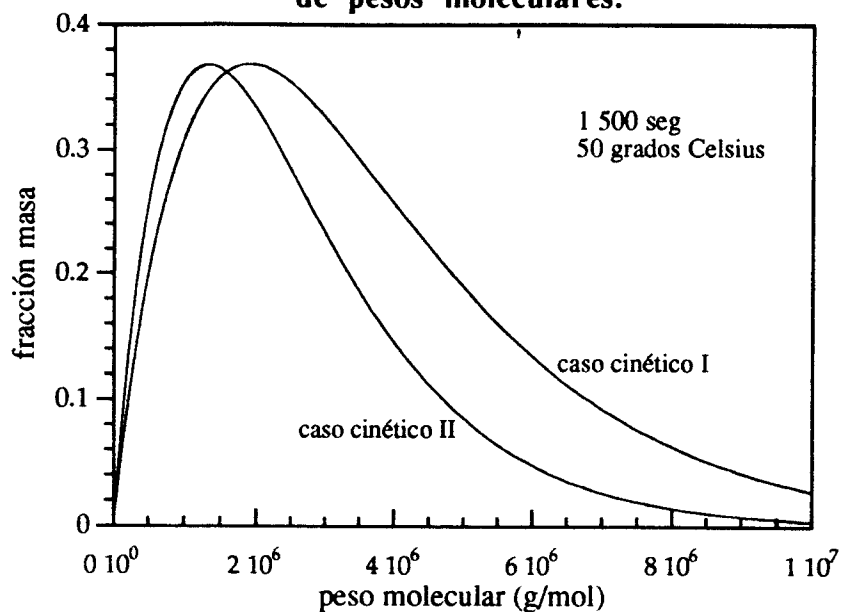
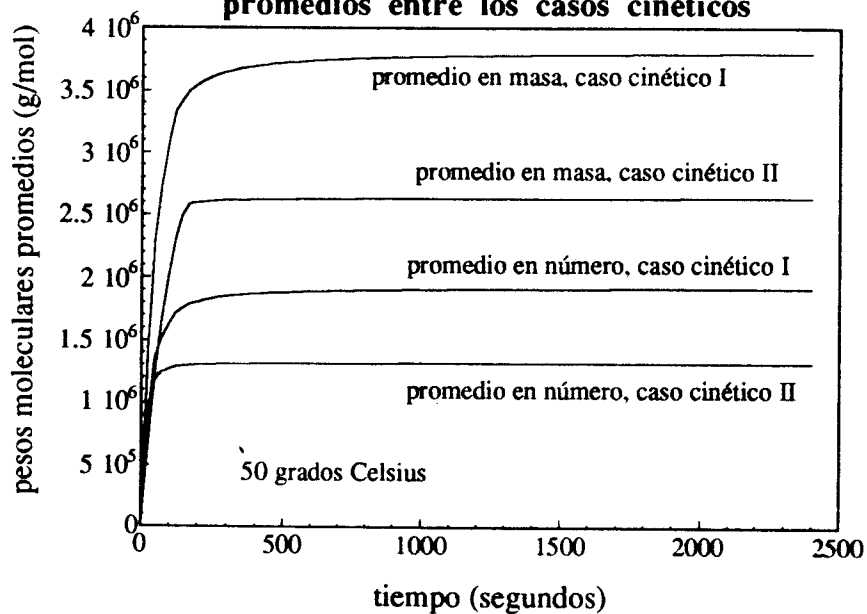


Figura 2.15. Comparación de los pesos moleculares promedios entre los casos cinéticos



Apéndice A.

Con la finalidad de ilustrar el uso de la transformada Z en la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas, se considerará detalladamente un caso sobresimplificado. Considérense las ecuaciones de cambio que describen a P_n , el número o concentración de cadenas de polímero activo con grado de polimerización n , las cuales forman un conjunto infinito de ecuaciones diferenciales lineales ordinarias acopladas

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= \rho N_0 - (\rho + k_{tr}C_M + k_p C_M + \kappa)P_1 + k_{tr}C_M \sum_{n=1}^{\infty} P_n \\ \frac{dP_2}{dt} &= k_p C_M P_1 - (\rho + k_{tr}C_M + k_p C_M)P_2 \\ &\vdots \\ \frac{dP_n}{dt} &= k_p C_M P_{n-1} - (\rho + k_{tr}C_M + k_p C_M)P_n \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

para trabajar con un sistema cuya notación sea más práctica se introducen los cambios de variables siguientes: $\theta = k_p C_M \int_0^t dt'$, $K = \frac{\rho + k_{tr}C_M + k_p C_M}{k_p C_M}$, $\varepsilon = \frac{\kappa}{k_p C_M}$, $\gamma = \frac{k_{tr}}{k_p}$ y

$B = \frac{\rho N_0}{k_p C_M}$; donde C_M es la concentración de monómero en el interior de las partículas, k_p es

la constante química de propagación de la reacción, k_{tr} es la constante de transferencia de cadena, N_0 es la concentración de los núcleos o semillas, P_n es la concentración de polímero activo con grado de polimerización n , κ es el coeficiente del proceso de primer orden para la salida de radicales libres de las partículas, ρ es el coeficiente del proceso de primer orden para la captura de radicales libres y t el tiempo. Por consiguiente, el nuevo sistema es

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{d\theta} &= B - (K + \varepsilon)P_1 + \gamma \sum_{i=1}^{\infty} P_i \\ \frac{dP_2}{d\theta} &= P_1 - KP_2 \\ &\vdots \\ \frac{dP_n}{d\theta} &= P_{n-1} - KP_n \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

La solución a este sistema se puede lograr de una manera más sencilla a través de su transformación a una ecuación diferencial parcial mediante la transformada Z. El número de cadenas de polímero activo con grado de polimerización n , para cualquier tiempo, puede representarse mediante la secuencia

$$P_1(\theta), P_2(\theta), \dots, P_n(\theta) \quad (\text{A.3})$$

cada uno de los términos de la secuencia anterior se asocian a los coeficientes de la serie de potencias

$$P(z, \theta) = P_1(\theta)z^{-1} + P_2(\theta)z^{-2} + \dots + P_n(\theta)z^{-n} + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\theta)z^{-n} \quad (\text{A.4})$$

donde la variable z es la variable de transformación. Nótese que la serie anterior tiene la forma de la transformada Z. Derivando con respecto a θ

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} = \frac{dP_1}{d\theta} z^{-1} + \frac{dP_2}{d\theta} z^{-2} + \dots + \frac{dP_n}{d\theta} z^{-n} + \dots \quad (\text{A.5})$$

en la expresión anterior se sustituyen las ecuaciones de cambio (A.2), con lo cual se obtiene

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} = \left(B(\theta) - (K + \varepsilon)P_1 + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} P_n \right) z^{-1} + (P_1 - KP_2)z^{-2} + \dots + (P_{n-1} - KP_n)z^{-n} + \dots \quad (\text{A.6})$$

mediante la factorización, la ecuación anterior se reescribe como

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} = \left(B(\theta) - \varepsilon P_1 + \gamma \sum_{n=1}^{\infty} P_n \right) z^{-1} - (K - z^{-1}) \left[P_1 z^{-1} + P_2 z^{-2} + \dots + P_n z^{-n} + \dots \right] \quad (\text{A.7})$$

en donde se identifican los términos siguientes

$$P_1 z^{-1} + P_2 z^{-2} + \dots + P_n z^{-n} = P(z, \theta) \quad \text{y} \quad P_1 + P_2 + \dots + P_n = P(1, \theta)$$

por consiguiente, se tiene

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} = [B - (K + \varepsilon)P_1 + \gamma P(1, \theta)] z^{-1} - (K - z^{-1}) P(z, \theta)$$

finalmente, se reordenan términos

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} + (K - z^{-1}) P(z, \theta) = B(\theta) z^{-1} + \gamma P(1, \theta) z^{-1} - \varepsilon P_1(\theta) z^{-1} \quad (\text{A.8})$$

En esta ecuación diferencial parcial sólo aparecen derivadas con respecto a θ ; por tanto, su solución se puede encontrar mediante los métodos de las ecuaciones diferenciales ordinarias. En primer lugar, se encontrará la solución para la ecuación homogénea; es decir que se ignora el término $B(\theta)z^{-1} + \gamma P(1, \theta)z^{-1} - \varepsilon P_1(\theta)z^{-1}$, de manera que la ecuación en cuestión es

$$\frac{\partial P(z, \theta)}{\partial \theta} + (K - z^{-l})P(z, \theta) = 0 \quad (\text{A.9})$$

mediante la separación de variables y la integración entre límites

$$\int_{P_I(0)z^{-l}}^{P(z, \theta)} \frac{\partial P'(z, \theta)}{P'(z, \theta)} = -(K - z^{-l}) \int_0^\theta d\theta'$$

se obtiene la solución

$$P(z, \theta) = P_I(0)z^{-l} e^{-(K - z^{-l})\theta} \quad (\text{A.10})$$

Ahora se encontrará la transformada inversa, para lo cual se reescribe a la solución en la forma siguiente

$$P(z, \theta) = P_I(0)e^{-K\theta} z^{-l} e^{z^{-l}\theta} \quad (\text{A.11})$$

el término $e^{z^{-l}\theta}$ se desarrolla en series de potencias

$$e^{z^{-l}\theta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z^{-l}\theta)^n}{n!} = 1 + z^{-l}\theta + \frac{(z^{-l}\theta)^2}{2!} + \frac{(z^{-l}\theta)^3}{3!} + \dots$$

sustituyendo en (A.11)

$$P(z, \theta) = P_I(0)z^{-l} e^{-K\theta} \left[1 + z^{-l}\theta + \frac{(z^{-l}\theta)^2}{2!} + \frac{(z^{-l}\theta)^3}{3!} + \dots + \frac{(z^{-l}\theta)^n}{n!} + \dots \right]$$

$$P(z, \theta) = P_I(0)e^{-K\theta} \left[z^{-l} + z^{-2}\theta + \frac{z^{-3}\theta^2}{2!} + \frac{z^{-4}\theta^3}{3!} + \dots + \frac{z^{-(n+1)}\theta^n}{n!} + \dots \right] \quad (\text{A.12})$$

Ahora, mediante la comparación término a término entre la definición de transformada Z (ecuación A.4) y la serie de potencias anterior, se deduce que la concentración de polímero activo está dado por

$$P_n(\theta) = P_I(\theta) e^{-K\theta} \left[\frac{\theta^{n-l}}{(n-l)!} \right] \quad (\text{A.13})$$

Dado que la transformada Z es, en el sentido estadístico, una función generadora de momentos, se pueden obtener los momentos de la distribución. Así, la ecuación (A.10) es una función generadora de momentos de la distribución de cadenas de polímero activo. De tal forma que el momento cero $P^{(0)}$ representa a la distribución acumulada y está dada por

$$P^{(0)} = P(1, \theta) = P_1(0)e^{-(K-1)\theta} = P_1(0)e^{-(\rho+k_{tr}C_M)t} \quad (A.14)$$

El fin último en la descripción de los sistemas de polimerización es poder conseguir la predicción de la distribución de pesos moleculares del polímero formado. Una vez que se cuenta con la solución al conjunto de ecuaciones (A.2), se puede encontrar la solución al conjunto de ecuaciones que representan a las concentraciones de polímero muerto. Dichas ecuaciones son

$$\begin{aligned} \frac{dM_2}{dt} &= \rho P_1 + k_{tr} C_M P_2 \\ \frac{dM_3}{dt} &= \rho P_2 + k_{tr} C_M P_3 \\ &\vdots \\ \frac{dM_n}{dt} &= \rho P_{n-1} + k_{tr} C_M P_n \end{aligned} \quad (A.15)$$

Nuevamente, se hacen los cambios de variables para obtener

$$\begin{aligned} \frac{dM_2}{d\theta} &= \mu P_1 + \gamma P_2 \\ \frac{dM_3}{d\theta} &= \mu P_2 + \gamma P_3 \\ &\vdots \\ \frac{dM_n}{d\theta} &= \mu P_{n-1} + \gamma P_n \end{aligned} \quad (A.16)$$

Primeramente, dicho conjunto se transforma mediante la transformada Z, de la siguiente manera

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{dM_n(\theta)}{d\theta} \right) z^{-n} = (\mu + \gamma) \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\theta) z^{-n} - \gamma P_1(\theta) z^{-1} \quad \text{con la restricción} \quad M_1(\theta) = 0$$

para obtener la ecuación diferencial parcial siguiente

$$\frac{\partial M(z, \theta)}{\partial \theta} = (\mu + \gamma) P(z, \theta) - \gamma P_1(\theta) z^{-1} \quad (A.17)$$

en la cual se sustituyen las ecuaciones (A.10) y (A.13) con $n = 1$, obteniéndose

$$\frac{\partial M(z, \theta)}{\partial \theta} = (\mu + \gamma)P_I(0)z^{-1}e^{-(K-z^{-1})\theta} - \gamma P_I(0)z^{-1}e^{-K\theta} \quad (\text{A.18})$$

mediante la separación de variables y la integración entre límites

$$\int_0^{M(z, \theta)} \partial M'(z, \theta) = (\mu + \gamma)P_I(0)z^{-1} \int_0^\theta e^{-(K-z^{-1})s} ds - \gamma P_I(0)z^{-1} \int_0^\theta e^{-Ks} ds$$

se encuentra la solución

$$M(z, \theta) = (\mu + \gamma)P_I(0) \frac{z^{-1}}{K-z^{-1}} \left[1 - e^{-(K-z^{-1})\theta} \right] - \gamma P_I(0)z^{-1} \left[1 - e^{-K\theta} \right] \quad (\text{A.18})$$

la cual, ahora se reescribe de la siguiente forma

$$M(\alpha, \theta) = P_I(0)(\mu + \gamma) \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) - P_I(0)(\mu + \gamma)e^{-K\theta} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) e^{K\theta\alpha} + K\gamma(e^{-K\theta} - 1)\alpha \quad (\text{A.19})$$

donde $\alpha = \frac{z^{-1}}{K}$. Se desarrolla en series de potencias de α

$$M(\alpha, \theta) = K\gamma P_I(0) \left(1 - e^{-K\theta} \right) \alpha + P_I(0)(\mu + \gamma) \left[\alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots \right] \\ - P_I(0)(\mu + \gamma)e^{-K\theta} \left[\alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots \left[1 + K\theta\alpha + \frac{(K\theta\alpha)^2}{2!} + \dots \right] \right]$$

mediante la factorización se puede reescribir

$$M(\alpha, \theta) = P_I(0) \left(1 - e^{-K\theta} \right) \left[K\gamma + \gamma + \mu \right] \alpha + P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} (1 + K\theta) \right] \alpha^2 + \\ P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} \left(1 + K\theta + \frac{(K\theta)^2}{2!} \right) \right] \alpha^3 + \dots + P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} \left(\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right) \right] \alpha^n \quad (\text{A.20})$$

que en función de z^{-1} queda

$$M(z, \theta) = P_I(0) \left(1 - e^{-K\theta} \right) \left[K\gamma + \gamma + \mu \right] \frac{z^{-1}}{K} + P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} (1 + K\theta) \right] \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^2 + \\ P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} \left(1 + K\theta + \frac{(K\theta)^2}{2!} \right) \right] \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^3 + \dots + P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} \left(\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right) \right] \left(\frac{z^{-1}}{K} \right)^n + \dots \quad (\text{A.21})$$

Nuevamente, a través de la comparación término a término entre la serie anterior y la definición de transformada Z, se concluye que la concentración de polímero muerto con grado de polimerización n es

$$M_n(\theta) = P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right] \left[\frac{1}{K} \right]^n \quad (\text{A.22})$$

pero debido a la restricción $M_I(\theta) = \frac{P_I(0)}{K} (K\gamma + \gamma + \mu) (1 - e^{-K\theta}) = 0$ la serie (A.21) debe ser

$$M(\alpha, \theta) = P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} (1 + K\theta) \right] \alpha^2 + P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} \left(1 + K\theta + \frac{(K\theta)^2}{2!} \right) \right] \alpha^3 + \dots +$$

$$P_I(0)(\mu + \gamma) \left[1 - e^{-K\theta} \left(\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right) \right] \alpha^n + \dots$$

o también, en notación compacta

$$M(\alpha, \theta) = P_I(0)(\mu + \gamma) \left\{ \sum_{n=2}^{\infty} \alpha^n - e^{-K\theta} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right) \alpha^n \right\}$$

donde se identifican las siguientes igualdades

$$\sum_{n=2}^{\infty} \alpha^n = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad \text{y} \quad \sum_{n=2}^{\infty} \left(\sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!} \right) \alpha^n = \frac{\alpha(e^{K\theta\alpha} + \alpha - 1)}{1-\alpha}$$

por tanto

$$M(\alpha, \theta) = P_I(0)(\mu + \gamma) \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \left[\alpha(1 - e^{-K\theta}) - e^{-(1-\alpha)K\theta} + e^{-K\theta} \right]$$

Entonces, en función de z^{-1} la serie en cuestión es

$$M(z, \theta) = P_I(0)(\mu + \gamma) \left(\frac{z^{-1}}{K - z^{-1}} \right) \left[\frac{z^{-1}}{K} (1 - e^{-K\theta}) - e^{-(K - z^{-1})\theta} + e^{-K\theta} \right] \quad (\text{A.23})$$

La expresión anterior es una función generadora de momentos de la distribución. Así, el momento cero es la distribución acumulada de polímero muerto y está dada por

$$M^{(0)} = M(1, \theta) = P_I(0) \frac{\mu + \gamma}{K-1} \left[\frac{1 - e^{-K\theta}}{K} + e^{-K\theta} - e^{-(K-1)\theta} \right] + \frac{P_I(0)}{K} \left[1 + (K-1)e^{-K\theta} - Ke^{-(K-1)\theta} \right]$$

$$M^{(0)} = \frac{P_I(0)(\mu + \gamma)}{K(K-1)} \left[1 + (K-1)e^{-K\theta} - Ke^{-(K-1)\theta} \right] = \frac{P_I(0)}{K} \left[1 + (K-1)e^{-K\theta} - Ke^{-(K-1)\theta} \right] \quad (\text{A.24})$$

Los momentos superiores se obtienen mediante la derivación de la función generadora. De este modo, el primer momento está dado por

$$M^{(1)} = \lim_{z \rightarrow 1} M_z^{(1)} = \lim_{z \rightarrow 1} \left[\frac{\partial M(z, \theta)}{\partial \ln z^{-1}} \right] = \lim_{z \rightarrow 1} \left[z^{-1} \frac{\partial M(z, \theta)}{\partial z^{-1}} \right] =$$

$$\lim_{z \rightarrow 1} \left\{ \frac{P_I(0)(\mu + \gamma)}{K(K-z^{-1})^2} \left[(2K - z^{-1})z^{-1} + (K - z^{-1})^2 e^{-K\theta} - K[\theta z^{-1}(K - z^{-1}) + K] e^{-(K-z^{-1})\theta} \right] \right\}$$

Finalmente

$$M^{(1)} = \frac{P_I(0)(\mu + \gamma)}{K(K-1)^2} \left[2K - 1 + (K-1)^2 e^{-K\theta} - K[\theta(K-1) + K] e^{-(K-1)\theta} \right] =$$

$$\frac{P_I(0)}{K(K-1)} \left[2K - 1 + (K-1)^2 e^{-K\theta} - K[\theta(K-1) + K] e^{-(K-1)\theta} \right] \quad (\text{A.25})$$

El segundo momento es

$$M^{(2)} = \lim_{z \rightarrow 1} M_z^{(2)} = \lim_{z \rightarrow 1} \left[\frac{\partial^2 M(z, \theta)}{\partial (\ln z^{-1})^2} \right] = \lim_{z \rightarrow 1} \left[z^{-1} \frac{\partial M_z^{(1)}}{\partial z^{-1}} \right] =$$

$$\lim_{z \rightarrow 1} \left\{ \frac{P_I(0)(\mu + \gamma)z^{-2}}{Kz^{-3}} \left[\frac{4K^2 - (3K - z^{-1})z^{-1} + \frac{(K - z^{-1})^3 e^{-K\theta}}{z^{-1}}}{K \left[K\theta \left[(K - z^{-1})\theta z^{-1} + 2K \right] - \theta \left[(\theta z^{-1} + 1)(K - z^{-1}) + 2K(1 + z^{-1}) \right] + \frac{K}{z^{-1}} \left[(K - z^{-1})\theta z^{-1} + K + z^{-1} \right] \right]} \right] e^{-(K-z^{-1})\theta} \right\}$$

$$M^{(2)} = \frac{P_I(0)}{K(K-1)^2} \left\{ 4K^2 - 3K + 1 + (K-1)^3 e^{-K\theta} - K \left[\theta^2 (K-1)^2 - \theta(3K+1)(K-1) + K^2(K+1) \right] e^{-(K-1)\theta} \right\} \quad (\text{A.26})$$

Entonces, los pesos moleculares promedios están definidos como

$$M_N = \frac{M^{(1)}}{M^{(0)}} = \frac{2K-1+(K-1)^2 e^{-K\theta} - K[\theta(K-1)+K]e^{-(K-1)\theta}}{(K-1)[1+(K-1)e^{-K\theta} - Ke^{-(K-1)\theta}]} \quad (\text{A.27})$$

$$M_w = \frac{M^{(2)}}{M^{(1)}} = \frac{4K^2-3K+1+(K-1)^3 e^{-K\theta} - K[\theta^2(K-1)^2 - \theta(3K+1)(K-1)+K^2(K+1)]e^{-(K-1)\theta}}{(K-1)[2K-1+(K-1)^2 e^{-K\theta} - K[\theta(K-1)+K]e^{-(K-1)\theta}]} \quad (\text{A.28})$$

La concentración normalizada o fracción mol de polímero muerto con grado de polimerización está dada por la expresión

$$\bar{M}_n(\theta) = \frac{M_n(\theta)}{M^{(0)}} = \frac{K(\mu+\gamma)}{K^n} \left[\frac{1 - e^{-K\theta} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(K\theta)^m}{m!}}{1 + (\mu+\gamma)e^{-K\theta} - Ke^{-(\mu+\gamma)\theta}} \right] \quad (\text{A.29})$$

Por otra parte, el término $e^{-K\theta}$ rápidamente es cero, por lo que la expresión anterior se aproxima a la siguiente

$$\bar{M}_n(\theta) \cong \left[\frac{\mu+\gamma}{1 - Ke^{-(\mu+\gamma)\theta}} \right] \left[\frac{1}{K} \right]^{(n-1)} \quad (\text{A.30}).$$

Apéndice B. La definición de transformada Z es

$$P(z, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} z^{-n} P_n(\theta) \quad |z| \geq 1$$

Apéndice C. La expansión en series de potencias de α de las siguientes funciones son

$$\frac{1}{1-\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \quad \text{para } |\alpha| \leq 1$$

$$e^{K\theta\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(K\theta\alpha)^n}{n!}$$

Apéndice D.

$$\sum_{n=2}^{\infty} (\theta - nK) \alpha^n = \frac{\theta\alpha^2}{1-\alpha} - \frac{K\alpha^2(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^2[\theta(1-\alpha) - K(2-\alpha)]}{(1-\alpha)^2}$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} \left[\sum_{m=0}^{n-1} \left(\frac{n-m}{m!} \right) (K\theta)^m \right] \alpha^n = \frac{\alpha e^{K\theta\alpha}}{(1-\alpha)^2} - \alpha = \frac{\alpha[e^{K\theta\alpha} - (1-\alpha)^2]}{(1-\alpha)^2}$$

Apéndice E. el momento k-ésimo de la distribución está dado por

$$M^{(k)} = \lim_{z \rightarrow 1} M_z^{(k)} = \lim_{z \rightarrow 1} \left[\frac{\partial^k M(z, \theta)}{\partial (\ln z^{-1})^k} \right]$$

Apéndice F.

$$\sum_{n=2}^{\infty} \alpha^n = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad \text{para } |\alpha| \leq 1$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} n\alpha^n = (2-\alpha) \left[\frac{\alpha}{1-\alpha} \right]^2 \quad \text{para } |\alpha| \leq 1$$

Referencias

- 1) Mills M.F., R.G. Gilbert y D.H. Napper, *Macromolecules*, **23**, 4247 (1990).
- 2) Mills M.F., R.G. Gilbert, D.H. Napper, A.R.Rennie y R.H. Ottewill, *Macromolecules*, **26**, 3553 (1993).
- 3) Croxton C.A., M.F. Mills, R.G. Gilbert y D.H. Napper, *Macromolecules*, **26**, 3563 (1993).
- 4) Chen S.A. y S.T. Lee, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 443 (1990).
- 5) Maxwell I.A., B.R. Morrison, R.G. Gilbert, D.F. Sangster y D.H. Napper, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **53**, 233 (1992).
- 6) Casey B.S., B.R. Morrison, I.A. Maxwell, R.G. Gilbert y D.H. Napper, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **32**, 605 (1994)
- 7) Hawket B.S., D.H. Napper y R.G. Gilbert, *J.C.S. Faraday Trans. I*, **76**, 1323 (1980).
- 8) Ames W. F., *Nonlinear Ordinary Differential Equations in Transport Processes*, Academic Press, Londres, 1968.
- 9) Boyce W.E. y R.C. DiPrima, *Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera*, 3a. edición, LIMUSA, México, D.F., 1992.
- 10) Clay P.A. y R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **28**, 552 (1995).
- 11) Lansdowe S.W., R.G. Gilbert, D.H. Napper y D.F. Sangster, *J.C.S. Faraday Trans. I*, **76**, 1344 (1980).
- 12) Tobolsky A. V. y J. Offenbach, *J. Polym. Sci.*, **16**, 31 (1955).

Capítulo 3.

Descripción del método experimental.

En un sistema de polimerización en emulsión existen varios y muy diversos fenómenos a través de las distintas etapas de reacción. Sin embargo, es deseable poder hacer una interpretación de los datos experimentales obtenidos en donde las incertidumbres inherentes sean mínimas; para lo cual es necesario escoger a una etapa de la polimerización y aislarla de la influencia de los demás fenómenos presentes en las otras; de esta forma se está en posibilidad de comprender a dicha etapa en particular y, luego poder extender el análisis a las restantes. Una forma sencilla de iniciar el estudio de estos sistemas consiste en seleccionar a la etapa II y sustraerla de la influencia de la nucleación presente en la etapa I y de los fenómenos asociados a la terminación en la etapa III. En la práctica esta condición se consigue mediante el sembrado, que es la acción de poner en el sistema un látex monodisperso ó semilla elaborado previo al inicio de la reacción. El uso de un látex monodisperso, es decir de partículas que tienen aproximadamente el mismo volumen, permite una interpretación más sencilla de los resultados, puesto que los coeficientes cinéticos que caracterizan la dinámica del sistema dependerán de sólo un parámetro: el tamaño de la partícula promedio.

3.1. Obtención de látex monodisperso (semilla).

En la elaboración de la semilla de poliestireno se usó estireno (PEMEX) purificado por destilación a presión reducida con punto de ebullición de 38 °C, el surfactante fue DISPONIL SUS 87 SPECIAL (Henkel KGaA) con 30 % de sustancia activa, agua desionizada, bicarbonato de sodio R.A. (Baker) y persulfato de potasio R.A. (Baker) como iniciador. Se preparó mediante el método siguiente: en un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 1 lt. fueron puestas las cantidades siguientes: estireno (25 g), agua (875 g), jabón (14.8 g) y bicarbonato de sodio (1 g). La mezcla se agitó a 250 r.p.m.; a la emulsión obtenida se le burbujó N₂ durante 30 min. a temperatura ambiente; a continuación fue calentada hasta 80 °C y se inyectó persulfato de potasio recristalizado (2.642 g) disuelto en agua (20 ml). La polimerización para las semillas se efectuó en estas condiciones y con atmósfera de nitrógeno, durante 16 horas. El látex obtenido fue caracterizado por dispersión de luz dinámica en un fotómetro Brookhaven Instruments Corporation; la distribución de tamaños de partículas medida se ajusta bien por una distribución

normal con media 57 nm y variancia de 0.019; la naturaleza angosta de esa distribución nos sugiere que el método de preparación de semillas fue adecuado. La concentración de semillas obtenida fue de $(2.2 \pm 0.1) \times 10^{17}$ partículas dm^{-3} .

3.2. Técnicas experimentales para el seguimiento de la conversión de monómero a polímero.

Las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los experimentos fueron seleccionadas para poder observar el efecto de la concentración de iniciador sobre los coeficientes cinéticos ρ , κ y c , y sobre la evolución del peso molecular. La selección se basó en los resultados de Hawket y colaboradores⁽¹⁾; su trabajo muestra que se pueden identificar diferentes regiones experimentales en función de la concentración de iniciador. Estas regiones son consecuencia del proceso particular que controla la reacción global y se pueden determinar por los valores relativos de los coeficientes cinéticos ρ , κ y c . Adicionalmente, la técnica de "sembrado" evita la formación de nuevas partículas, particularmente si se trabaja por debajo del valor de la concentración micelar crítica CMC. Todas las cinéticas fueron medidas en sistemas sembrados con el látex obtenido anteriormente. El seguimiento fue hecho a través de dos técnicas: dilatometría y gravimetría. Con la finalidad de poder comparar ambas técnicas, se realizaron experimentos independientes con condiciones de reacción similares. Ver tabla 3.I. La variable que se manejó fue la concentración de iniciador, en tres diferentes niveles. Todas las corridas fueron realizadas a 50 °C y con aproximadamente la misma concentración de partículas de látex $(7.3 \pm 0.1) \times 10^{15}$ partículas dm^{-3} . El estireno se destiló bajo presión reducida (punto de ebullición de 38 °C) antes de cada corrida; también se usaron DISPONIL SUS 87 como jabón en concentración menor a la concentración micelar crítica y agua desionizada; el iniciador empleado fue persulfato de potasio R.A. recristalizado. Se puso especial interés en la limpieza del material de vidrio, ya que se usó mezcla crómica para una mejor limpieza y el enjuague final se hizo con agua desionizada; el material se secó en estufa. Las técnicas experimentales mediante las cuales se siguió la cinética de polimerización fueron las siguientes:

3.2.1 Dilatometría. Experimentos 1, 2 y 3; en un matraz erlenmeyer de 125 ml. con boca y tapón esmerilados se pusieron las cantidades de estireno $(8.34 \pm 0.58 \text{ g})$, surfactante DISPONIL SUS 87 $(0.54 \pm 0.02 \text{ g})$, semilla $(2.98 \pm 0.08 \text{ g})$ y agua $(106.5 \pm 1.8 \text{ g})$; la mezcla, con burbujeo de nitrógeno, se agitó con un magneto durante 30 min y posteriormente se puso 15 min. en un baño de ultrasonido para formar la emulsión y permitir que las partículas de látex se hinchen con el monómero hasta la concentración de saturación. La emulsión formada fue

vaciada en un dilatómetro (con volumen de 125 ml). Este, a su vez, se sumergió en un baño abierto con circulación de agua, cuyo control de la temperatura se hizo a través de un equipo Neslab RTE-110. A continuación se calentó hasta 50.0 ± 0.5 °C; una vez alcanzada esta temperatura, se agregó el persulfato de potasio disuelto en 2 g de agua e inmediatamente se puso en marcha el cronómetro. Las mediciones de la contracción en la altura del tubo capilar fueron hechas a intervalos de 1 min, con un catetómetro marca Gaertner Cientific Corporation cuya precisión es de 0.005 cm. De esta forma se obtuvieron, indirectamente, los datos de conversión contra tiempo para cada experimento particular.

3.2.2 Gravimetría. Estos experimentos se efectuaron en un reactor de vidrio tipo tanque agitado con chaqueta de calentamiento, volumen de 1 300 ml y buena agitación, diseñado ex-profeso, figura 3.1. El diseño del reactor está concebido para poder efectuar la reacción en una atmósfera libre de oxígeno, es decir que se impida la entrada de aire al sistema durante la reacción. También fue importante lograr una buena agitación, puesto que durante la reacción posibilita mantener condiciones homogéneas en el interior del reactor e impide la existencia de zonas estancadas (sin agitación); lo cual significa que no existan gradientes en las concentraciones de reactivos y productos, y en la temperatura. El control de la agitación se hizo a través de un controlador de velocidad de giro marca G. K. Heller Corp., fijándola en 250 rpm. El eje del agitador está fabricado en vidrio esmerilado. La temperatura se controló mediante un baño Neslab RTE-110.

TABLA 3.I. Arreglo experimental.

Experimento Iniciador mol/dm ³ temperatura (°C)	Dilatometría			Gravimetría		
	1	2	3	4	5	6
	3.16×10^{-3}	3.05×10^{-4}	3.34×10^{-5}	2.98×10^{-3}	2.97×10^{-4}	3.06×10^{-5}
	50	50	50	50	50	50

concentración de semillas $(7.3 \pm 0.1) \times 10^{15}$ partículas dm⁻³
concentración de estireno 0.66 mol dm⁻³

En los experimentos 4, 5 y 6, se pusieron las cantidades siguientes de estireno (79.03 ± 0.11 g), surfactante DISPONIL SUS 87 (5.03 ± 0.05 g), semilla (30.78 ± 0.01 g) y agua (1156.3 ± 2.6 g); la mezcla, con burbujeo de nitrógeno, se agitó a 250 r.p.m. durante 2 hr a temperatura de 20.0 ± 0.1 °C con la finalidad de que las partículas de látex se hinchen con monómero hasta la concentración de equilibrio. A continuación se calentó hasta 50.0 ± 0.1 °C;

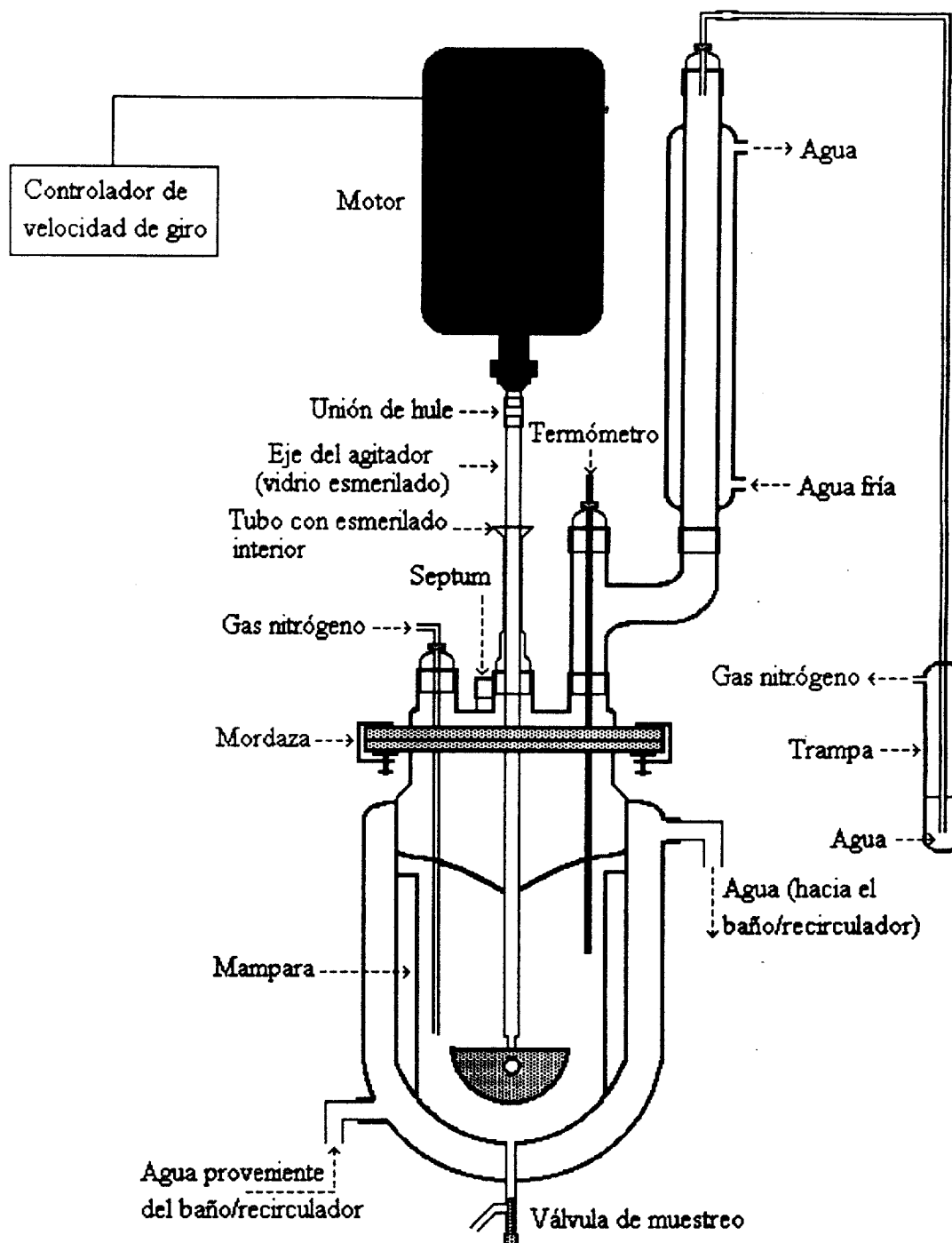


Figura 3.1. Esquema del equipo empleado para la polimerización en emulsión y su seguimiento a través de gravimetría.

una vez alcanzada esta temperatura, se inició la reacción mediante la inyección de persulfato de potasio disuelto en 15 ml agua, inmediatamente se puso en marcha el cronómetro. La reacción se efectuó bajo atmósfera de nitrógeno.

Para medir la conversión de monómero a polímero se procedió de la manera siguiente: en un frasco vial tomamos muestras del volumen de reacción a distintos tiempos; mediante la adición de 3 gotas de solución de hidroquinona 50 ppm y enfriamiento se inhibió la reacción. Cantidades pesadas de estas muestras (9.93 ± 0.67 g) fueron precipitadas con metanol y 5 ml solución de NaCl 3.3 M; los precipitados se filtraron en un equipo de filtración Millipore (XX15 047 00) con membranas Durapore (GVWP 047 00); se lavaron con metanol y agua destilada; fueron secados en estufa a 70°C y vacío de 58 cm de Hg manométrico. Finalmente, a través de este procedimiento obtuvimos el polímero formado a distintos tiempos de reacción, para el análisis cuantitativo.

3.3. Medición de la distribución de pesos moleculares.

Cada una de las muestras de polímero obtenidas por gravimetría se analizaron por cromatografía de permeación en gel y dispersión de luz, en un equipo Waters Associates acoplado en línea a un fotómetro de dispersión de luz estática con 15 detectores a multi-ángulo DAWN F de Wyatt Technology Corporation y a un detector de índice de refracción (IR); la figura 3.2 muestra un esquema del dispositivo de medición y adquisición de datos. La configuración de este sistema de medición permite la obtención de los pesos moleculares absolutos.

A grandes rasgos, el funcionamiento del sistema es el siguiente: el solvente usado (fase móvil) fue tolueno de Fisher Scientific grado HPLC. La bomba mantiene un flujo constante de solvente a través del sistema,. Es importante la constancia en el flujo, dado que sus fluctuaciones también son registradas por el detector del índice de refracción, obteniéndose una señal errónea. Se trabajó a razón de 1 ml/min. A través de la inyección se incorpora la disolución del polímero al flujo, el volumen del lazo (capacidad volumétrica del inyector) es de 0.5 ml. Las columnas cromatográficas realizan el fraccionamiento ó separación de las moléculas de los polímeros en función de su radio hidrodinámico, eluyendo primeramente las moléculas más grandes y hasta el final las más pequeñas. Dichas columnas están empacadas con materiales porosos, y es por esta razón que las moléculas pequeñas son retenidas un tiempo mayor dado que su recorrido a través de los intersticios del empaque es mayor que el correspondiente a las moléculas grandes. El sistema está constituido por cuatro columnas cromatográficas, tres de

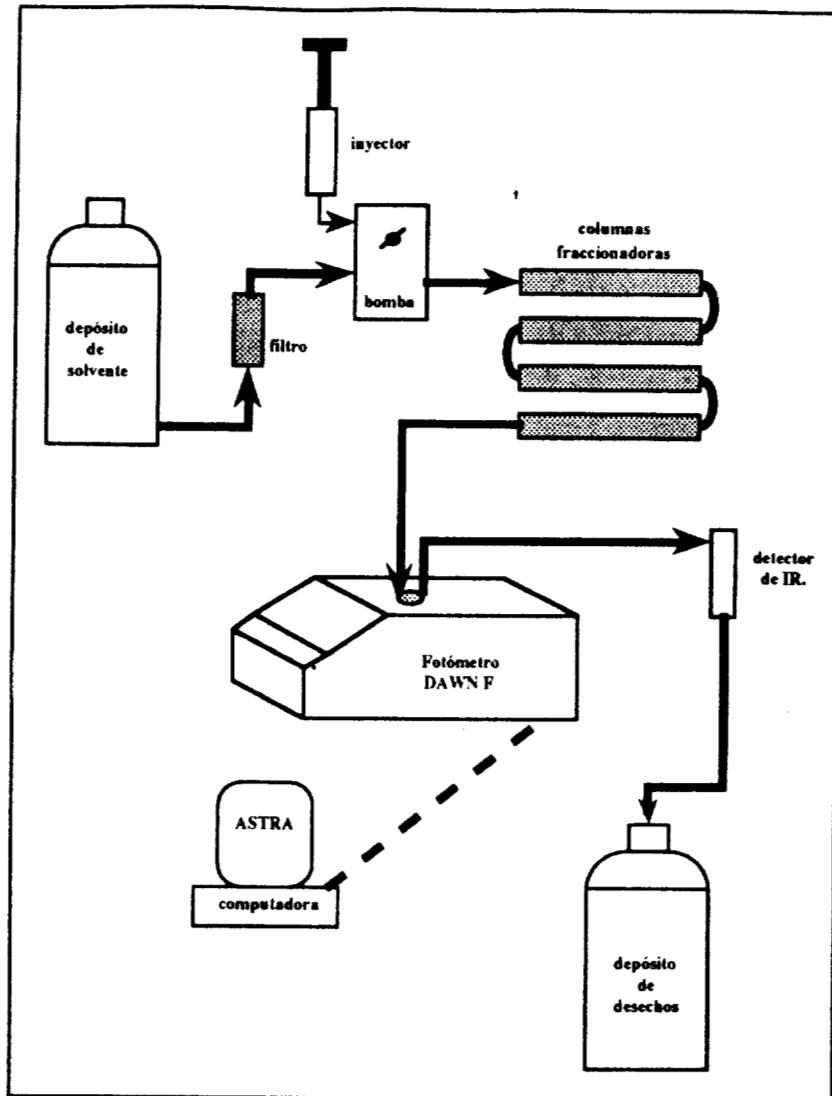


Figura 3.2. Dispositivo experimental CPG - fotómetro de dispersión de luz estática para la medición de pesos moleculares absolutos.

ellas son PLgel de Hewlett Packard con tamaños de poros de 10^4 , 10^5 y 10^6 Angstrom respectivamente y, una μ styrigel de Waters Associates con tamaño de poro de 500 \AA . Las dimensiones de las columnas son de 300 mm de longitud por 7.5 mm de diámetro interno. Mediante una curva de calibración, basadas en estándares de peso molecular conocido permite la obtención de los valores límites o extremos del volumen (volumen intersticial) en donde el fraccionamiento de los polímeros se lleva a cabo, y corresponde a la región lineal del gráfico log del peso molecular en función del volumen de elución. En la tabla 3.II se muestran los estándares de poliestireno utilizados; los de peso molecular de 17.5 k, 1 200 k y 3 000 k son de

Waters Associates, los restantes de Pressure Chemical. En la figura 3.3 se muestra la curva de calibración del sistema de columnas obtenida con los estándares de poliestireno y con tolueno (Fisher Scientific, grado HPLC) como fase móvil.

TABLA 3.II. Estándares de poliestireno para la obtención de la curva de calibración de las columnas cromatográficas.

peso molecular (estándar)	peso molecular (curva de calibración)	peso molecular (gráfico de Debye)	volumen de elución (ml)
3 000 k	1 961 k	1 643 k	22.257
2 000 k	1 651 k	1 350 k	22.651
1 200 k	1 379 k	1 064 k	23.063
900 k	1 005 k	730 k	23.788
400 k	426 k	318 k	25.750
200 k	169 k	152 k	27.863
90 k	89 k	70 k	29.328
17.5 k	18.4 k	12.8 k	32.939

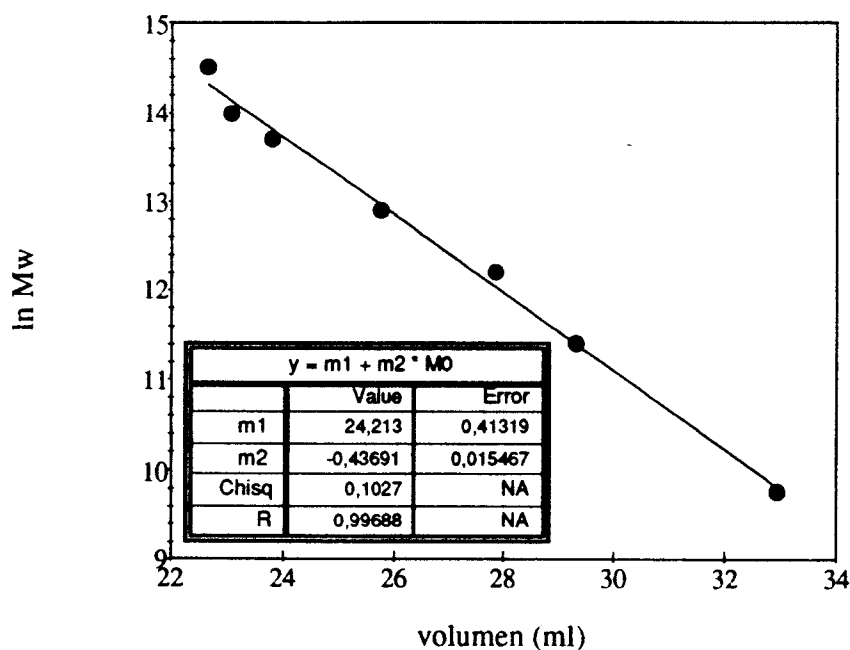


Figura 3.3. Curva de calibración del sistema de 4 columnas cromatográficas con tolueno y estándares de poliestireno.

La dispersión de la luz solar por las partículas de polvo dispersas en la atmósfera es un ejemplo del fenómeno de dispersión de luz; del mismo modo, las moléculas de polímero disueltas en el solvente dispersan la luz incidente en una cantidad muy superior de la correspondiente al solvente. El aparato para la medición de la luz dispersada consiste de una fuente de luz láser He-Ne con longitud de onda $\lambda=632.8$ nm y potencia de 5 mW; la celda de dispersión es del tipo F2 con índice de refracción 1.617 y volumen de 67 μ l, diseñada para operar a un gasto de 1 ml/min; el sistema de detección consiste de 15 detectores ópticos cuyas posiciones relativas al haz de incidencia (ángulo de observación) están en la tabla 3.III; también se dan los ángulos de dispersión en tolueno; la relación entre ambos ángulos está dada a través de la ley de Snell. Por otra parte, es indispensable la normalización de los detectores con respecto al detector 11, puesto que para este detector, el ángulo de observación y el ángulo de dispersión son iguales. La normalización tiene como objeto conseguir que las mediciones de la luz dispersada tengan la misma base, es decir, el mismo volumen de dispersión. El equipo se operó con la celda F2 e inyector manual. La calibración del DAWN-F se llevó a cabo con solvente puro (tolueno) obteniéndose la constante del instrumento $A_{ins} = 2.0677 \times 10^{-5}$ y la constante de configuración específica $A_{csc} = 8.4999 \times 10^{-6}$, para mayor información ver las referencias (2,3).

TABLA 3.III. Angulos de observación para cada detector en el DAWN-F

detector	ángulo fijo del detector	ángulo de dispersión en tolueno
1	26.59 °	-----
2	29.05 °	-----
3	32.00 °	23.27 °
4	35.54 °	28.17 °
5	39.80 °	33.67 °
6	45.00 °	40.00 °
7	51.34 °	47.41 °
8	59.04 °	56.13 °
9	68.20 °	66.28 °
10	78.69 °	77.73 °
11	90.00 °	90.00 °
12	101.31 °	102.27 °
13	111.80 °	113.72 °
14	120.46 °	123.87 °
15	128.66 °	132.59 °
16	135.00 °	140.00 °
17	140.19 °	146.33 °
18	144.46 °	-----

El detector del índice de refracción (IR) es un refractómetro de la serie R-401 de Waters Associates. Estos detectores son extremadamente sensibles a los cambios de concentración de las soluciones líquidas. Para obtener una buena señal de la masa de polímero por unidad de volumen se requiere que sus moléculas tengan un tamaño mayor a 10 nm. Las señales analógicas generadas por los detectores del fotómetro y del IR son convertidas a señales digitales, mediante una tarjeta DT2801-A, para poder procesar en una computadora la información adquirida. El paquete de software utilizado es el ASTRA versión 2.11 de Wyatt Tech. Corp. Dicho paquete dispone de tres métodos para calcular la distribución de pesos moleculares. El método usado en el presente trabajo fue el del incremento diferencial del índice de refracción de la disolución con respecto al cambio de la concentración de soluto dn/dc , en el cual se requiere conocer con precisión el valor de dn/dc a la temperatura en la que se lleva a cabo la corrida. La calibración del detector de IR se realizó en tolueno, obteniéndose un valor para la constante del detector de IR, α , de 1.8415×10^{-3} IR/V, ver referencias (2,3). El incremento diferencial del índice de refracción de la disolución con respecto a cambio de la concentración de soluto, para nuestro sistema particular de poliestireno en tolueno a 23 °C es 0.110 ml/g.

3.4. Medición del tamaño de partícula.

A cada una de las muestras de látex obtenidas del reactor durante el seguimiento de la polimerización, se le midió el tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica en un equipo Brookhaven Laser Light Scattering System BI-9000AT de Brookhaven Instruments Corporation, con el detector a 90° respecto a la dirección de incidencia del haz de luz monocromática. La figura 3.4 muestra un esquema de este dispositivo experimental.

Este equipo mide la intensidad de la luz dispersada como consecuencia del tamaño de las partículas y de su movimiento browniano que experimentan, obteniéndose la función de correlación $G(r)$ entre las intensidades promedio de la luz dispersada correspondientes a un tiempo dado y otro anterior (que generalmente es a tiempo cero), durante un periodo predeterminado. El fototubo es el sensor que registra continuamente las intensidades de luz dispersada, mientras que el correlador es un dispositivo que genera a la función de correlación. Por otra parte, la función de correlación se suele ajustar a varios modelos físicos; para este caso particular, el software que posee dicho equipo ajusta a la función de correlación cuatro diferentes modelos que originan sus correspondientes funciones de distribución de tamaños de partículas y, por supuesto que se tendrán cuatro diferentes ajustes. Sin embargo, sólo cuando los valores

promedios del tamaño de partículas son cercanos entre sí, entonces es que se podrá tener cierta certeza acerca del tamaño promedio de partícula⁽⁴⁾.

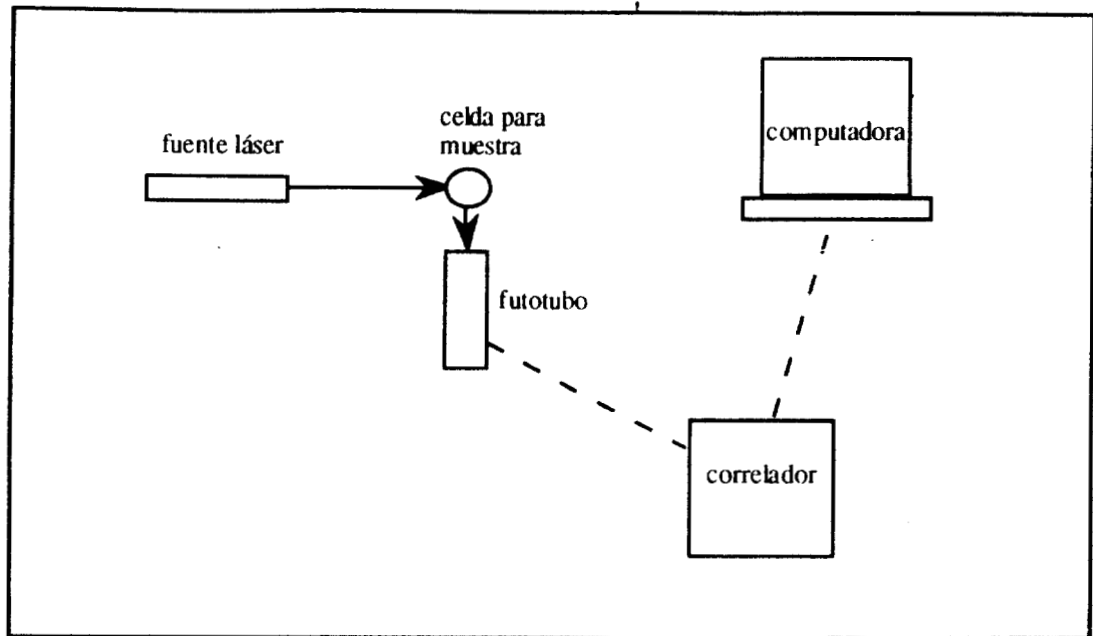


Figura 3.4 Dispositivo experimental del fotómetro de dispersión de luz dinámica para la medición del tamaño promedio de partícula.

El procedimiento fue el siguiente: con una micro-jeringa se tomaron 2 μ litros del seno de las muestras de látex y se diluyeron en agua contenida en una celda para dispersión de luz. El agua usada fue desionizada y filtrada en un equipo Millipore con membranas de tamaño de poro de 0.22 micras. Para lograr la dispersión de las partículas del látex en el agua, las celdas se pusieron en ultrasonido durante 5 min; la medición de la luz dispersada por las partículas se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: 23 $^{\circ}$ C, viscosidad del agua 1 cp, índice de refracción del agua 1.332 y longitud de onda del láser 488 nm.

Referencias

- 1) Hawkett, B.S., D.H. Napper y R.G. Gilbert, J. Chem. Soc. Faraday I, 76, 1323 (1980).
- 2) Instruction Manual for the DAWN Model F, Wyatt Technology Corporation, Santa Bárbara, USA (1993).
- 3) Villegas Gasca J. A., Tesis de Maestría "Estudios físicoquímicos y de cinética de degradación en polímeros de silicio", Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México, D.F., agosto 1994.
- 4) Instruction Manual for the Brookhaven Laser Light Scattering System, Brookhaven Instruments Corporation, Nueva York, USA (1989).



Capítulo 4

Resultados experimentales.

4.1 Mediciones de las cinéticas de polimerización.

Se presentan las mediciones de conversión fraccional contra tiempo de los experimentos sembrados.

4.1.1 Dilatometría. La figura 4.1 muestra las curvas de conversión contra tiempo obtenidas por dilatometría, para los experimentos sembrados 1, 2 y 3. En esta técnica, la conversión de monómero a polímero χ es inversamente proporcional a la contracción de la altura de la emulsión en el tubo capilar Δh ; de manera que la relación entre estas variables está dada por

$$\chi = \frac{\Delta h}{h_0 - h_\infty} = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_\infty} \quad (4.1)$$

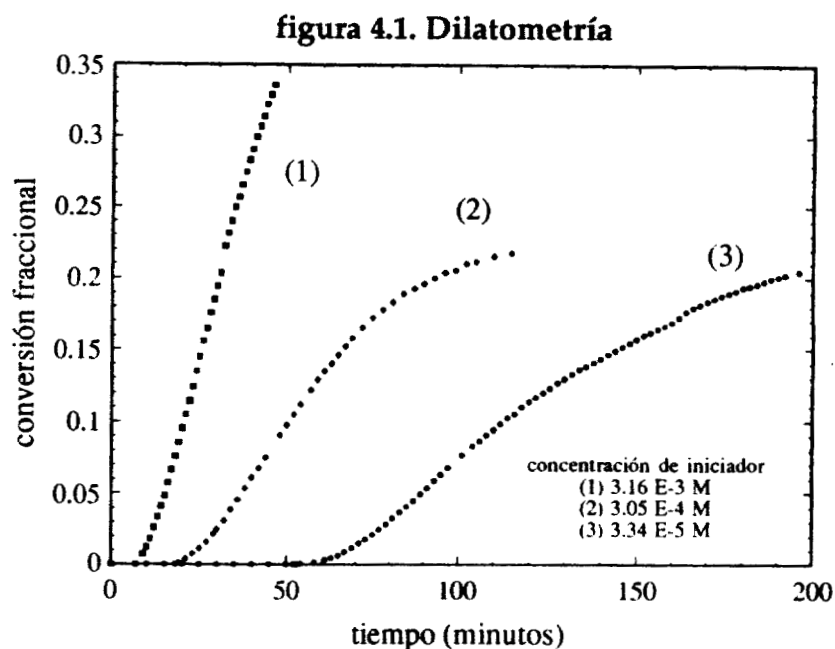
donde h es la altura de la emulsión en el tubo capilar a cualquier tiempo, h_0 es la altura al inicio de la reacción ($t = 0$) y h_∞ es la altura a conversión total ($t \rightarrow \infty$). Resulta muy conveniente, para el cálculo de la conversión, conocer el valor de $h_0 - h_\infty$ para el dilatómetro usado en los experimentos.

Una vez iniciado el experimento (a través de poner en el sistema el iniciador químico) se midió la contracción de la altura a intervalos de 1 min. La duración de cada experimento en particular varió en función de la concentración de iniciador agregado (ver figura 4.1); sin embargo, se dejó que en el sistema la reacción continuara durante 24 horas, tiempo en el cual se supuso la conversión total, obteniéndose de esta manera un valor para $h_0 - h_\infty$ de 22.495 cm. Así, la estimación del factor de contracción da

$$f = \frac{\pi r^2 \Delta h}{m} = \frac{\pi (0.1425 \text{ cm})^2 (22.495 \text{ cm})}{8.34 \text{ g}} = 0.172 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad (4.2)$$

donde r es el radio del tubo capilar y m la masa del estireno. Este valor concuerda razonablemente bien con el estimado por Hawket y colaboradores⁽¹⁾: $0.175 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ obtenido a

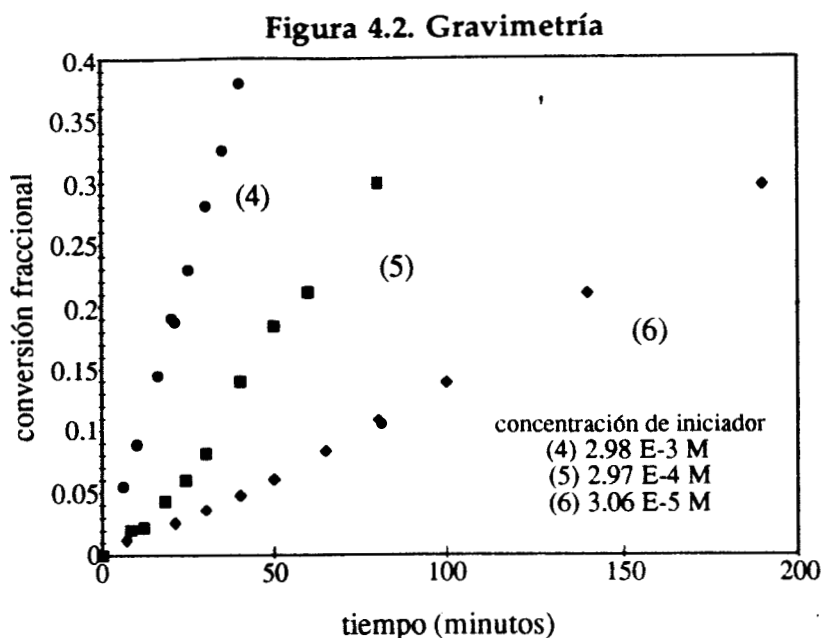
través de experimentos similares y, con el de Patnode y Scheiber⁽²⁾: $0.181 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ calculado a partir de la diferencia de densidades entre el monómero y el polímero.



4.1.2 Gravimetría. La figura 4.2 contiene los resultados de conversión contra tiempo obtenidos por gravimetría para los experimentos 4, 5 y 6. Para el cálculo de la conversión se procedió de la siguiente manera

$$\chi = \frac{M_s}{F_m M_h} \quad (4.3)$$

donde F_m es la fracción masa inicial de monómero en la emulsión, M_h es la masa de emulsión correspondiente a la muestra obtenida al tiempo t y, M_s es la masa seca de polímero precipitada, precisamente, de la muestra M_h . Por otra parte, los valores de las masas de semilla y de los compuestos no volátiles (surfactante, inhibidor, etc.) están dentro del error experimental cometido.



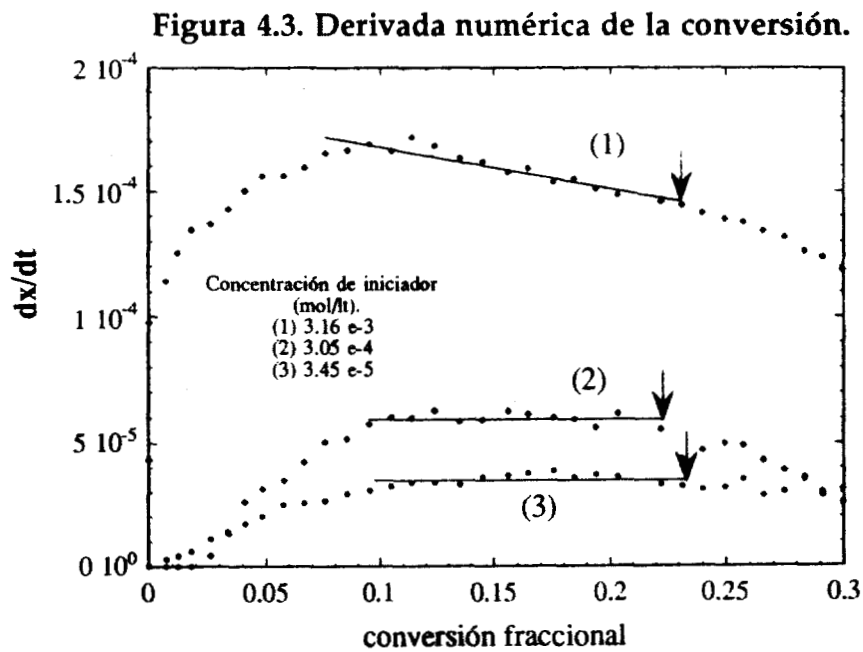
Tanto en los experimentos de dilatometría como en los de gravimetría, las curvas de conversión en función del tiempo exhiben un aumento en la tasa de polimerización hasta que se alcanza un estado estacionario. Este comportamiento previo al establecimiento del estado estacionario ha sido reportado⁽¹⁾. El tiempo en que éste se establece depende de la concentración de iniciador. En ambos casos, la polimerización térmica, debida a la producción de radicales libres por la temperatura, no se presentó.

La comparación de las curvas obtenidas por dilatometría contra las de gravimetría, para condiciones experimentales similares, muestra que las cinéticas de polimerización son equivalentes, puesto que las tasas de polimerización son las mismas, dentro del error experimental cometido, ver tabla 4.I. Sin embargo, el período de inducción es mucho mayor en los experimentos de dilatometría. Lo anterior tiene que ver con la forma cómo se arrancó el experimento: en las corridas hechas por gravimetría se tuvo un mejor control en la desoxigenación de la mezcla de reacción debida a las características del equipo. En principio, existe una reacción química paralela y mucho más rápida que la de polimerización, que consume radicales libres. Esta reacción se detiene cuando se ha agotado el oxígeno disuelto en la emulsión. Es hasta este momento, cuando la reacción de polimerización comienza a ser significativa. Este fenómeno es el causante de que el periodo de inducción sea mayor en los

experimentos de dilatometría. Los experimentos seguidos por gravimetría permiten establecer el tiempo que consume, estrictamente, el período de inducción.

4.2 Cálculo de los parámetros cinéticos.

La figura 4.3 muestra la gráfica de la derivada numérica de los datos de conversión contra tiempo en función de la conversión para los experimentos 1, 2 y 3. El cambio en la pendiente, indicado mediante la flecha, significa el final de la etapa II de la polimerización. adicionalmente, como una consecuencia del período de inducción, también puede notarse la gran variación en los valores de la pendiente para conversiones menores a 8 %. De esta manera, el régimen permanente, entendido este como el periodo en el cual el número promedio de radicales libres por partícula tiene un valor constante, corresponde al comportamiento lineal.



Por otra parte, en el experimento 1, el cual corresponde a la mayor concentración de iniciador, la tasa de reacción disminuye ligeramente con la conversión. Este comportamiento puede ser atribuido, principalmente, a dos causas: 1) el valor promedio de los radicales libres

Figura 4.4. Regresión lineal a los datos de dilatometría.

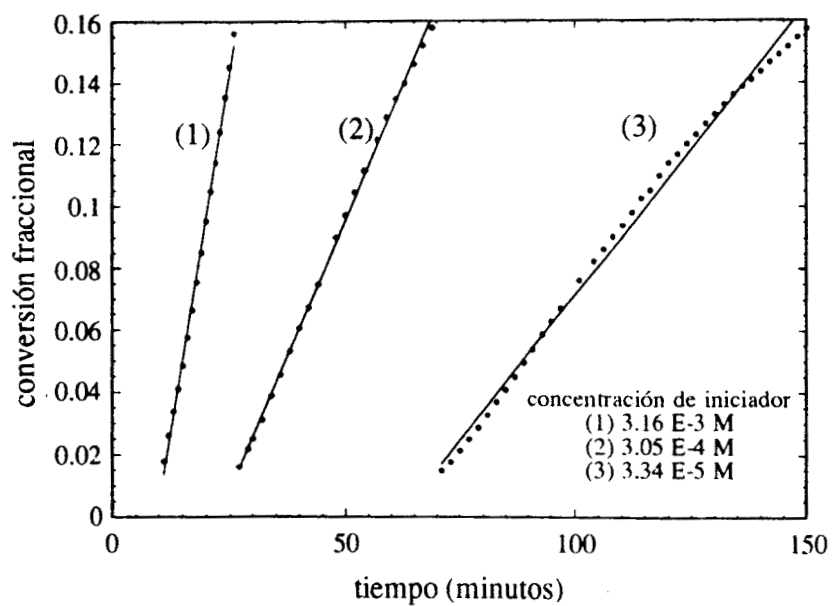
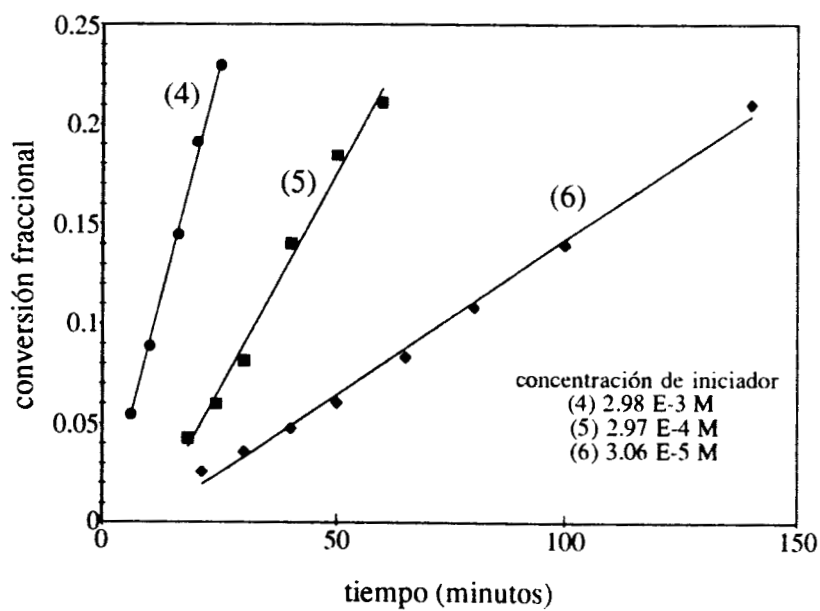


Figura 4.5. Regresión lineal a los datos de gravimetría.



por partícula es 0.5 y, 2) la concentración de monómero en el interior de las partículas disminuye. En el primer punto, la relativamente alta concentración de iniciador y el hecho de que el monómero sea estireno, permiten suponer que $\bar{n}_{es} = 0.5$. Al existir una relativa alta concentración de radicales por partícula, la rapidez de consumo de monómero (tasa de reacción) es mayor que la rapidez del proceso difusivo que abastece de monómero a la reacción, provocando una ligera disminución en el valor de la concentración de monómero en el interior de las partículas. Sin embargo, en los experimentos 2 y 3, en los cuales la concentración de iniciador es sensiblemente menor, la tasa de reacción permanece constante.

A continuación se presenta el ajuste por regresión lineal a los datos de conversión contra tiempo de la etapa II de la polimerización. La figura 4.4 muestra los experimentos de dilatometría (experimentos 1, 2 y 3); en tanto que la figura 4.5 contiene los experimentos de gravimetría (experimentos 4, 5 y 6). Los valores estimados de las ordenadas al origen y las pendientes de las rectas están resumidas en la tabla 4.I. Es a partir de estos datos que se hace la determinación de los valores de los coeficientes cinéticos, bajo las técnicas presentadas por Hawkett y colaboradores⁽¹⁾. En este enfoque, para el caso cinético 1, los coeficientes cinéticos de captura y desorción de radicales libres ρ y κ , respectivamente, y el número promedio de radicales libres \bar{n}_{es} están dados, de acuerdo con las ecuaciones (1.25) y (1.26), por

$$\rho = -\frac{a^2}{Ab} \quad \kappa = -\frac{a}{b} \quad (1.25), \quad \bar{n}_{es} = \frac{\rho}{\kappa} \quad (1.26)$$

donde a y b son la pendiente y la ordenada al origen de la recta que se obtiene de la gráfica de conversión contra tiempo en el estado estacionario y, A está definida por la ecuación (1.7)

$$A = \frac{k_p N_C C_M}{[M]_0 N_A} \quad (1.7)$$

De acuerdo con los resultados experimentales de Hawkett y colaboradores⁽¹⁾, la variación de la concentración de monómero en la partícula se supone lineal, conforme la ecuación (2.1)

$$C_M = C_M^0 (1 - \xi\chi) \quad (2.1)$$

también se sabe que la conversión fraccional está dada por la ecuación (1.6)

$$\chi(t) = \frac{k_p N_C C_M}{[M]_0 N_A} \int_0^t \bar{n}(t') dt' = A \int_0^t \bar{n}(t') dt' \quad (1.6)$$

Ahora, derivando la ecuación (1.6) con respecto al tiempo y sustituyendo en ella a la (2.1), para el estado estacionario se tiene

$$\frac{d\chi}{dt} = A^0 C_M^0 \bar{n}_{es} - A^0 C_M^0 \bar{n}_{es} \xi \chi \quad (4.4)$$

donde $A^0 = \frac{k_p N_C}{[M]_0 N_A}$

El valor de A se estimó a partir de los datos del experimento 1, mediante la extrapolación al origen de la recta que define la variación de la tasa de reacción (figura 4.3), dado que para concentración de iniciador alta es muy probable que $\bar{n}_{es} = 0.5$, caso cinético II. Los valores de los coeficientes cinéticos calculados se presentan en la tabla 4.I.

TABLA 4.I. VALORES DE LOS COEFICIENTES CINÉTICOS.

Experimento	Dilatometría			Gravimetría		
	1	2	3	4	5	6
Iniciador mol/dm ³	3.16 X10 ⁻³	3.05X10 ⁻⁴	3.34x10 ⁻⁵	2.98x10 ⁻³	2.97x10 ⁻⁴	3.06x10 ⁻⁵
intercepto 10 ²	- 9.12 ± 0.14	- 7.46 ± 0.23	- 11.3 ± 0.2	- 0.38 ± 0.37	- 3.88 ± 0.96	- 1.33 ± 0.35
pendiente 10 ⁵ (s ⁻¹)	15.7 ± 0.1	5.64 ± 0.07	3.07 ± 0.04	15.8 ± 0.3	7.15 ± 0.4	2.59 ± 0.08
ρ (s ⁻¹)	3.73x10 ⁻²	5.43x10 ⁻³	1.48x10 ⁻⁴			
κ (s ⁻¹)	-----	7.09x10 ⁻³	6.00x10 ⁻⁴			
\bar{n}_{es}	0.42	0.15	0.08	0.42	0.19	0.07

concentración de semillas $(7.3 \pm 0.1) \times 10^{15}$

concentración de estireno 0.66 mol dm⁻³

temperatura 50 °C.

4.3 Medición de la distribución de pesos moleculares y su evolución en el tiempo.

El dispositivo experimental constituido por el cromatógrafo de permeación en gel acoplado en línea al fotómetro de dispersión de luz permite la medición de la distribución de pesos moleculares. Las figuras siguientes, desde la 4.6 hasta la 4.11, muestran la señal registrada por el detector 11 del fotómetro como función del volumen de elución (o cromatograma), para varias muestras del experimento 6 (ver tabla 4.I) obtenidas a distintos tiempos. El procesamiento de los datos obtenidos de la cromatografía, mediante el método de la

variación del índice de refracción con respecto a la concentración, se hizo con el paquete ASTRA de Wyatt Tech. Los resultados de las mediciones no muestran variación en el tiempo.

Por otra parte, a cada elemento diferencial de volumen de elución le corresponde un peso molecular característico, el cual es evaluado a través de la relación de Raleigh midiendo las intensidades de luz dispersada en distintas posiciones. el procedimiento para el cálculo anterior está implementado en el software del dispositivo experimental bajo el nombre de EASI de Wyatt Tech. Este paquete es exclusivo para el procesamiento de los datos coleccionados a través de dispersión de luz estática. De esta manera, para cada cromatograma se obtiene la distribución de pesos moleculares correspondientes. Las figuras 4.12 hasta la 4.17 muestran las mencionadas distribuciones para el experimento 6. Nuevamente, los resultados de las mediciones no muestran variación en el tiempo.

Es desafortunado el hecho de que las columnas cromatográficas no tengan la resolución requerida. Esta situación condujo a que tanto los cromatogramas como las DPM no presenten sensibilidad a la conversión (o tiempo). Por esta razón, y sólo como ilustración de los resultados obtenidos de las mediciones por la técnica de CPG-DL es que se han mostrado los resultados correspondientes al experimento 6. Sin embargo, los pesos moleculares promedios son del orden de 10^6 mol/g; estos valores son del mismo orden que los predichos por el modelo de distribución de pesos moleculares desarrollados en el capítulo 2, y también son congruentes con los predichos por el modelo y las mediciones hechas por Storti y colaboradores⁽³⁾.

4.4 Medición del tamaño promedio de partícula y su evolución en el tiempo.

Las figuras 4.18 y 4.19 muestran los histogramas del diámetro de las partículas para la muestra obtenida a los 30 min del experimento 6. En la primera figura, para el ajuste de la función de correlación se usó la función multiexponencial denominada por el manual del fotómetro como NNLS; mientras que para la segunda, la CONTIN. Como se puede ver en dichas figuras, la forma de ambas distribuciones son muy parecidas, lo cual es indicativo de que los valores promedios son correctos. Este tipo de mediciones se hizo para cada una de las muestras obtenidas en los distintos experimentos en donde la cinética de reacción se siguió por gravimetría.

Los resultados de la evolución del tamaño promedio de partícula se presentan en la figura 4.20. En ella se puede observar que durante el período correspondiente al régimen permanente no hay un cambio significativo en el tamaño de la partícula.

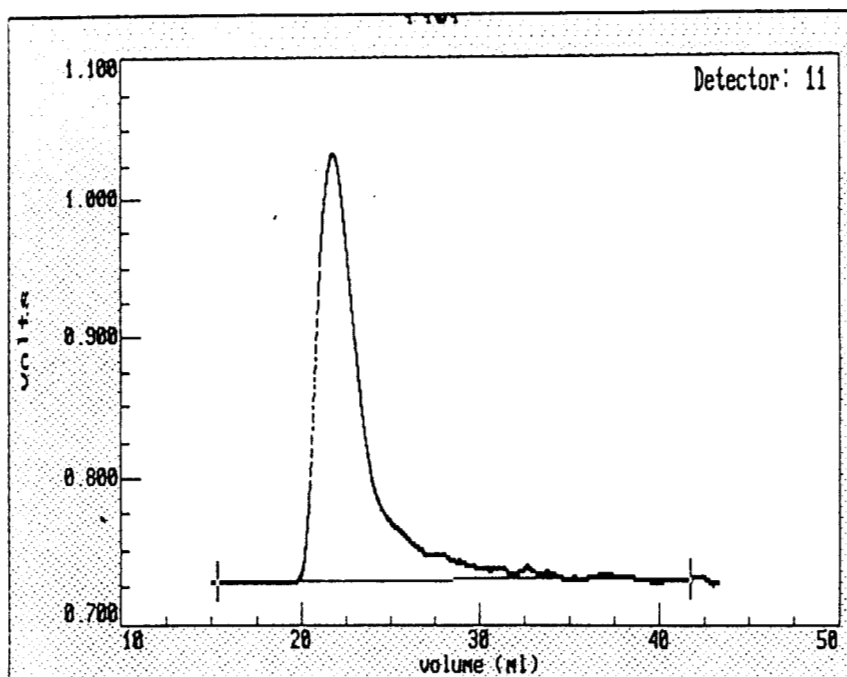


Figura 4.6. Cromatograma de la muestra del experimento 6 obtenida a los 30 min.

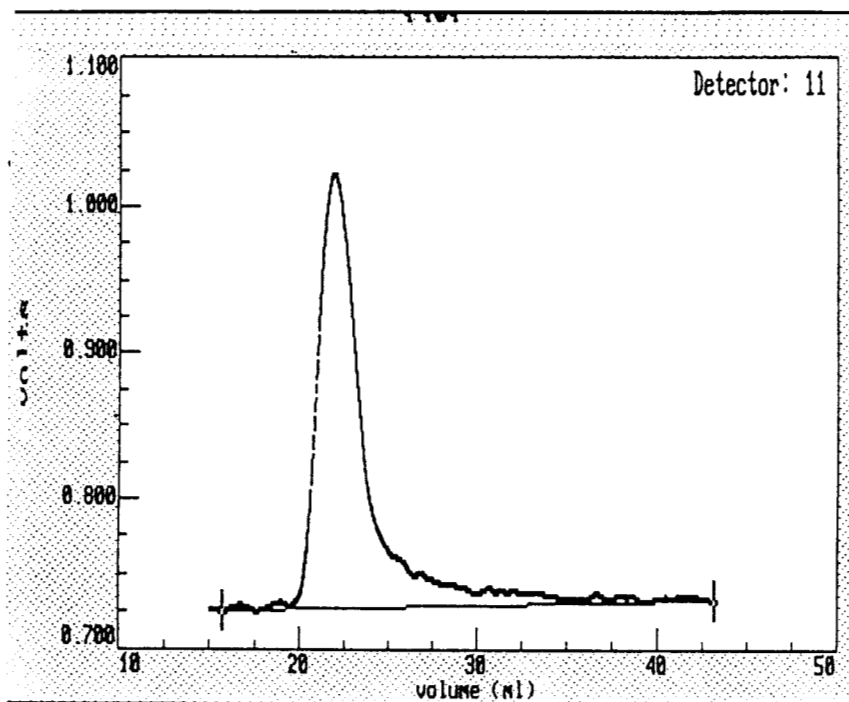


Figura 4.7. Cromatograma de la muestra del experimento 6 obtenida a los 40 min.

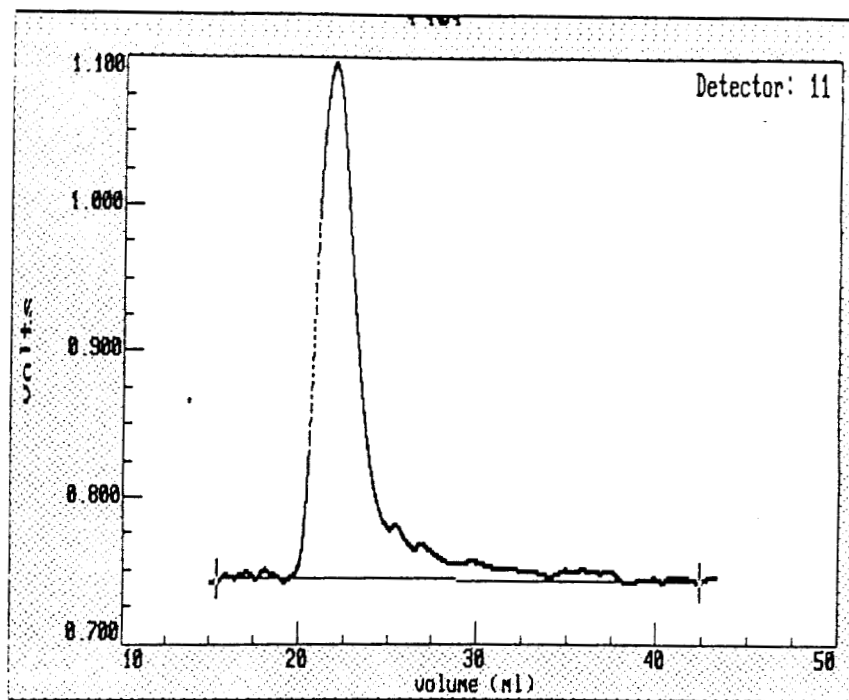


Figura 4.8. Cromatograma de la muestra del experimento 6 obtenida a los 50 min.

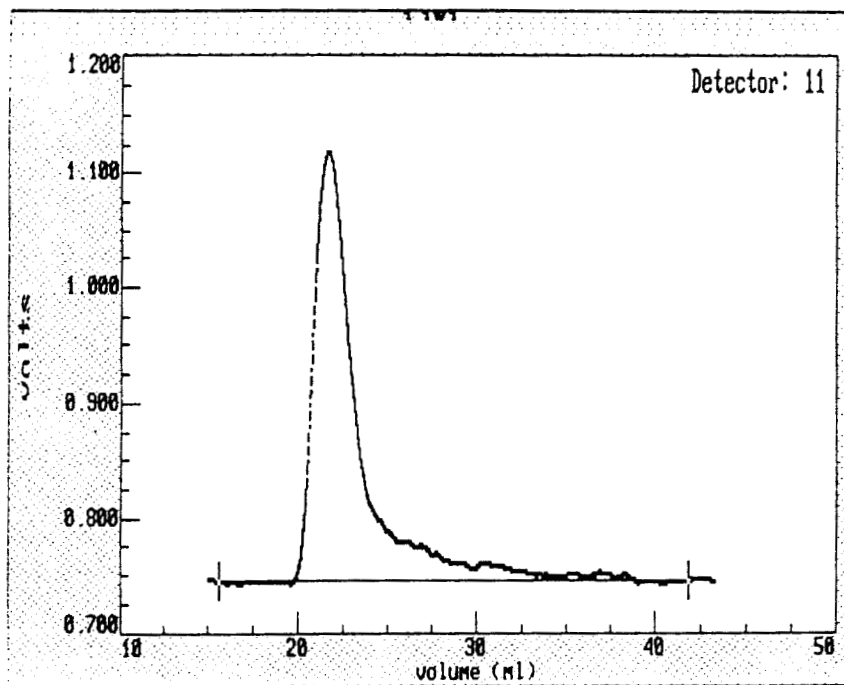


Figura 4.9. Cromatograma de la muestra del experimento 6 obtenida a los 65 min.

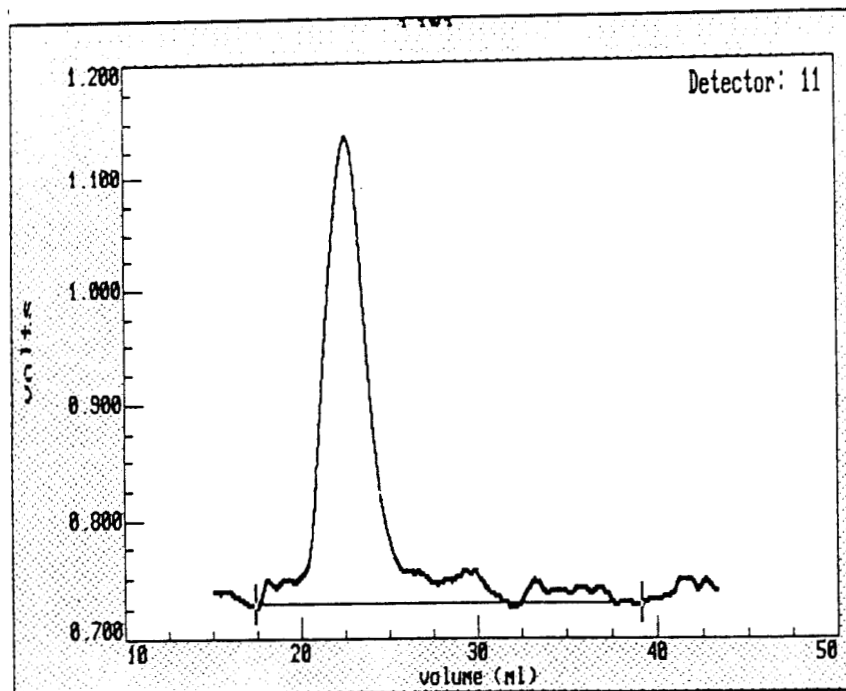


Figura 4.10. Cromatograma de la muestra del experimento 6 obtenida a los 80 min.

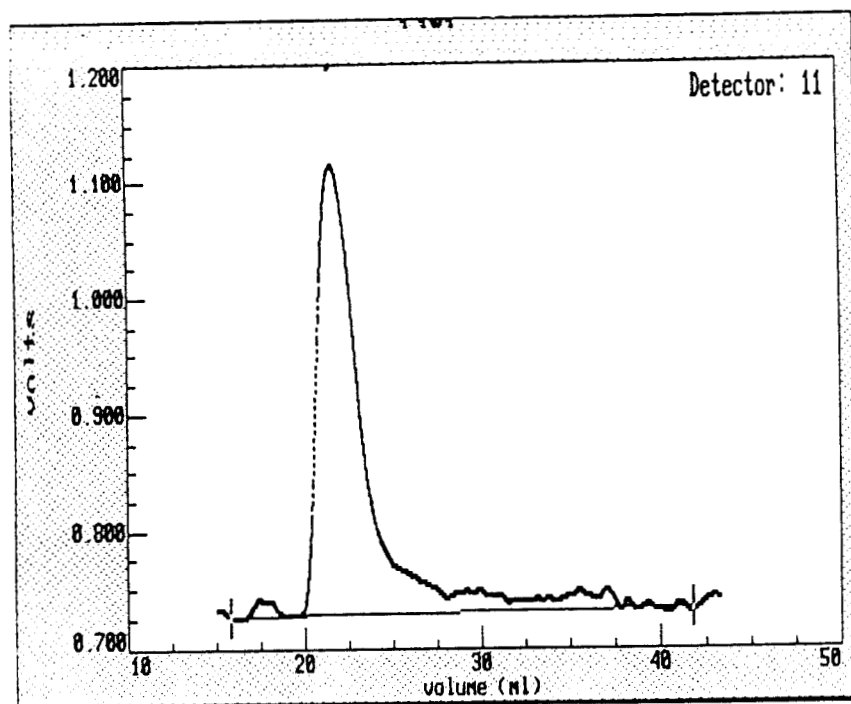


Figura 4.11. Cromatograma de la muestra del experimento 6 obtenida a los 100 min.

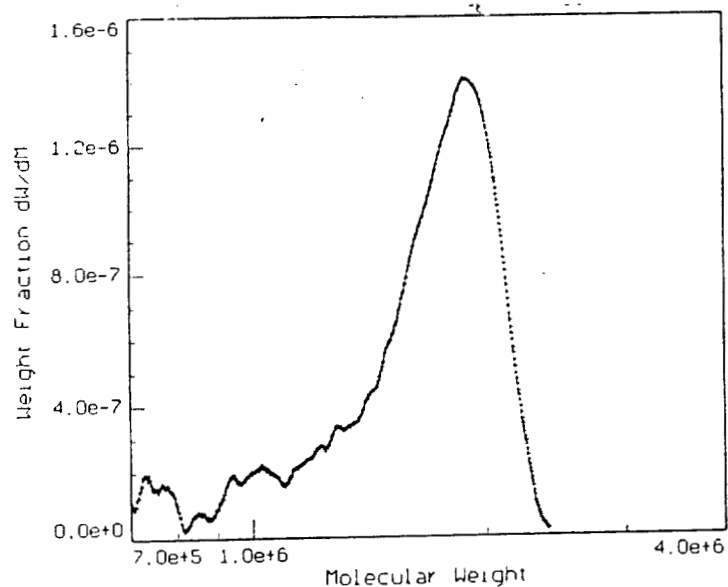


Figura 4.12. Distribución de pesos moleculares correspondiente a la muestra del experimento 6 obtenida a los 30 min.

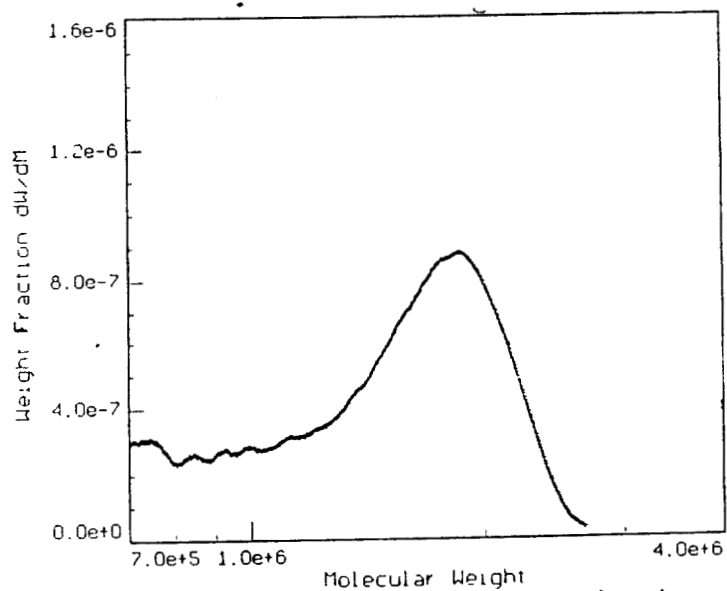


Figura 4.13. Distribución de pesos moleculares correspondiente a la muestra del experimento 6 obtenida a los 40 min.

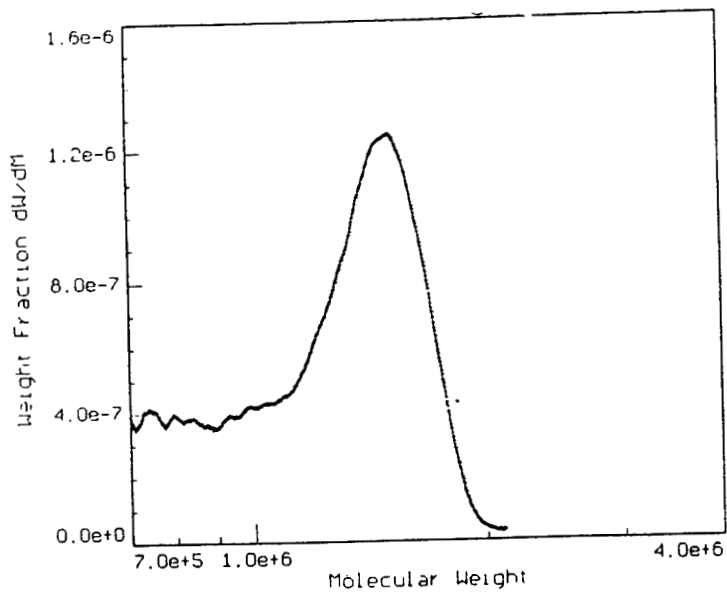


Figura 4.14. Distribución de pesos moleculares correspondiente a la muestra del experimento 6 obtenida a los 50 min.

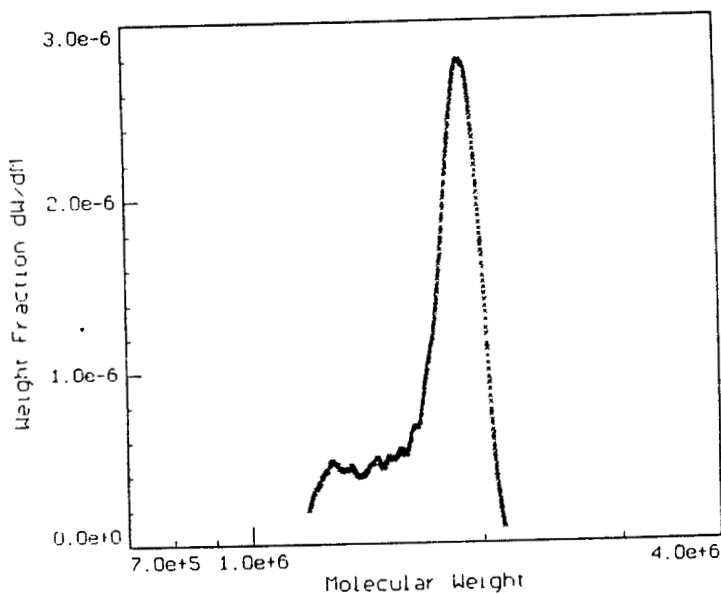


Figura 4.15. Distribución de pesos moleculares correspondiente a la muestra del experimento 6 obtenida a los 65 min.

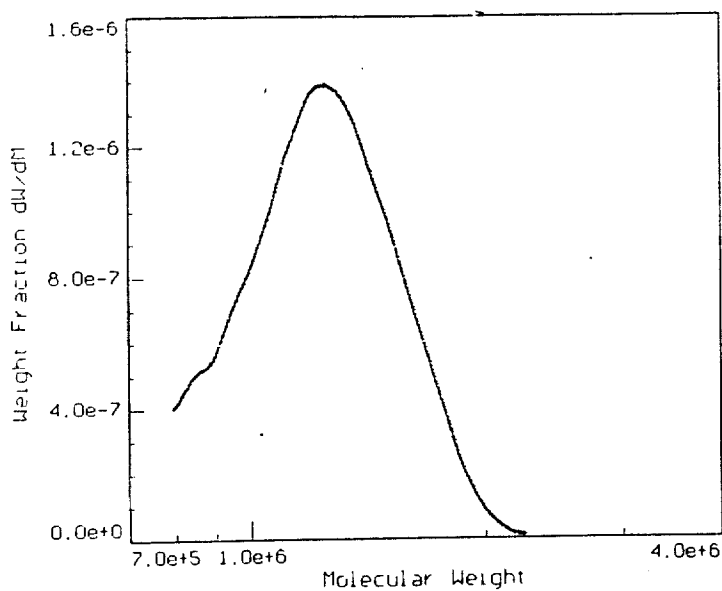


Figura 4.16. Distribución de pesos moleculares correspondiente a la muestra del experimento 6 obtenida a los 80 min.

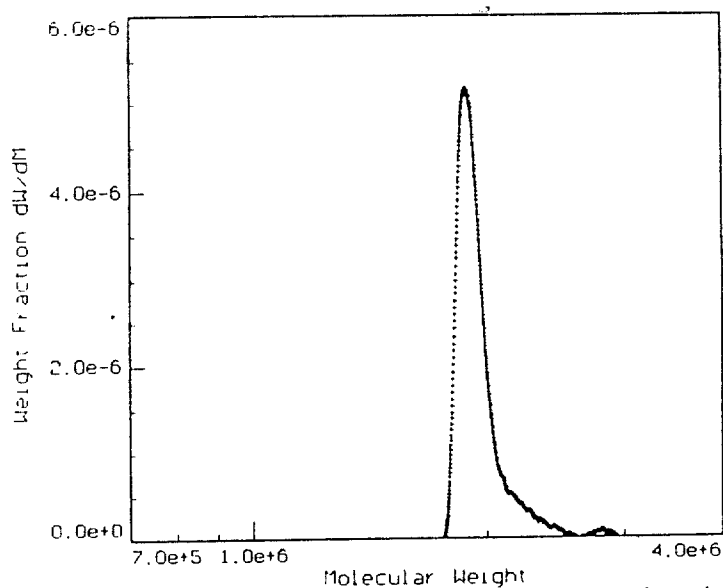


Figura 4.17. Distribución de pesos moleculares correspondiente a la muestra del experimento 6 obtenida a los 100 min.

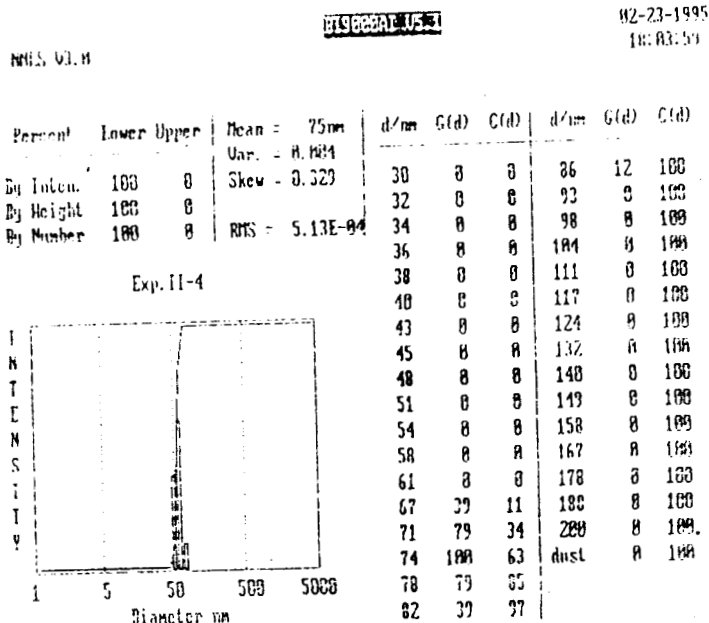


Figura 4.18. Histograma del diámetro de partículas correspondiente a la muestra del experimento 6 obtenida a los 30 min., hecho mediante el ajuste de la función de correlación a la función multi-exponencial denominada por el manual del equipo como NNLS.

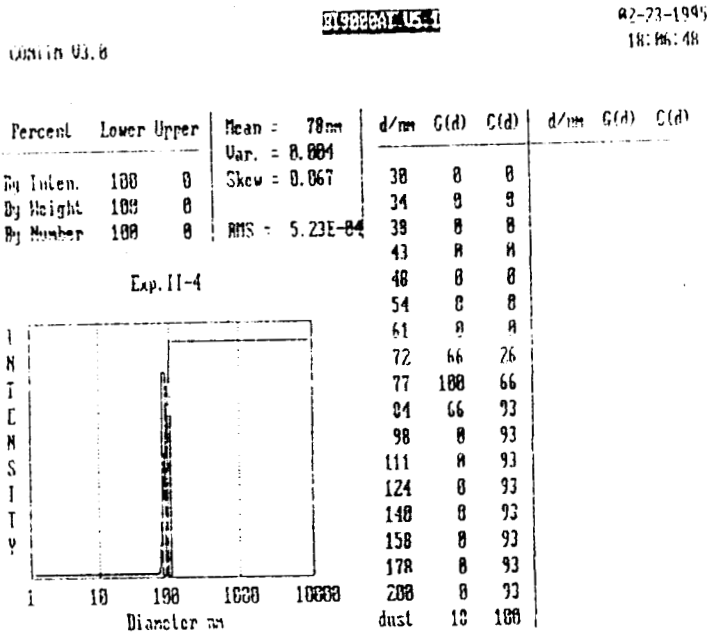
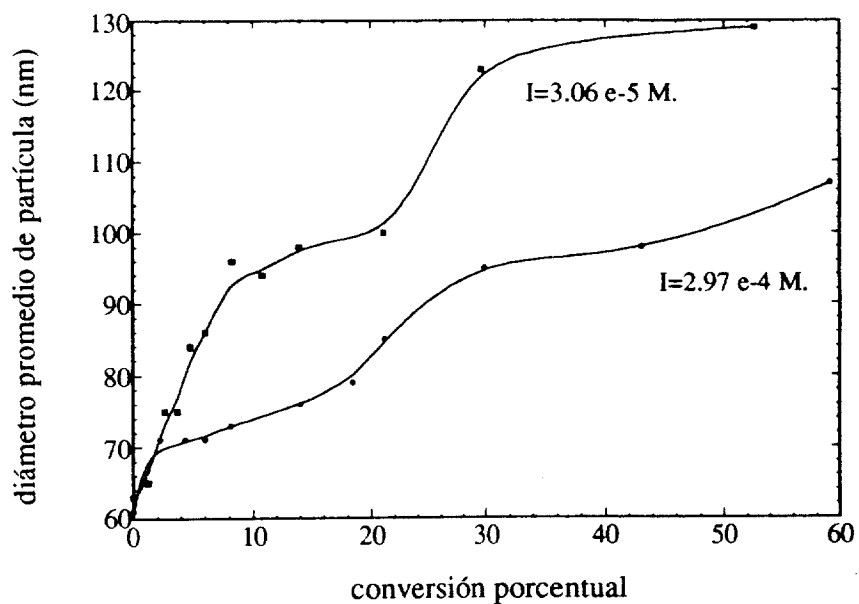


Figura 4.19. Histograma del diámetro de partículas correspondiente a la muestra del experimento 6 obtenida a los 30 min., hecho mediante el ajuste de la función de correlación a una función denominada por el manual del equipo como CONTIN.

Figura 4.20. Evolución del tamaño promedio de partícula.



Referencias.

- 1) Hawket B.S., D.H. Napper y R.G. Gilbert, J.C.S.Faraday I, **76**, 1323 (1980).
- 2) Patnode W. y W.J. Scheiber, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 3439 (1939).
- 3) Storti G., G. Polotti, S. Carrá y M. Morbidelli, Dechema, Monographien Band 127, VCH, Verlagsgesellschaft, 407 (1992).

Capítulo 5.

Conclusiones.

A partir de un enfoque determinístico de la cinética de polimerización en emulsión para un sistema cero-uno, se ha propuesto un modelo de la distribución de pesos moleculares en la etapa II. La solución a dicho modelo fue encontrada para dos situaciones límites: todos los radicales libres monoméricos son generados por transferencia de cadena, en este punto se tiene que (1) todos los radicales se desorben de las partículas, (2) todos los radicales inician el crecimiento de una nueva cadena. En ambos casos se encontraron expresiones analíticas para la distribución de pesos moleculares en función del coeficiente cinético de captura de radicales libres y de las constantes químicas de transferencia de cadena y de propagación de la reacción.

También se mostró cómo la gráfica de logaritmo de la fracción mol contra el grado de polimerización (o peso molecular) resulta lineal, cuya pendiente está dada por la relación de los parámetros cinéticos mencionados anteriormente. Este tipo de gráficas resulta ser importante porque permite la comparación de los resultados del modelo contra las mediciones de la distribución de pesos moleculares, pudiendo comprobarse la validez de los mecanismos y procesos cinéticos considerados en la derivación del modelo. Aún para el sistema cero-uno, considerado como cinéticamente bien entendido, la desviación entre los resultados del modelo y los obtenidos experimentalmente, podrían cuestionar los supuestos en los que se sustenta, considerados hasta ahora como verdaderos.

Mediante la técnica de gravimetría, dada su naturaleza, se dificulta determinar en qué momento se establece el estado estacionario; sin embargo, la técnica es la adecuada para obtener las mediciones de la evolución de las distribuciones de peso molecular. En cambio, la técnica dilatométrica permite la obtención de suficientes puntos experimentales para poder hacer un tratamiento estadístico confiable de los mismos. A través de la combinación de ambas técnicas se evaluaron, de manera precisa, los coeficientes cinéticos ρ y κ de la reacción de polimerización para el estireno.

Los valores de los coeficientes cinéticos muestran lo siguiente: que en los experimentos hechos con alta concentración de iniciador, experimentos 1 y 4, el proceso que domina la polimerización es el de captura de radicales libres, dado que $\rho \gg \kappa$. En los experimentos 2 y 5

existe un control combinado de los procesos de captura y desorción de radicales libres, puesto que las magnitudes de ambos coeficientes son del mismo orden, y finalmente, en los experimentos hechos con baja concentración de iniciador, correspondientes al 3 y al 6, el proceso dominante es el de desorción de radicales libres, ya que $\rho < \kappa$ y el valor del número promedio de radicales libres por partícula es pequeño.

A partir de los resultados del modelo de distribución de pesos moleculares se puede deducir lo siguiente:

- 1) en el caso en que $\kappa > \rho$, que corresponde a la situación en que prácticamente todos los radicales libres monoméricos se desorben de las partículas y que puede ser representado por el caso cinético I de Smith y Ewart, la distribución de pesos moleculares es sensiblemente más amplia y con un sesgo significativo hacia los altos pesos moleculares; consecuentemente, el peso molecular promedio es relativamente alto.
- 2) En el caso donde $\rho \gg \kappa$, que es la situación en que prácticamente no hay desorción de radicales libres de las partículas y que corresponde al caso II de Smith y Ewart, la distribución de pesos moleculares es relativamente angosta. Además, el peso molecular promedio es relativamente bajo.
- 3) Cuando los valores de ρ sean del mismo orden que los de κ , el comportamiento de la distribución de pesos moleculares será una combinación de las correspondientes a los dos casos límites anteriores.