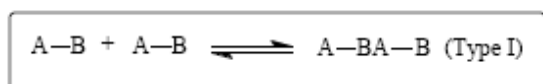


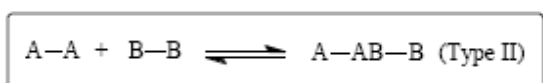
## B.08) POLÍMEROS LINEALES OBTENIDOS por PASOS en REACTORES "BATCH": MODELOS PROBABILÍSTICOS (ALGEBRAICOS) y DETERMINÍSTICOS (DIFERENCIALES)

### a) Modelos Probabilísticos Algebraicos para las Masas Molares Medias y la DMM

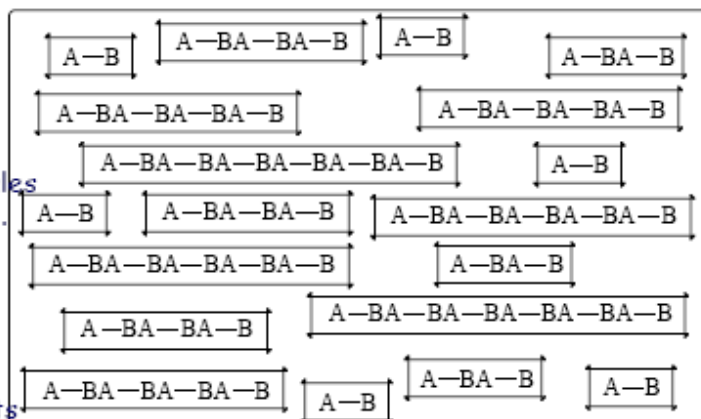
Two types of linear polycondensations:



In Type I we can count the number of molecules present by counting the number of end groups.



Also true for Type II providing we start with exactly equal equivalents of the two reactants.



#### Definition: The Number Average Degree of Polymerization

$$\bar{x}_n = \frac{\text{Total Number of Molecules Originally Present (Monomers)}}{\text{Total Number of Molecules in the System After the Polymerization has Stopped}} = \frac{N_0}{N}$$

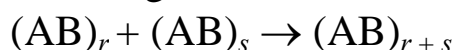
$N_0$  moléculas remanentes  $N$ : se puede determinar espectroscópicamente o por titulación de los grupos terminales.

#### i) Modelo para la Polimerización de AB

El monómero AB garantiza la estequiometría de grupos reactivos A y B; y todas las cadenas contienen en sus extremos: un grupo sin reaccionar A y un grupo sin reaccionar B.



En general, podemos escribir la siguiente reacción elemental, que se repite para formar cadenas lineales largas:



#### a) Evolución de la Long. Media de Cadena en Número $\bar{x}_n$

Hipótesis del modelo cinético:

- 1) Las reactividades de A ó B no dependen de la masa molar de la molécula a la que pertenecen.
- 2) Se desprecian las reacciones intramoleculares, conducentes a moléculas cíclicas.

$N_0$ : N° inicial de moléculas AB

$N$ : Total de moléculas remanentes en un determinado instante.

$$\text{Grado de Avance} = p = \frac{\text{Unidades reaccionadas de A}}{\text{Unidades iniciales de A}} = \frac{\text{Unidades reaccionadas de B}}{\text{Unidades iniciales de B}} = \frac{\text{N° u. rep. totales}}{\text{N° inicial de moléculas}}$$

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}; \quad \text{luego: } N = N_0 (1 - p)$$

Como:  $\frac{N_0}{N} \equiv \bar{x}_n$ :

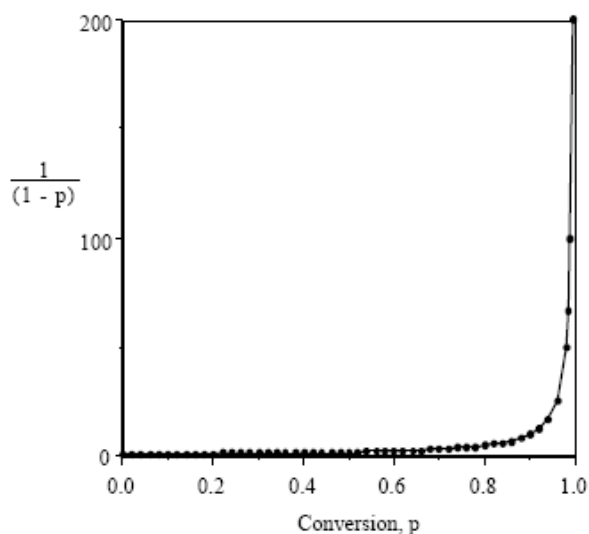
Reemplazando:

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1 - p}$$

(Ec. de Carothers)

Y también:  $\bar{M}_n = \bar{x}_n \times M_{u.rep.}$

$p$	$\bar{x}_n$
0,5	2
0,90	10
0,99	100
0,999	1000



### b) Evolución de la DPM

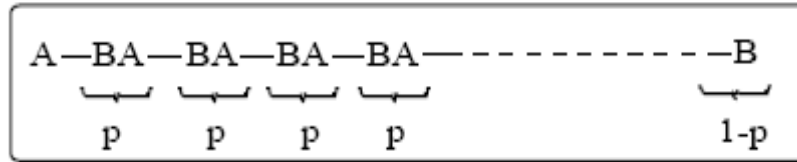
En un proceso aleatorio **ergódico**, la probabilidad de que ocurra un determinado resultado en un determinado momento coincide con la fracción de veces que ocurrirá el mismo resultado en un gran número de eventos. (Ej.: la probabilidad de que salga el N° 1 cuando se tiran muchísimos dados juntos es igual a la probabilidad que salga un “1” tirando el mismo dado muchísimas veces.)

Sea  $A^*$  un extremo reactivo de cadena de una molécula tomada al azar.

Para un cierto grado de avance  $p$ , *deseamos averiguar cuál es la probabilidad de que esa molécula en particular sea exactamente un x-mero.*

- Probabilidad que el grupo B adjunto a A\* *haya reaccionado* =  $p$ .
- Probabilidad que el grupo B adjunto a A\* *no haya reaccionado* =  $(1 - p)$ .
- Probabilidad que A\* tenga *al menos* 2 unidades repetitivas reaccionadas (es decir, que sea  $x \geq 3$ ), es decir que sea A\*-(BA)-(BA)-B... =  $p \times p$ .
- Probabilidad que la molécula sea **exactamente un x-mero** ( $P_x$ ):

$$P_x = p^{x-1} (1 - p)$$



Pero por tratarse de un proceso ergódico:

$P_x = X_x =$  Fracc. molar de  $x$ -meros al grado de avance  $p$  (variable **intensiva**).

$\therefore$  Distribución de la long. de cadena en base al número (Schulz-Flory):

$$X_x = \frac{N_x}{N} = p^{x-1} (1 - p); \quad (x = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

También, se puede usar la variable **extensiva**  $N_x$ , reemplazando a  $N$  por  $N_0 (1 - p)$ :

$$N_x(x) = N_0 (1 - p)^2 p^{x-1}; \quad (x = 1, 2, 3, \dots)$$

Distribución de la long. de cadena en base al peso (Schulz-Flory):

$$\text{Fracc. másica de } x\text{-meros: } \omega_x(x) = g_x(x)/G = \frac{x N_x(x) M_{u.r.}}{N_0 M_{u.r.}}$$

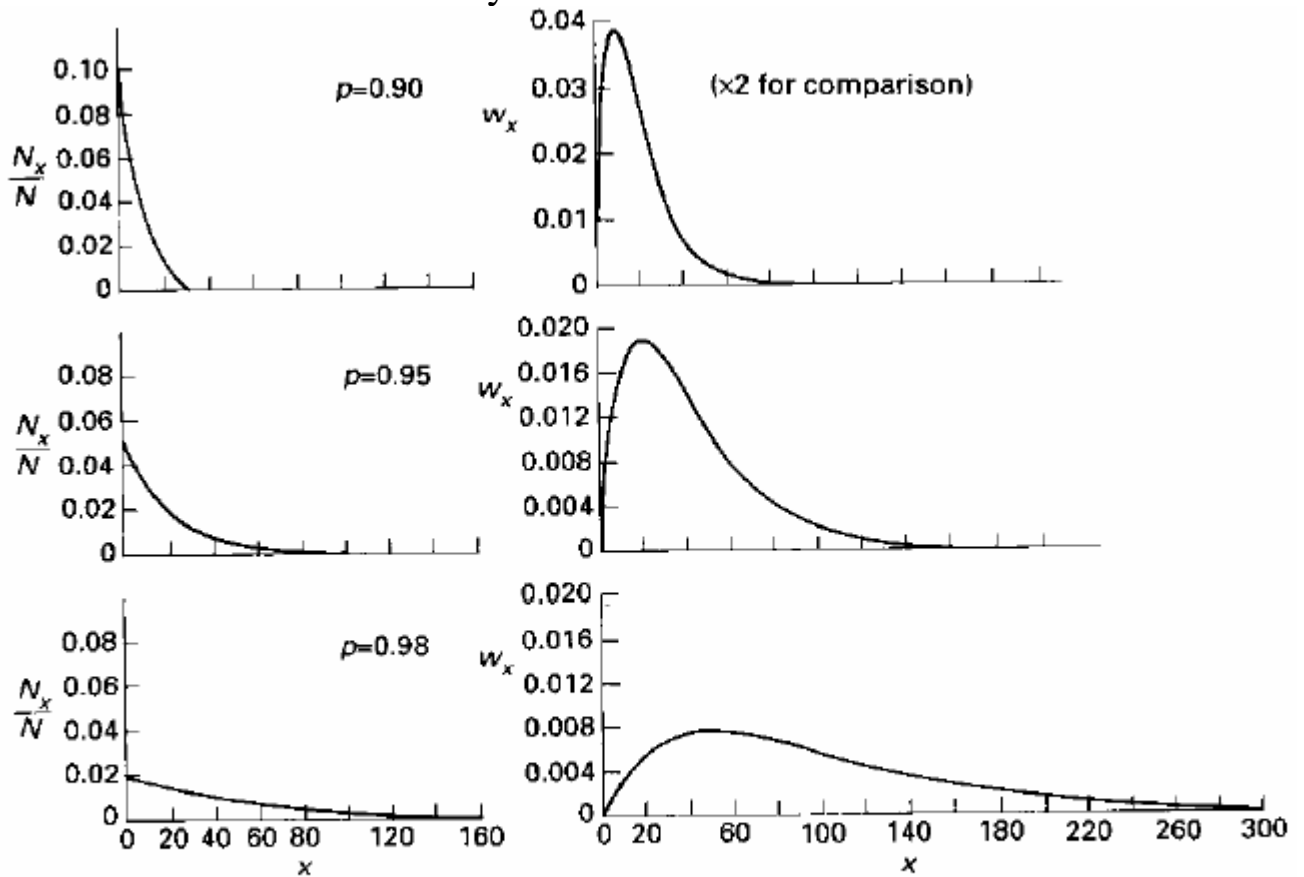
Reemplazando  $N_x/N_0$  resulta:

$$\omega_x(x) = x (1 - p)^2 p^{x-1}; \quad (x = 1, 2, 3, \dots) \quad (2)$$

Notar lo siguiente:

- La ec. (2) es igual a la ec. (1) multiplicada por  $x$ .
- Las distribuciones halladas son discretas con  $x$  entero y en gran número, por lo que se las puede representar como continuas.
- Las distribuciones parten de  $x = 1$ , ya que el monómero se incluye en la distribución (ojo!: no parten de  $x = 0$ ).
- El monómero es siempre la especie más abundante del punto de vista numérico (pero no del punto de vista de las fracciones en peso).

## Distribuciones de Schulz-Flory:



**Fig. 5.1.** Theoretical profiles of the number fraction ( $N_x/N$ ) (left) and weight fraction ( $w_x$ ) versus the number of monomer residues ( $x$ ) in the polymer chains for extents of polymerization ( $p$ ) in the step-growth polymerization of one bifunctional monomer.

## Distribuciones Exponenciales Aproximadas a muy altas conversiones

Introduciendo  $\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$  en:  $\omega_x(x) = x(1-p)^2 p^{x-1}$ , resulta:  $\omega_x(x) = \frac{x p^{x-1}}{(\bar{x}_n)^2}$

Si además:

- $x \gg 1$ ; entonces:  $p^{x-1} \approx p^{x+1}$
- $p \approx 1$ ; entonces:  $\bar{x}_n \approx -\frac{1}{\ln p}$  y

$$\omega_x(x) \approx \frac{x p p^x}{(\bar{x}_n)^2} = \frac{x p \exp(x \ln p)}{(\bar{x}_n)^2} = \frac{x p \exp\left(-\frac{x}{\bar{x}_n}\right)}{(\bar{x}_n)^2}$$

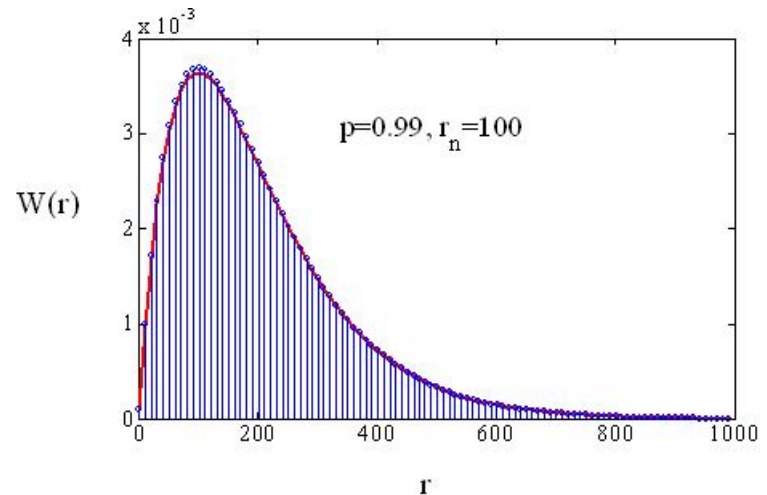
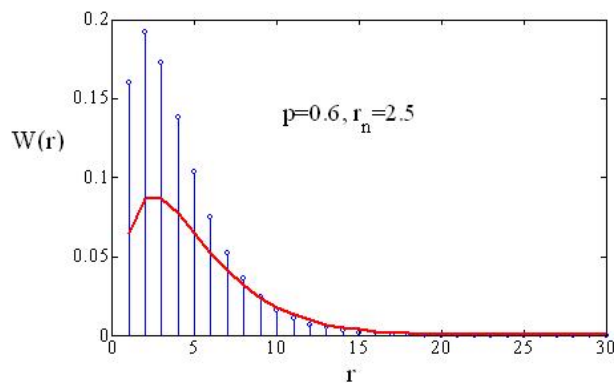
$$\omega_x(x) \bar{x}_n \approx p \left(\frac{x}{\bar{x}_n}\right) \exp\left(-\frac{x}{\bar{x}_n}\right)$$

$$\omega_x(x) \approx \left(\frac{x}{\bar{x}_n^2}\right) \exp\left(-\frac{x}{\bar{x}_n}\right) \quad (3)$$

$$x_x(x) \approx \left( \frac{1}{\bar{x}_n} \right) \exp\left( -\frac{x}{\bar{x}_n} \right) \quad (4)$$

Con estas expresiones aproximadas, se comete bastante error con los oligómeros, pero se reproducen muy bien los altos polímeros.

- Distr. de Schulz-Flory reales (en barritas discretas) vs. aproximaciones exponenciales según ec. (3) (en línea continua) para  $\bar{r}_n = 2,5$  y 100:



c) Evolución de las longitudes medias de cadena (ver Apéndice):

$$\bar{x}_n = \sum x X_x = \sum x p^{(x-1)} (1-p)$$

Because  $p < 1$  we can use the series convergence

$$\sum x p^{(x-1)} = \frac{1}{(1-p)^2}$$

Hence:

$$\bar{x}_n = \frac{1}{(1-p)}$$

Similarly:

$$\bar{x}_w = \sum x w_x = \sum x^2 p^{(x-1)} (1-p)^2$$

$$\text{And: } \sum x^2 p^{(x-1)} = \frac{(1+p)}{(1-p)^3}$$

Hence:

$$\bar{x}_w = \frac{(1+p)}{(1-p)}$$

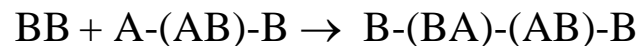
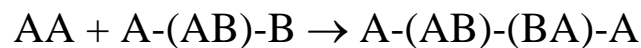
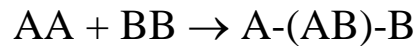
Polydispersity

A Measure of the Breadth of the Distribution defined as:

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = (1+p) \quad \text{As } p \rightarrow 1 \quad \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = 2$$

Los monómeros del tipo AB son poco usados. Veamos el caso más común de polimerizaciones del Tipo II.

## ii) Polimerización de AA + BB (casos del PET y del Nylon 6,6)



Para garantizar la equimolaridad de AA con BB:

- en el proceso del Nylon 6,6, se genera una sal entre el diácido y la diamina; y
- en el proceso del PET, se elimina el producto de condensación (etilen glicol) mediante vacío, partiendo de un valor en exceso.

Como en la polimerización de Tipo I, existe aquí también una única reacción elemental, y todas las moléculas resultan lineales y con extremos reactivos. Pero ahora, las moléculas con extremos A y otro B coexisten con moléculas de 2 extremos A, y de 2 extremos B.

*Caso equimolar con  $N_{AA}^0 = N_{BB}^0$*

En este caso, se demuestra que la ec. de Carothers y la Distr. de Schulz Flory continúan siendo válidas, siempre y cuando la masa molar de  $x$  se adopte igual a la masa molar de la Unidad Repetitiva Estructural; definida como:

$$M_{u \text{ rep estr}} = M_0 = \frac{M \text{ residuo AA en un. rep.} + M \text{ residuo BB en un. rep.}}{2}$$

$$M_0 = M \text{ unidad rep.} / N^{\circ} \text{ monómeros por unidad rep.}$$

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{x}_n$$

Nótese que  $M_{u \text{ rep estr}}$  es igual a la mitad de la masa molar de la unidad repetitiva real, porque en este caso se requieren 2 moléculas de monómero por cada unidad rep. generada.

*Caso de desequilibrio estequiométrico con:*

$$r = \frac{N_{AA}^0}{N_{BB}^0} < 1 \quad (\text{BB en exceso}) \quad (5)$$

Para que el límite superior del grado de avance  $p$  sea 1, lo asociamos al consumo del comonómero en defecto (AA); es decir:

$$p = p_A = \frac{\text{Unidades reaccionadas de A}}{\text{Unidades iniciales de A}} = \frac{\text{Unidades reaccionadas de A}}{2N_{AA}^0}$$

Pero:      Unidades reaccionadas de A = Unidades reaccionadas de B

$$p = \frac{\text{Unidades reaccionadas de B}}{2 r N_{BB}^0}$$

$$r p = \frac{\text{Unidades reaccionadas de B}}{2 N_{BB}^0} \equiv p_B \text{ (Gr. avance de grupos B)}$$

Para determinar la variación de  $\bar{x}_n$  ( $= N_0/N$ ) con  $p$ , debemos hallar las expresiones correspondientes a  $N_0$  y al número de moléculas remanentes  $N$ .

El número inicial de moléculas de monómeros es:

$$N_0 = N_{AA}^0 + N_{BB}^0 = N_{AA}^0 \left(1 + \frac{1}{r}\right) = N_{AA}^0 \left(\frac{1+r}{r}\right)$$

Por otra parte, a un dado  $p$ :

Nº total de grupos funcionales A- ó B- sin reaccionar =  $2 N$

$$\therefore 2 N = 2 N_{AA}^0 (1-p) + 2 N_{BB}^0 (1-rp)$$

$$2 N = 2 N_{AA}^0 \left(1-p + \frac{1-rp}{r}\right)$$

$$N = \frac{N_{AA}^0}{r} (r-rp+1-rp)$$

$$N = \frac{N_{AA}^0}{r} (1+r-2rp)$$

Por lo tanto:

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_{AA}^0 \left(\frac{1+r}{r}\right)}{\frac{N_{AA}^0}{r} (1+r-2rp)}$$

$\bar{x}_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} \quad (6)$
-------------------------------------------------

Nótese que la Ec. (6):

- verifica a la ec. de Carothers para  $r = 1$ ; y
- en el límite cuando  $p \rightarrow 1$ :  $\bar{x}_n \rightarrow \frac{(1+r)}{(1-r)}$  (en lugar de tender a  $\infty$ ).

**Table 5.3** Values of  $\overline{DP}$  in a step-growth polymerization of two bifunctional monomers (AA and BB) for various fractional excesses of functionality B at various extents of polymerization ( $p$ )

$p$	Percentage excess of B	$r$	$\overline{DP}$
0.98	0	1.000	50
	0.1	0.999	47
	1	0.990	40
0.99	0	1.000	100
	0.1	0.999	95
	1	0.990	67
0.995	0	1.000	200
	0.1	0.999	182
	1	0.990	100
	2	0.980	68
1	1	0.99	~ 200

En definitiva, para obtener altos polímeros se deben cumplir los siguientes requisitos:

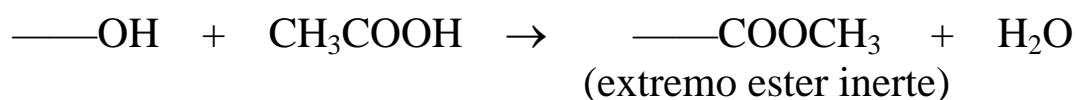
- proporciones estequiométricas exactas;
- reacción homogénea (o bien agitada); y
- ausencia de reacciones secundarias con impurezas.

Además, en algunos sistemas la reacción de policondensación es reversible, y en tal caso el equilibrio se alcanza a valores de  $p$  bastante menores a 1. Sin embargo, puede forzarse el equilibrio hacia los productos extrayendo la molécula pequeña producto de la condensación (principio de Le Chatelier).

Nótese que las reacciones intramoleculares también generan moléculas cíclicas inertes de baja  $M$ . Esto incrementa la dispersidad de las masas molares; por lo que las DMM reales resultan más anchas que Schulz-Flory. Sin embargo, nótese que las reacciones intramoleculares no impiden que las reacciones intermoleculares puedan producir altos polímeros.

Si bien generalmente el problema es poder generar altos polímeros, en ciertos casos puede ser necesario limitar las masas molares; y esto se logra de 2 formas posibles:

- por enfriamiento rápido de la polimerización en fundido; y/o
- por agregado de un reactivo monofuncional. Ej.: agregado de ácido acético en la síntesis de PET para fibra:





*Caso de partir de la relación estequiométrica AA + BB, pero con el agregado del reactivo monofuncional B*

En este caso, puede también aplicarse la ec. (6) anterior para calcular  $\bar{x}_n$ , pero reemplazando el desequilibrio estequiométrico  $r$  por:

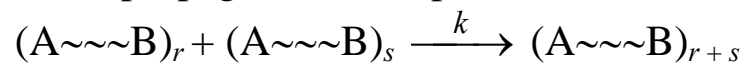
$$r' = \frac{2N_{AA}^0}{2N_{BB}^0 + N_B^0}$$

donde  $N_B^0$  es el N° de moléculas monofuncionales.

## **b) Modelo Diferencial para las Evoluciones Temporales**

### **Evolución temporal de la long. de cadena media en número**

Sea una esterificación en presencia de un ácido fuerte que se representa mediante la reacción de propagación de Tipo I:



Si se conoce la concentración molar inicial  $[A]_0$  y se desprecia el cambio de volumen por contracción volumétrica, podemos escribir el siguiente balance para la concentración de grupos A

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

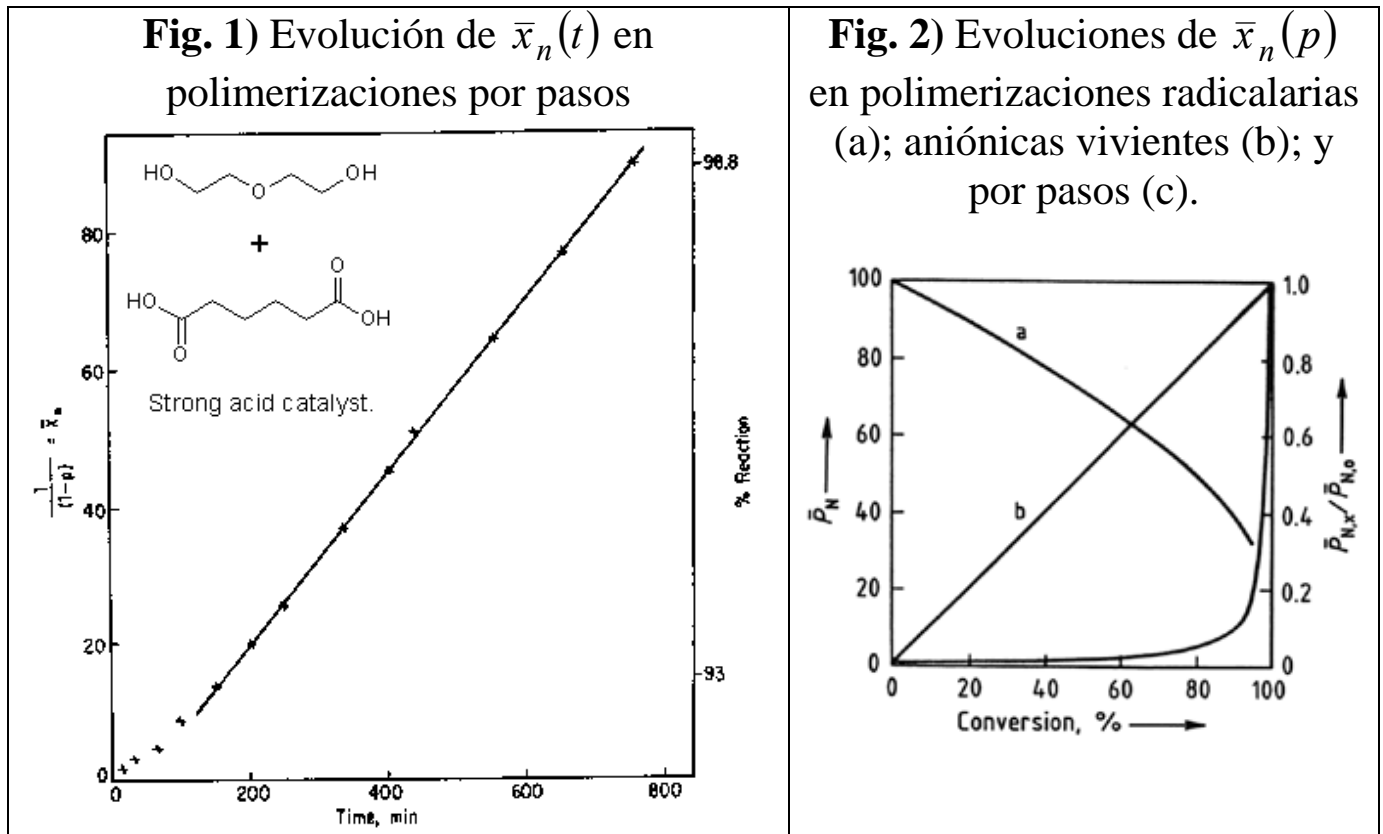
$$\text{Integrando: } \frac{1}{[A(t)]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

$$\text{Pero también: } [A(t)] = [A]_0 (1 - p) = \frac{[A]_0}{\bar{x}_n(t)}$$

$$\text{Reemplazando: } \frac{1}{[A]_0} [\bar{x}_n(t) - 1] = k t$$

$$\bar{x}_n(t) = 1 + [A]_0 k t$$

Es decir, que la media en número crece linealmente con el tiempo (Fig. 1). Comparativamente, recordar el crecimiento MUY altamente no lineal de  $\bar{x}_n$  con  $p$  (Fig. 2).



t

### Evolución temporal de la DMM: solución computacional

El planteo probabilístico simplificado involucra a una única reacción química. En este caso, el modelo algebraico para la evolución de la DMMs sólo depende del grado de avance y es independiente del tiempo.

Si en cambio, se plantea un balance de materia para todos los reactivos y productos, se genera un sistema de ecuaciones diferenciales más general. Y para resolverlas numéricamente, es necesario conocer los valores de los parámetros cinéticos involucrados.

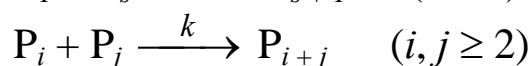
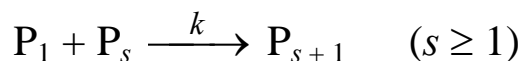
Los modelos detallados exhiben varias ventajas importantes:

- pueden extenderse fácilmente para tener en cuenta el agregado de reactivos monofuncionales, desequilibrios estequiométricos, reacciones secundarias, etc.;
- se simplifica el tratamiento de reactores continuos, y
- permiten hallar las variaciones temporales de cada una de las variables intervinientes.

(Tener en cuenta que los modelos probabilísticos fueron desarrollados cuando todavía no existían ni las computadoras digitales para integrar las ecuaciones diferenciales ni la cromatografía de exclusión para medir las DMM.)

*Mecanismo de reacción:*

- $P_1$ : monómero AB
- $P_j$ : polímero de long. de cadena  $j$  ( $= 2, 3, 4, \dots$ ), con  $(j - 1)$  unidades reaccionadas y con grupos A y B en los extremos que equivalen a una unidad repetitiva adicional.

*Balance de masa para cada una de las especies químicas intervinientes:*

$[P] \equiv \sum_{s=1}^{\infty} [P_s]$ : concentración molar de polímero (que incluye al monómero).

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -2k [P_1][P] \quad (\text{el monómero sólo se consume})$$

$$\frac{d[P_j]}{dt} = k \sum_{i=1}^{j-1} [P_i][P_{j-i}] - 2k [P_j][P]; \quad (j = 2, 3, \dots)$$

- Los factores 2 se incluyen para tener en cuenta que cuando reaccionan 2 moléculas cualesquiera, se obtiene el mismo resultado de 2 maneras distintas: por reacción del grupo A de la molécula 1 con el grupo B de la molécula 2, o al revés. En el término de la sumatoria, estas 2 posibilidades se tienen en cuenta automáticamente.
- $[P_s](t)$ ; ( $s = 1, 2, 3, \dots$ ) representa la DMMN acumulada instantánea.

Pueden derivarse expresiones analíticas para la DMMN (de Schulz-Flory o más probable) igualando a 0 el conjunto anterior de ecuaciones diferenciales.

También, calculamos:

$$p = \frac{[P_1]_0 - [P]}{[P_1]_0}$$

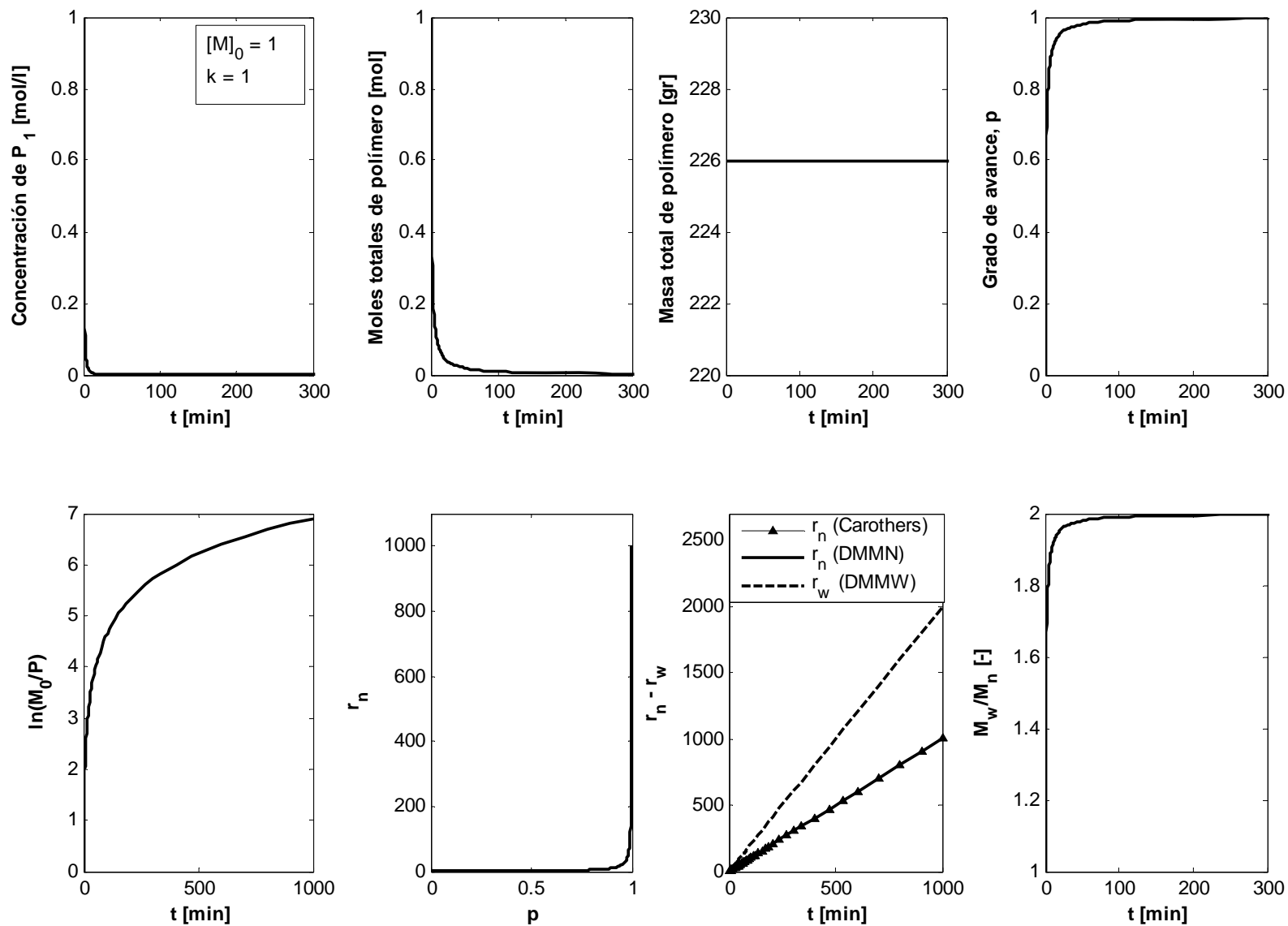
*Ejemplo de simulación*

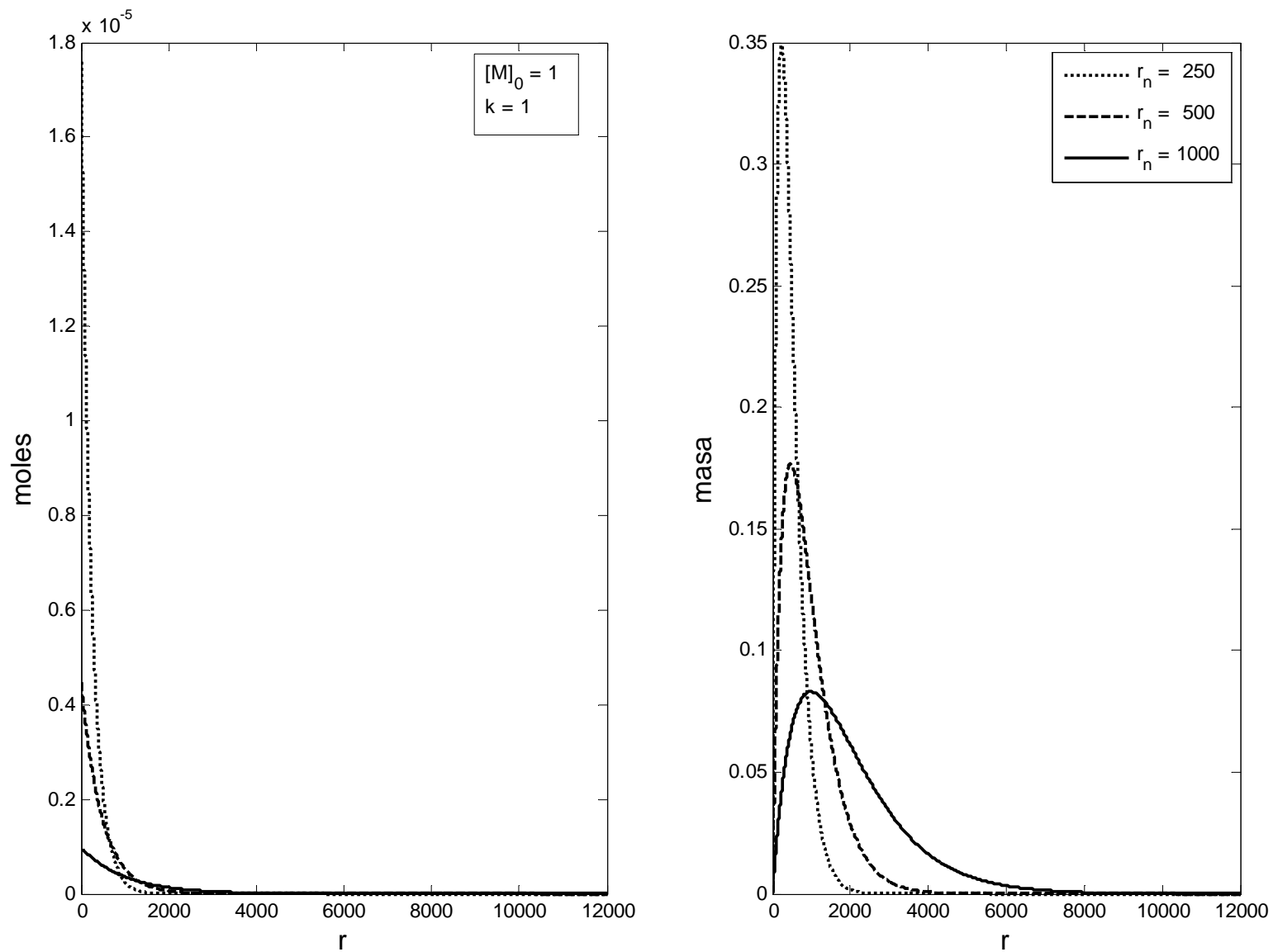
Sea una poliadición por pasos (p. ej., la obtención de un poliuretano lineal).

Parámetros del modelo:

$$[P_1]_0 = 1 \text{ mol/L}$$

$$k = 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Distribuciones normalizadas de  $\bar{r}_n = 250, 500$  y  $1000$  g/mol

## Apéndice: valores de sumas infinitas usadas en el cálculo de masas molares medias

$$1. \sum_{x=1}^{\infty} p^{x-1} = \frac{1}{1-p}, \quad p \text{ being a constant } (0 < p < 1).$$

Derivation

$$\begin{aligned} \sum_{x=1}^n p^{x-1} &= 1 + p + p^2 + \dots + p^{n-1} \\ p \sum_{x=1}^n p^{x-1} &= p + p^2 + p^3 + \dots + p^n \end{aligned}$$

Subtracting,

$$(1-p) \sum_{x=1}^n p^{x-1} = 1 - p^n$$

As  $n \rightarrow \infty$ ,  $p^n \rightarrow 0$ ; it then follows

$$\sum_{x=1}^{\infty} p^{x-1} = \frac{1}{1-p} \quad (\text{A5.1.1})$$

$$2. \sum_{x=1}^{\infty} x p^{x-1} = \frac{1}{(1-p)^2}, \quad p \text{ being a constant } (0 < p < 1).$$

Derivation

$$\begin{aligned} \sum_{x=1}^n x p^{x-1} &= 1 + 2p + 3p^2 + \dots + n p^{n-1} \\ p \sum_{x=1}^n x p^{x-1} &= p + 2p^2 + 3p^3 + \dots + n p^n \end{aligned}$$

By subtracting

$$(1-p) \sum_{x=1}^n x p^{x-1} = 1 + p + p^2 + p^3 + \dots - n p^n$$

Taking into account the result derived in 5.1 and noting that with  $p^n \rightarrow 0$  as  $n \rightarrow \infty$

$$\sum_{x=1}^{\infty} x p^{x-1} = \frac{1}{(1-p)^2} \quad (\text{A5.1.2})$$

$$3. \sum_{x=1}^n x^2 p^{x-1} = \frac{1+p}{(1-p)^3}$$

Derivation

$$\begin{aligned} \sum_{x=1}^{\infty} x^2 p^{x-1} &= 1 + 4p + 9p^2 + 16p^3 + \dots + n^2 p^{n-1} \\ p \sum_{x=1}^{\infty} x^2 p^{x-1} &= p + 4p^2 + 9p^3 + 16p^4 + \dots + n^2 p^n \end{aligned}$$

By subtracting,

$$(1-p) \sum_{x=1}^n x^2 p^{x-1} = 1 + 3p + 5p^2 + 7p^3 + \dots - n^2 p^n$$

whence

$$p(1-p) \sum_{x=1}^n x^2 p^{x-1} = p + 3p^2 + 5p^3 + 7p^4 + \dots - n^2 p^{n+1}$$

By subtracting these two equations,

$$(1-p)^2 \sum_{x=1}^n x^2 p^{x-1} = 1 + 2p + 2p^2 + 2p^3 + \dots - n^2 p^{n+1}$$

whence

$$p(1-p)^2 \sum_{x=1}^n x^2 p^{x-1} = p + 2p^2 + 2p^3 + 2p^4 + \dots + n^2 p^{n+2}$$

By subtracting again,

$$(1-p)^3 \sum_{x=1}^n x^2 p^{x-1} = 1 + p - n^2 p^{n+2}$$

As  $n \rightarrow \infty$ ,  $p^{n+2} \rightarrow 0$ ; it follows

$$\sum_{x=1}^{\infty} x^2 p^{x-1} = \frac{1+p}{(1-p)^3} \quad (\text{A5.1.3})$$

Similarly, it can be shown that

$$\sum_{x=1}^{\infty} x^3 p^{x-1} = \frac{1+4p+p^2}{(1-p)^4} \quad (\text{A5.1.4})$$