

B.15) MODELADO MATEMÁTICO: SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMEROS RAMIFICADOS

- Se considera la formación de **ramificaciones trifuncionales largas**.

Estas pueden deberse a:

- Transferencia al polímero (k_{fp})
- Reacción con doble enlace terminal (k_p^*)

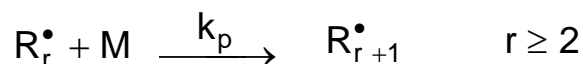
Se debe recordar que los dobles enlaces terminales se generan por *transferencia al monómero* y por *terminación por desproporción*.

Cuando el control de la DPM es “mixto”, es decir por transferencia al agente de transferencia, transferencia al solvente, transferencia al monómero, terminaciones por combinación y por desproporción; entonces coexisten moléculas de polímero con y sin dobles enlaces terminales y por ello un modelo para la predicción de la DPM tendría que tener en cuenta la fracción de moléculas de polímero con dobles enlaces terminales.

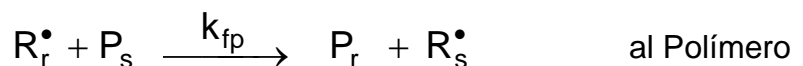
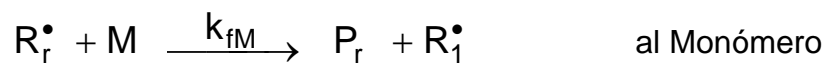
En lo que sigue, se considerará el caso “más simple” en el que el control de la DPM está dado por *transferencia al monómero*. En esas condiciones, la mayor parte de los radicales propagantes y del polímero muerto tendrán un doble enlace terminal.

Esquema cinético

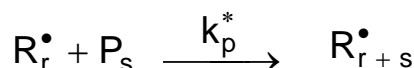
- Propagación



- Transferencia



- Reacción con doble enlace terminal



La velocidad de reacción y la conversión se calculan como en el caso de homopolímeros lineales, haciendo uso de las ecns. (6)-(9).

Cálculo de los Pesos Moleculares utilizando Balances de Momentos

Los momentos de las DPMs de los polímeros “vivo” y “muerto” se definen según:

$$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [R_r^{\bullet}] \quad (37)$$

$$Q_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [P_r] \quad (38)$$

donde $[P_r]$ es aproximadamente representativa de la DPM del polímero total.

Con infinitos momentos, teóricamente se puede reconstruir la DPM. En realidad existen problemas numéricos para $i \geq 4$.

De las definiciones surge que:

$$\begin{aligned} Y_0 + Q_0 &= \text{moles totales de cadenas poliméricas} \\ Y_1 + Q_1 &= \text{moles totales de monómero convertido} \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\left. \begin{aligned} \bar{r}_n &= \frac{Y_1 + Q_1}{Y_0 + Q_0} \cong \frac{Q_1}{Q_0} \\ \bar{r}_w &= \frac{Y_2 + Q_2}{Y_1 + Q_1} \cong \frac{Q_2}{Q_1} \end{aligned} \right\} D_n = \frac{(Y_2 + Q_2)(Y_0 + Q_0)}{(Y_1 + Q_1)^2} \cong \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2} \quad (39)$$

Graessley⁵ (1969) obtuvo las ecuaciones de los momentos de la DPM considerando:

- Reactor discontinuo (batch)

⁵ - W.W. Graessley “Branch Formation during Polymerization”, Proceedings Symposium of Polymer Reactor Engineering, Laval Univ., Quebec (1972).
- W.W. Graessley, R.D. Hartung y W.C. Uy, J. Polym. Sci., A-2, 7, 1919 (1969).

- Hipótesis de pseudo EE (HEPE) para los radicales libres.

A efectos de independizarse del balance de M, se obtuvo la variación de Q_0 , Q_1 y Q_2 con x (en lugar de t).

Para obtener $\frac{dQ_0}{dt}, \dots, \frac{dQ_i}{dt}$ usamos las definiciones de momentos.

$$\begin{aligned} \frac{dP_r}{dt} &= k_{fM} M R_r^* + k_{fp} \left(\frac{\sum r P_r}{\sum s P_s} \right) R_r^* && \leftarrow \text{Formación} \\ &- k_{fp} r P_r \frac{\sum R_s^*}{\sum R_r^*} - k_p^* P_r \frac{\sum R_s^*}{\sum R_r^*} && \leftarrow \text{Desaparición} \\ \frac{dP_r}{dt} &= \left\{ k_{fM} M + k_{fp} \frac{\sum r P_r}{\sum R_r^*} \right\} R_r^* - \left\{ k_{fp} r P_r + k_p^* P_r \right\} \frac{\sum R_s^*}{\sum R_r^*} \end{aligned} \quad (40)$$

Sumando para todo r :

$$\frac{d \sum P_r}{dt} = \left\{ k_{fM} M + k_{fp} \frac{Q_1}{\sum R_r^*} \right\} \frac{Y_0}{\sum R_r^*} - \left\{ k_{fp} \frac{Q_1}{\sum R_r^*} + k_p^* \frac{\sum P_r}{\sum R_r^*} \right\} \frac{\sum R_r^*}{Y_0}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\frac{dQ_0}{dt} = \frac{d \sum P_r}{dt}$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = \left\{ k_{fM} M + k_{fp} \frac{Q_1}{Y_0} \right\} Y_0 - \left\{ k_{fp} \frac{Q_1}{Y_0} + k_p^* Q_0 \right\} Y_0$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = \left(k_{fM} M - k_p^* Q_0 \right) Y_0 \quad (41)$$

Además $M = M_0(1-x)$, entonces:

$$\frac{dQ_0}{dt} = \left[k_{fM} M_0(1-x) - k_p^* Q_0 \right] Y_0 \quad (42)$$

Multiplicando la ecn. (40) por r y sumando $\forall r$ resulta:

$$\frac{d\sum r P_r}{dt} = \left\{ k_{fM} M + k_{fp} \underbrace{\sum r P_r}_{Q_1} \right\} \underbrace{\sum r R_r^*}_{Y_1} - \left\{ k_{fp} \underbrace{\sum r^2 P_r}_{Q_2} + k_p^* \underbrace{\sum r P_r}_{Q_1} \right\} \sum R_r^*$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = \{k_{fM} M + k_{fp} Q_1\} Y_1 - \{k_{fp} Q_2 + k_p^* Q_1\} Y_0 \quad (43)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = \{k_{fM} M_o(1-x) + k_{fp} Q_1\} Y_1 - k_{fp} Q_2 Y_0 - k_p^* Q_1 Y_0 \quad (44)$$

De igual forma

$$\frac{dQ_2}{dt} = \{k_{fM} M + k_{fp} Q_1\} Y_2 - \{k_{fp} Q_3 + k_p^* Q_2\} Y_0 \quad (45)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \left\{ k_{fM} M_o(1-x) + k_{fp} \underbrace{M_o x}_{Q_1} \right\} Y_2 - \{k_{fp} Q_3 + k_p^* Q_2\} Y_0 \quad (46)$$

Teniendo en cuenta que

$$-\frac{dM}{dt} = k_p M \sum R_r^*$$

$$-\frac{d[M_o(1-x)]}{dt} = k_p M_o(1-x) Y_0$$

$$dx = k_p (1-x) Y_0 dt \Rightarrow dt = \frac{dx}{k_p (1-x) Y_0} \quad (47)$$

Se reemplaza la ecn. (47) en las ecns. (41-46) y se definen las siguientes relaciones:

$$C_m = \frac{k_{fM}}{k_p} \quad (48)$$

$$K = C_K = \frac{k_p^*}{k_p} \quad (49)$$

$$C_p = \frac{k_{fp}}{k_p} \quad (50)$$

Finalmente resulta:

* Para Q_0

$$\frac{dQ_0}{dx} = \frac{k_{fM}}{k_p} M_0 - \frac{k_p^* Q_0}{k_p (1-x)}$$

$$\underline{\underline{\frac{dQ_0}{dx} = C_m M_0 - \frac{K Q_0}{1-x}}} \quad (51)$$

* Para Q_1 la ecuación surge directamente de la definición (teniendo en cuenta la hipótesis de cadena larga)

$$Q_1 = \sum rP_r = M_0 - M = M_0 x$$

$$\underline{\underline{\frac{dQ_1}{dx} = M_0}} \quad (52)$$

* Para Q_2

$$\underline{\underline{\frac{dQ_2}{dx} = M_0 + 2 M_0 \left(1 + \frac{K x}{1-x} \right) \left(\frac{1 + C_m + \frac{C_p Q_2}{(1-x) M_0} + \frac{K x}{1-x}}{C_m + \frac{C_p x}{1-x}} \right)}} \quad (53)$$

Obsérvese que:

- \bar{r}_n no depende de la transferencia al polímero (esta reacción no afecta el número de moléculas). En cambio sí depende de las de doble enlace terminal. Si $k_p^* \uparrow \Rightarrow \bar{r}_n \uparrow$.
- \bar{r}_w depende de las 3 reacciones consideradas.

A efectos de eliminar M_0 en las ecns. (51-53), se definen los momentos modificados según:

$$\bar{Q}_0 = \frac{Q_0}{M_0} \quad ; \quad \bar{Q}_1 = \frac{Q_1}{M_0} \quad ; \quad \bar{Q}_2 = \frac{Q_2}{M_0} \quad (54)$$

Por lo tanto:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\bar{Q}_0}{dx} = C_m - \frac{K\bar{Q}_0}{1-x} \end{array} \right. \quad (55)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\bar{Q}_1}{dx} = 1 \end{array} \right. \quad (56)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\bar{Q}_2}{dx} = 1 + 2 \left(1 + \frac{Kx}{1-x} \right) \left(\frac{1 + C_m + \frac{C_p \bar{Q}_2}{1-x} + \frac{Kx}{1-x}}{C_m + C_p \frac{x}{1-x}} \right) \end{array} \right. \quad (57)$$

con:

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_0 = \sum_{r=2}^{\infty} P_r \quad ; \quad Q_1 = \sum_{r=2}^{\infty} r P_r \quad ; \quad Q_2 = \sum_{r=2}^{\infty} r^2 P_r \\ C_m = \frac{k_{fm}}{k_p} \quad ; \quad C_p = \frac{k_{fp}}{k_p} \quad ; \quad K = \frac{k_p^*}{k_p} \end{array} \right.$$

condiciones iniciales:

$$\left\{ \begin{array}{l} x(0) = 0 \\ \bar{Q}_0(0) = \bar{Q}_1(0) = \bar{Q}_2(0) = 0 \end{array} \right.$$

Soluciones en algunos casos límite

A) Caso $x \rightarrow 0$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\bar{Q}_0}{dx} &= C_m && \downarrow Q_0(0) = 0 \\ \frac{d\bar{Q}_1}{dx} &= 1 \\ \frac{d\bar{Q}_2}{dx} &= 1 + 2 \left(\frac{1 + C_m}{C_m} \right) \cong \frac{2}{C_m} && \downarrow Q_2(0) = 0 \\ &&& \uparrow C_m \ll 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \bar{r}_n &= \frac{1}{C_m} \\ \bar{r}_w &= \frac{2}{C_m} \end{aligned} \right\} \underline{D_n = 2}$$

Se puede probar que se trata de la distribución más probable:

$$w(r) = \frac{r}{\bar{r}_n^2} \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) = C_m^2 r \exp(-C_m r) \quad (58)$$

La DPM depende sólo de C_m porque no hay “reacciones de ramificación” hasta que no se haya acumulado polímero muerto.

B) Caso $x \rightarrow 1$

$$\frac{d\bar{Q}_0}{dx} \cong -\frac{K\bar{Q}_0}{1-x}$$

$$\int \frac{d\bar{Q}_0}{\bar{Q}_0} = -K \int \frac{dx}{1-x}$$

$$\ln \bar{Q}_0 = K \ln(1-x) + \ln I_0$$

con I_0 : constante de integración

$$\ln \bar{Q}_0 = \ln(1-x)^K + \ln I_0$$

$$\ln \bar{Q}_0 = \ln [I_0(1-x)^K]$$

$$\boxed{\bar{Q}_0 = I_0 (1-x)^K} \quad (59)$$

$$\frac{d\bar{Q}_1}{dx} = 1$$

$$\boxed{\bar{Q}_1 = I_1 x} \quad (60)$$

con I_1 : constante de integración.

$$\frac{d\bar{Q}_2}{dx} \cong \frac{2K}{1-x} \frac{\frac{C_p \bar{Q}_2 + K}{(1-x)}}{C_p} = \frac{2K}{1-x} \left(\bar{Q}_2 + \frac{K}{C_p} \right) \begin{array}{l} \swarrow \text{si } \frac{K}{C_p} \ll \bar{Q}_2 \\ \downarrow \end{array} \cong \frac{2K \bar{Q}_2}{1-x}$$

$$\frac{d\bar{Q}_2}{\bar{Q}_2} = \frac{2K dx}{1-x} \Rightarrow \ln \bar{Q}_2 = -2K \ln(1-x) + \ln I_2$$

con I_2 : constante de integración

$$\ln \bar{Q}_2 = \ln \frac{1}{(1-x)^{2K}} + \ln I_2$$

$$\ln \bar{Q}_2 = \ln \frac{I_2}{(1-x)^{2K}}$$

$$\boxed{\bar{Q}_2 = \frac{I_2}{(1-x)^{2K}}} \quad (61)$$

Entonces

$$\left. \begin{aligned} \bullet \bar{r}_n &= \frac{l_1 x}{l_0(1-x)^K} \xrightarrow{x \rightarrow 1} \infty \\ \bullet \bar{r}_w &= \frac{l_2}{l_1 x (1-x)^{2K}} \xrightarrow{x \rightarrow 1} \infty \quad (\text{más rápido}) \end{aligned} \right\} D_n = \frac{l_0 l_2}{l_1^2 x^2 (1-x)^K} \xrightarrow{x \rightarrow 1} \infty$$

C) Caso $K=0$ (polimerización con doble enlace terminal despreciable)

$$\frac{d\bar{Q}_0}{dx} = C_m \quad ; \quad \frac{d\bar{Q}_1}{dx} = 1 \Rightarrow \bar{r}_n = \text{cte} \quad (\text{e independiente de } x)$$

$$\frac{d\bar{Q}_2}{dx} = 1 + 2 \frac{1 + C_m + \frac{C_p \bar{Q}_2}{1-x}}{C_m + C_p \frac{x}{1-x}}$$

D) Caso $C_p = 0$ (transferencia al polímero despreciable)

$$\frac{d\bar{Q}_0}{dx} = C_m - \frac{K\bar{Q}_0}{1-x}$$

$$\frac{d\bar{Q}_1}{dx} = 1$$

$$\frac{d\bar{Q}_2}{dx} = 1 + 2 \left(1 + \frac{Kx}{1-x} \right) \left(\frac{1 + C_m + \frac{Kx}{1-x}}{C_m} \right) \stackrel{C_m \ll 1}{\cong} 1 + \frac{2}{C_m} \left(1 + \frac{Kx}{1-x} \right)^2$$

Ejemplo: Polimerización en masa de VAc^{5,6}

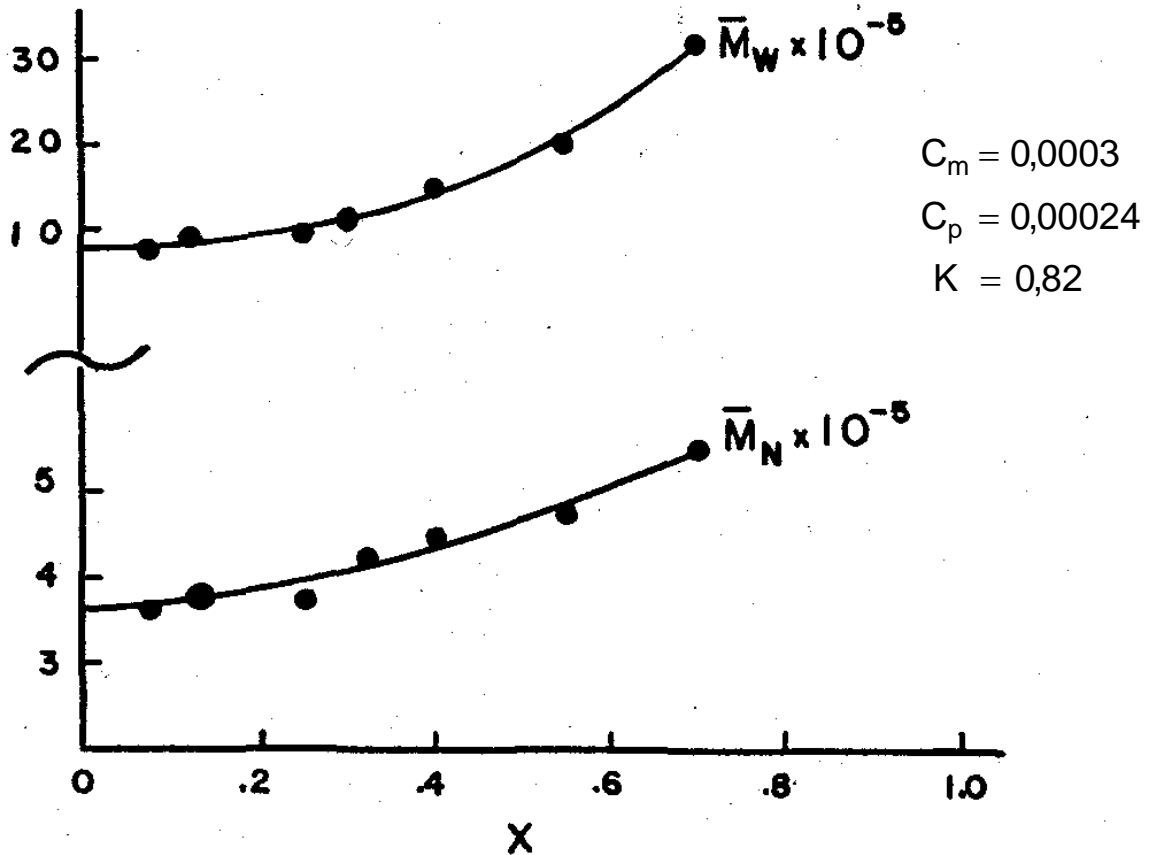


Figura 8: Evolución de los pesos moleculares medios ($T=72^\circ\text{C}$, $I=\text{AIBN}$)

Se observa que:

- \bar{M}_n aumenta \Rightarrow *polimerización con doble enlace terminal importante.*
- D_n aumenta (de 2 a 5,5) \Rightarrow *ramificaciones importantes*

El crecimiento de \bar{M}_w a bajas x es gradual (y no explosivo como cuando ocurre control difusional de la terminación). Aquí el crecimiento en M_w es explosivo a altas x .

Esta comparación es muy útil para no confundir "terminación controlada por difusión" con "ramificaciones largas"

⁶ - K. Nagasubramanian, W.W. Graessley, Chem. Eng. Sci., 25, 1549 (1970).

- Control difusivo terminación: crecimiento explosivo en \bar{M}_w a x más bajas y variación lineal con x .
- Ramificaciones largas: crecimiento en \bar{M}_w más gradual al principio, pero luego comienza a acelerarse de manera que $\bar{M}_w \rightarrow \infty$ para $x \rightarrow 1$.

Cálculo del número medio de ramificaciones largas por molécula \bar{B}_N

El número promedio de ramificaciones largas por molécula (en base al número) se define según:

$$\bar{B}_N = \frac{\text{n}^\circ \text{ total ramificaciones}}{\text{n}^\circ \text{ total moléc. polímero}} = \frac{\text{moles ramif.}}{\text{moles polímero}}$$

Matemáticamente se puede escribir como:

$$\bar{B}_N = \frac{\sum_r \sum_b b P_{r,b}}{\underbrace{\sum_r \sum_b P_{r,b}}_{Q_0}} \quad (62)$$

En forma análoga, el número medio de ramificaciones en base al peso, \bar{B}_W , se define como:

$$\bar{B}_W = \frac{\sum_r \sum_b br P_{r,b}}{\underbrace{\sum_r \sum_b r P_{r,b}}_{Q_1}} \quad (63)$$

Consideramos que todos los radicales libres generados por transferencia al polímero y por reacciones con doble enlace terminal generan una ramificación trifuncional. En este caso, de la ecn. (62) con $\bar{B}_N = \bar{B}_{N3}$, resulta:

$$n^\circ \text{ de moles de ramificaciones} = \bar{B}_{N3} Q_0$$

$$\frac{d(\bar{B}_{N3} Q_0)}{dt} = k_{fp} \underbrace{\left(\sum_r R_r^* \right)}_{Y_0} \underbrace{\left(\sum_r r P_r \right)}_{Q_1 = M_0 x} + k_p^* \underbrace{\left(\sum_r R_r^* \right)}_{Y_0} \underbrace{\left(\sum_r P_r \right)}_{Q_0} \quad (64)$$

En términos de x , reemplazando (47) en (64) se obtiene:

$$\frac{d(\bar{B}_{N3} Q_0)}{dx} = \frac{C_p M_0 x}{1-x} + \frac{K Q_0}{1-x} \quad (65)$$

Finalmente, dividiendo por M_0 y teniendo en cuenta la ecn. (54), se obtiene:

$$\left\{ \frac{d(\bar{B}_{N3} \bar{Q}_0)}{dx} = \frac{C_p x}{1-x} + \frac{K \bar{Q}_0}{1-x} \right. \quad (66)$$

La ecn. (66) se resuelve conjuntamente con las ecns. (55) – (57), utilizando como nueva condición inicial:

$$\begin{cases} x(0) = 0 \\ \bar{B}_{N3}(0) = 0 \end{cases}$$

Ejemplos:

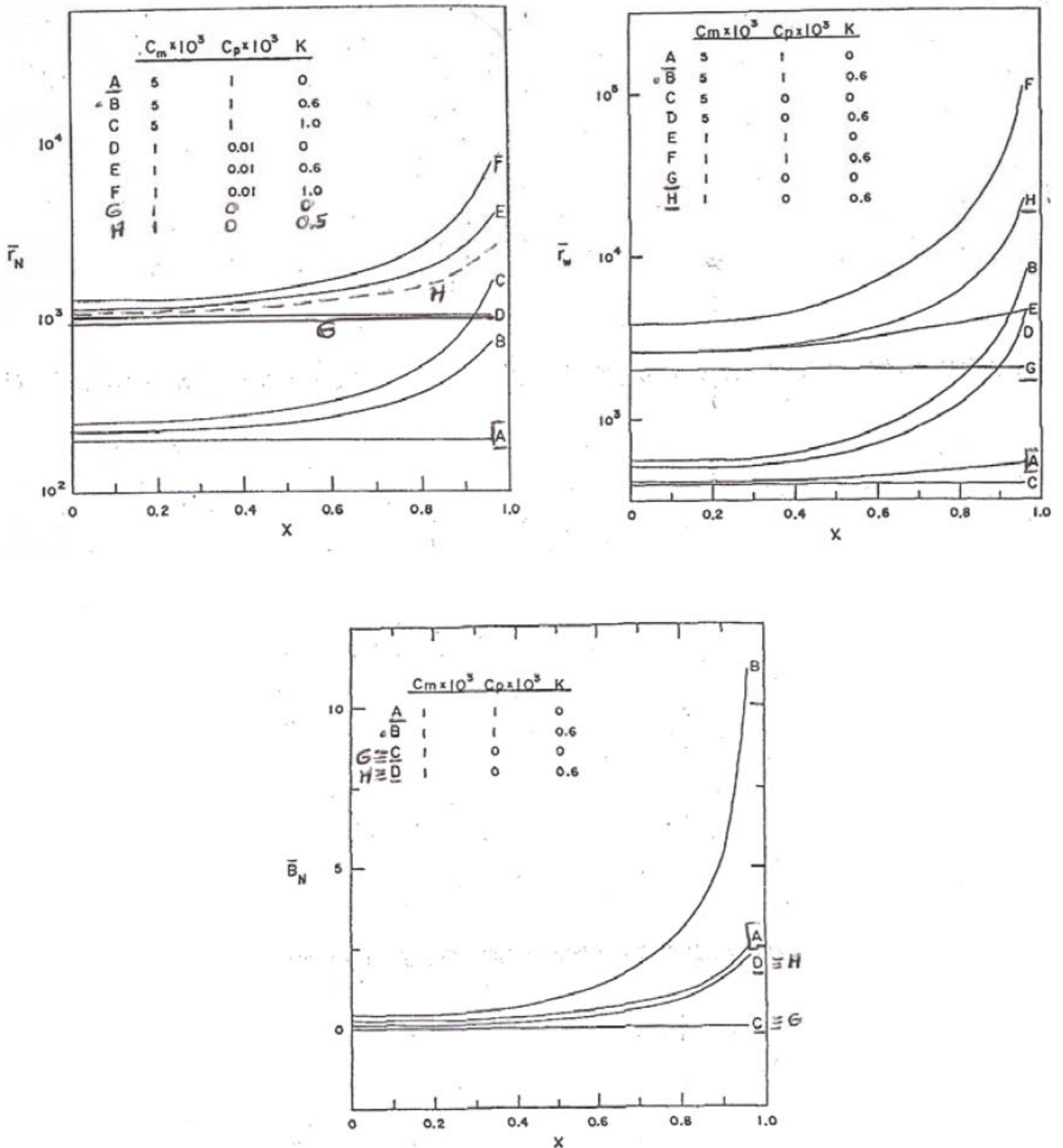
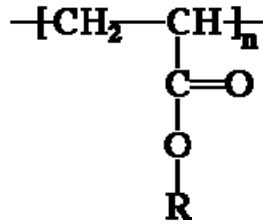


Figura 9: Efecto de los parámetros C_m , C_p y K sobre las evoluciones de \bar{r}_n , \bar{r}_w y \bar{P}_N .

Tratamiento para el caso de Ramificaciones Cortas

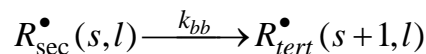
En el caso particular de los poliacrilatos, cuya formula general es



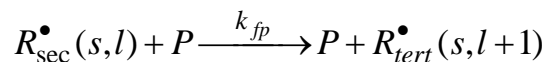
los radicales generados por “backbiting” y por transferencia al polímero son terciarios (R_{tert}^\bullet) y los radicales de extremo de cadena son secundarios (R_{sec}^\bullet).

Desde el punto de vista del modelado matemático, en presencia de reacciones de transferencia intramolecular e intermolecular, el esquema cinético para este caso debería contemplar las siguientes reacciones:

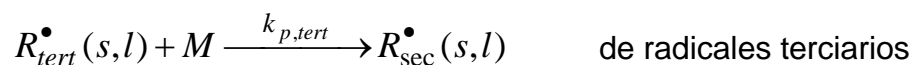
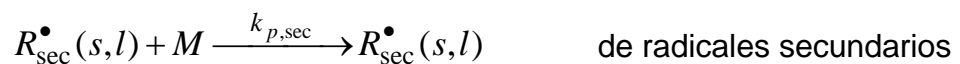
- Transferencia intramolecular (“backbiting”, bb)



- Transferencia intermolecular (al polímero, fp)



- Propagación



donde las variables s y l indican el número de ramas cortas y largas respectivamente (no se ha incluido en esta nomenclatura la variable longitud de cadena). En general se espera que $k_{p,tert} < k_{p,sec}$.

La influencia de la presencia de los radicales terciarios sobre k_p y R_p dependerá de la importancia de las reacciones involucradas en la formación de los mismos.

$$R_p = (k_{p,sec}[R_{sec}^\bullet] + k_{p,tert}[R_{tert}^\bullet])[M] = k_p[M][R^\bullet]$$

Recuérdese que la velocidad de formación de ramificaciones largas, que está dada por la velocidad a la que ocurren las reacciones de transferencia al polímero, resulta proporcional a la masa de polímero (o a los moles de monómero ligado a la cadena), según:

$$R_{fp} = k_{fp} [R^\bullet] Q_1 \quad (66.a)$$

En cambio, la formación de ramificaciones cortas depende de la velocidad a la que ocurren las reacciones de “backbiting”; es independiente de la masa (y de la concentración molar) de polímero y depende de la concentración de radicales, según:

$$R_{bb} = k_{bb} [R_{sec}^\bullet] \quad (66.b)$$

Finalmente, para el cálculo del número medio de ramificaciones cortas, se pueden escribir expresiones similares a las ecns. (62) y (63). Luego, la evolución a lo largo de la reacción del número medio de ramificaciones cortas (trifuncionales y en base al número) puede calcularse a través de:

$$\frac{d[\bar{B}_s Q_0]}{dt} = k_{bb} [R_{sec}^\bullet] \quad (66.c)$$