

B.16) Copolimerizaciones en solución y masa

Las polimerizaciones en cadena en las que *dos monómeros* se polimerizan simultáneamente se denominan *copolimerizaciones*; y el producto de las mismas es un *copolímero*.



Las cantidades de monómeros que se ligan a la cadena de copolímero quedan determinadas por sus **reactividades** y por sus **concentraciones relativas**.

Polimerizaciones con 3 ó más unidades monoméricas \longrightarrow **Copolimerizaciones Multicomponentes**

(3 Monómeros \longrightarrow Terpolimerización)

Las copolimerizaciones permiten la síntesis de un número casi ilimitado de diferentes productos variando la naturaleza y las cantidades relativas de las dos unidades monoméricas en el producto (copolímero).

Un ejemplo de la versatilidad del proceso de copolimerización es el caso del Poliestireno (PSt).

PSt \longrightarrow Plástico quebradizo, de baja resistencia al impacto y a los solventes;

Co y terpolímeros de St \longrightarrow Útiles no sólo como plásticos, sino también como elastómeros;

St/AN \longrightarrow Mejora resistencias al impacto y a los solventes;

St/B \longrightarrow Producto elastomérico;

St/AN/B \longrightarrow Mejora simultáneamente las tres propiedades

Tipos de Copolímeros

Copolímeros random (al azar) \sim ABAABAAABBABBBAA \sim

Copolímeros alternantes \sim ABABABABABAB \sim

Copolímeros en bloque \sim AAAAAAAABBBBBB \sim

Copolímeros de injerto (graft) ~ AAAAAAAAAAAAAAAAAA ~



Notar que: a) en los copolímeros alternantes las dos unidades monoméricas se encuentran presentes en cantidades equimolares; b) los copolímeros en bloque son lineales; c) los copolímeros de injerto son ramificados.

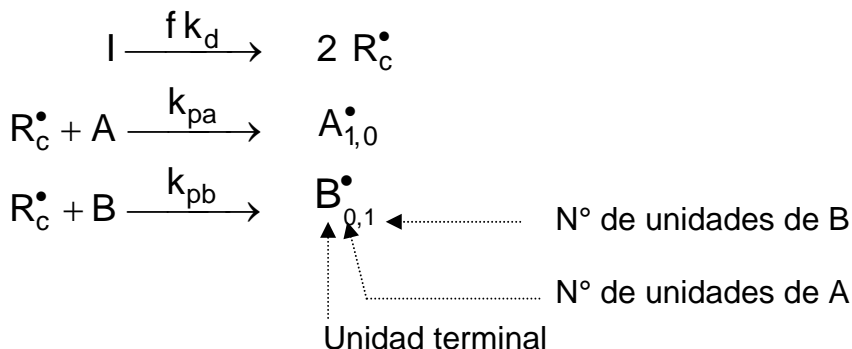
En lo que sigue se considera la producción de copolímeros random y alternantes por polimerización simultánea de dos monómeros. (Los de bloque y los de injerto no se producen por polimerización simultánea).

MODELADO MATEMÁTICO: COPOLIMERIZACIONES HOMOGÉNEAS

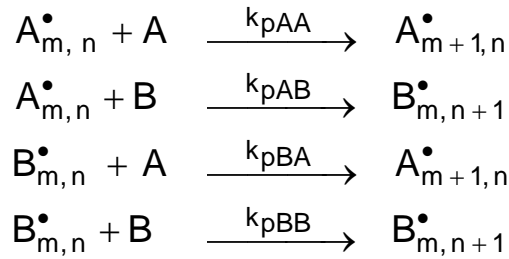
Esquema cinético:

Comprende las reacciones de iniciación, propagación y terminación solamente. Se considerará el “modelo terminal” (copolimerización simple), según el cual la velocidad de adición depende sólo de la naturaleza de la *unidad terminal de cadena*.

- Iniciación

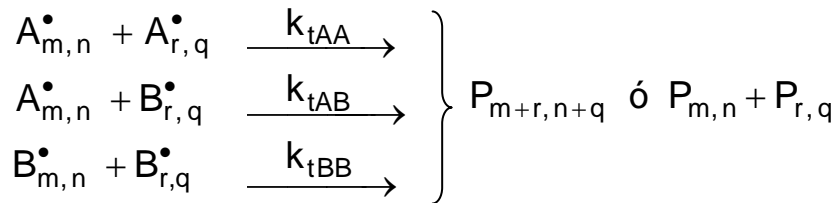


• Propagación



Estas reacciones son las que determinan la composición y las longitudes de secuencias

• Terminación



En muchos casos están controladas por difusión, por lo que es posible describir el proceso con una sola constante k_t , que dependerá no sólo de x sino también de la composición.

1) Determinación de la velocidad de polimerización y de la conversión

Las velocidades de iniciación se calculan según:

$$R_{IA} = k_{pa} [R_c^{\bullet}] [A] \quad (67)$$

$$R_{IB} = k_{pb} [R_c^{\bullet}] [B] \quad (68)$$

Balance para R_c^{\bullet}

$$\frac{d[R_c^{\bullet}]}{dt} = 2 f k_d [I] - k_{pa} [R_c^{\bullet}] [A] - k_{pb} [R_c^{\bullet}] [B] \quad (69)$$

Aplicando la HEPE resulta:

$$[R_c^\bullet] = \frac{2fk_d[I]}{k_{pa}[A] + k_{pb}[B]} \quad (70)$$

$$R_{IA} = 2fk_d[I] \frac{k_{pa}[A]}{k_{pa}[A] + k_{pb}[B]} \quad (71)$$

$$R_{IB} = 2fk_d[I] \frac{k_{pb}[B]}{k_{pa}[A] + k_{pb}[B]} \quad (72)$$

$$R_I = R_{IA} + R_{IB} = 2fk_d[I] \quad (73)$$

Con la aproximación de cadena larga, la velocidad de copolimerización de los monómeros A y B resulta:

$$R_{pA} = k_{pAA}[A^\bullet][A] + k_{pBA}[B^\bullet][A] \quad (74)$$

$$R_{pB} = k_{pBB}[B^\bullet][B] + k_{pAB}[A^\bullet][B] \quad (75)$$

$$R_p = R_{pA} + R_{pB} \quad (76)$$

Balances para $[A^\bullet]$ y $[B^\bullet]$

$$\frac{d[A^\bullet]}{dt} = R_{IA} + k_{pBA}[B^\bullet][A] - k_{pAB}[A^\bullet][B] - k_t\{[A^\bullet]^2 + [B^\bullet][A^\bullet]\} \quad (77)$$

$$\frac{d[B^\bullet]}{dt} = R_{IB} + k_{pAB}[A^\bullet][B] - k_{pBA}[B^\bullet][A] - k_t\{[B^\bullet]^2 + [B^\bullet][A^\bullet]\} \quad (78)$$

Sumando y aplicando la HEPE resulta:

$$R_I = k_t([A^\bullet] + [B^\bullet])^2 \quad (79)$$

En consecuencia, como en el caso de las homopolimerizaciones, la concentración total de radicales es:

$$[R^{\bullet}] = [A^{\bullet}] + [B^{\bullet}] = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (80)$$

Teniendo en cuenta que en una cadena de copolímero el número de veces que una unidad de tipo A es seguida por una de tipo B, debe ser igual al número de veces que una unidad de tipo B es seguida por una de tipo A (ó ± 1), es decir:

$$N^{\circ} \text{ de cambios } (\sim AB \sim) = n^{\circ} \text{ de cambios } (\sim BA \sim) \pm 1$$

para cadenas
largas es
despreciable

Entonces:

$$k_{pAB}[A^{\bullet}][B] = k_{pBA}[B^{\bullet}][A] \quad (81)$$

$$[B^{\bullet}] = \frac{k_{pAB}[A^{\bullet}][B]}{k_{pBA}[A]} \quad (82)$$

Reemplazando en las ecuaciones (74-76) resulta:

$$R_p = k_{pAA}[A^{\bullet}][A] + 2 k_{pAB}[A^{\bullet}][B] + k_{pBB}[B]^2 \frac{k_{pAB}[A^{\bullet}]}{k_{pBA}[A]} \quad (83)$$

$$R_p = [A^{\bullet}] k_{pAB} \left\{ \underbrace{\frac{k_{pAA}}{k_{pAB}}[A]}_{r_1} + 2[B] + \underbrace{\frac{k_{pBB}}{k_{pBA}} \frac{[B]^2}{A}}_{r_2} \right\} \quad (84)$$

Se definen las relaciones de reactividad según:

$$r_1 = r_A = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}} \quad (85)$$

$$r_2 = r_B = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}} \quad (86)$$

Obsérvese que la tendencia de los monómeros a copolimerizar depende de los valores de r . Así:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq r \leq 1 \Rightarrow \text{tendencia a copolimerizar;} \\ r_1 > 1 \Rightarrow \text{preferencia de } A^* \text{ a la adición de A (frente a B);} \\ r_1 < 1 \Rightarrow \text{preferencia de } A^* \text{ a la adición de B (frente a A);} \\ r_1 = 0 \Rightarrow \text{monómero A es incapaz de homopolimerizar.} \end{array} \right.$$

En la ecn. (84) $[A^*]$ se puede eliminar usando las ecns. (80-82), según:

$$[A^*] + [B^*] = [A^*] \left\{ 1 + \frac{k_{pAB}[B]}{k_{pBA}[A]} \right\} = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \Rightarrow [A^*] = \frac{k_{pBA}[A]}{k_{pBA}[A] + k_{pAB}[B]} \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (87)$$

Luego, sustituyendo en (84) resulta:

$$R_p = \frac{(R_i/k_t)^{1/2} k_{pBA} k_{pAB} (r_1 [A]^2 + 2[A][B] + r_2 [B]^2)}{k_{pBA}[A] + k_{pAB}[B]} \quad (88)$$

Finalmente multiplicando numerador y denominador de la ecn. (88) por $r_1 r_2$ se obtiene:

$$R_p = \frac{(R_i/k_t)^{1/2} k_{pAA} k_{pBB} (r_1 [A]^2 + 2[A][B] + r_2 [B]^2)}{k_{pBB} r_1 [A] + k_{pAA} r_2 [B]} \quad (89)$$

Además:

$$R_{pA} = \frac{(R_i/k_t)^{1/2} k_{pAA} k_{pBB} (r_1 [A]^2 + [A][B])}{k_{pBB} r_1 [A] + k_{pAA} r_2 [B]} \quad (90)$$

$$R_{pB} = \frac{(R_i/k_t)^{1/2} k_{pAA} k_{pBB} (r_2 [B]^2 + [A][B])}{k_{pBB} r_1 [A] + k_{pAA} r_2 [B]} \quad (91)$$

En algunas ocasiones las velocidades de reacción R_{pA} y R_{pB} suelen escribirse de la siguiente forma:

$$R_{pA} = (k_{pAA} P_A + k_{pBA} P_B) [A] (R_i/k_t)^{1/2} \quad (92)$$

$$R_{pB} = (k_{pAB} P_A + k_{pBB} P_B) [B] (R_i/k_t)^{1/2} \quad (93)$$

$$P_A = \frac{k_{pBA} [A]}{k_{pBA} [A] + k_{pAB} [B]} ; P_B = 1 - P_A \quad (94)$$

P_A, P_B : probabilidad de encontrar un radical de tipo A^\bullet , B^\bullet .

Conversiones

- Conversión de A

$$x_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (95)$$

$$\frac{dx_A}{dt} = -\frac{1}{N_{A0}} \frac{dN_A}{dt} \quad (96)$$

- Conversión de B

$$x_B = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0} = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}} \quad (97)$$

$$\frac{dx_B}{dt} = -\frac{1}{N_{B0}} \frac{dN_B}{dt} \quad (98)$$

• Conversión total

$$x = \frac{[A]_0 + [B]_0 - [A] - [B]}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{\overbrace{N_{A0} + N_{B0}}^{N_0} - \overbrace{N_A + N_B}^N}{\underbrace{N_{A0} + N_{B0}}_{N_0}} = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (99)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{N_0} \frac{dN}{dt} = -\frac{1}{(N_{A0} + N_{B0})} \left(\frac{dN_A}{dt} + \frac{dN_B}{dt} \right) \stackrel{\text{Ecns. (96,98)}}{=} \frac{1}{(N_{A0} + N_{B0})} \left(N_{A0} \frac{dx_A}{dt} + N_{B0} \frac{dx_B}{dt} \right)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{N_{A0}}{N_{A0} + N_{B0}} \frac{dx_A}{dt} + \frac{N_{B0}}{N_{A0} + N_{B0}} \frac{dx_B}{dt} = X_{oA} \frac{dx_A}{dt} + X_{oB} \frac{dx_B}{dt} \quad (100)$$

fracción molar de A, B
en la mezcla inicial

2) Cálculo de la Composición Química del Copolímero

La composición molar instantánea X_1 se define como:

$$X_1 = \frac{R_{pA}}{R_p} = \frac{k_{pAA} k_{pBB} (r_1 [A]^2 + [A][B])}{k_{pAA} k_{pBB} (r_1 [A]^2 + 2[A][B] + r_2 [B]^2)} \quad (101)$$

Se define $f_1 = \frac{[A]}{[A] + [B]}$: fracción molar de A en la mezcla de monómeros;

$f_2 = 1 - f_1 = \frac{[B]}{[A] + [B]}$: fracción molar de B en la mezcla de monómeros.

Dividiendo la ecn. (101) por $([A] + [B])^2$ resulta:

$$X_1 = \frac{r_1 \frac{[A]^2}{([A] + [B])^2} + \frac{[A][B]}{([A] + [B])^2}}{r_1 \frac{[A]^2}{([A] + [B])^2} + \frac{2[A][B]}{([A] + [B])^2} + r_2 \frac{[B]^2}{([A] + [B])^2}} = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 (1 - f_1)}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 (1 - f_1) + r_2 (1 - f_1)^2}$$

$$X_1 = \frac{(r_1 - 1) f_1^2 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2) f_1^2 + 2(1 - r_2) f_1 + r_2} \quad (102)$$

En consecuencia la ecn. (102), conocida como la ecuación de Mayo-Lewis, permite calcular la composición química del copolímero instantáneamente producido.

Consideremos algunos casos particulares:

A) $r_1 \cong r_2 \cong 1$ ($k_{pAA} \cong k_{pAB}$; $k_{pBB} \cong k_{pBA}$)

La ecn. (102) provee $X_1 = f_1$.

En este caso ningún radical tiene preferencia por A ó B, por lo tanto la *composición de alimentación y del polímero son idénticas*.

Ej.s.: B/St $\begin{cases} r_1 = 1,35 - 1,83 \\ r_2 = 0,37 - 0,84 \end{cases}$

AcV/CIV $\begin{cases} r_1 = 0,24 - 0,98 \\ r_2 = 1,03 - 2,30 \end{cases}$

Se obtiene un *Copolímero Random*.

B) $r_1 \cong r_2 = 0$ ($k_{pAA} \cong k_{pBB} \cong 0$)

Cada radical muestra una fuerte preferencia a la propagación cruzada. En el caso extremo se *obtiene una composición molar 50/50*.

La ecn. (102) para $r_1 = r_2 = 0$ da:

$$X_1 = \frac{-f_1^2 + f_1}{-2f_1^2 + 2f_1} = 0,5$$

Se obtiene entonces un *Copolímero Alternante*.

Ej.s.: Anhídrido Maleico/St $\begin{cases} r_1 = 0,00 - 0,02 \\ r_2 = 0,00 - 0,097 \end{cases}$

C) $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ ($k_{pAA} > k_{pAB}$; $k_{pBA} > k_{pBB}$)

Cada radical tiende a favorecer la adición de A.

$$\text{Ejs.:} \quad \text{St/AcV} \begin{cases} r_1 = 18,8 - 60 \\ r_2 = 0,010 - 0,16 \end{cases} \quad (r_1 \gg r_2)$$

$$\text{MMA/AcV} \begin{cases} r_1 = 22,2 - 28,6 \\ r_2 = 0,030 - 0,07 \end{cases}$$

$$\text{ABu/AcV} \begin{cases} r_1 = 6,36 \\ r_2 = 0,037 \end{cases}$$

Se obtiene un *Copolímero Random*.

$$\text{D)} \quad r_1 < 1, \quad r_2 < 1 \quad (k_{pAB} > k_{pAA} \quad ; \quad k_{pBA} > k_{pBB})$$

Cada radical tiene preferencia hacia el otro, por lo tanto se tiende hacia la alternancia (más aún cuando r_1 y r_2 se aproximan a 0).

$$\text{Ejs.:} \quad \text{AN/St} \begin{cases} r_1 = 0,00 - 0,17 \\ r_2 = 0,25 - 0,55 \end{cases}$$

$$\text{AN/B} \begin{cases} r_1 = 0,03 - 0,1 \\ r_2 = 0,1 - 0,45 \end{cases}$$

$$\text{ABu/St} \begin{cases} r_1 = 0,2 \\ r_2 = 0,75 \end{cases}$$

Una característica de este caso es la *Composición Azeotrópica*, para la cual $X_1 = f_1$; (y $X_2 = f_2$).

La composición azeotrópica tiene interés práctico porque, cuando se opera en ella, se puede desprestigiar el "drift composicional" con la conversión. En consecuencia, se obtiene un producto de *Composición Uniforme* a lo largo de la reacción.

En la práctica se observan tres tipos de comportamientos: los indicados por las curvas I, II y III en la Figura 10. El caso $r_1 > 1$ y $r_2 > 1$ no ocurre normalmente. El "drift de composición" depende de la diferencia $(X_1 - f_1)$.

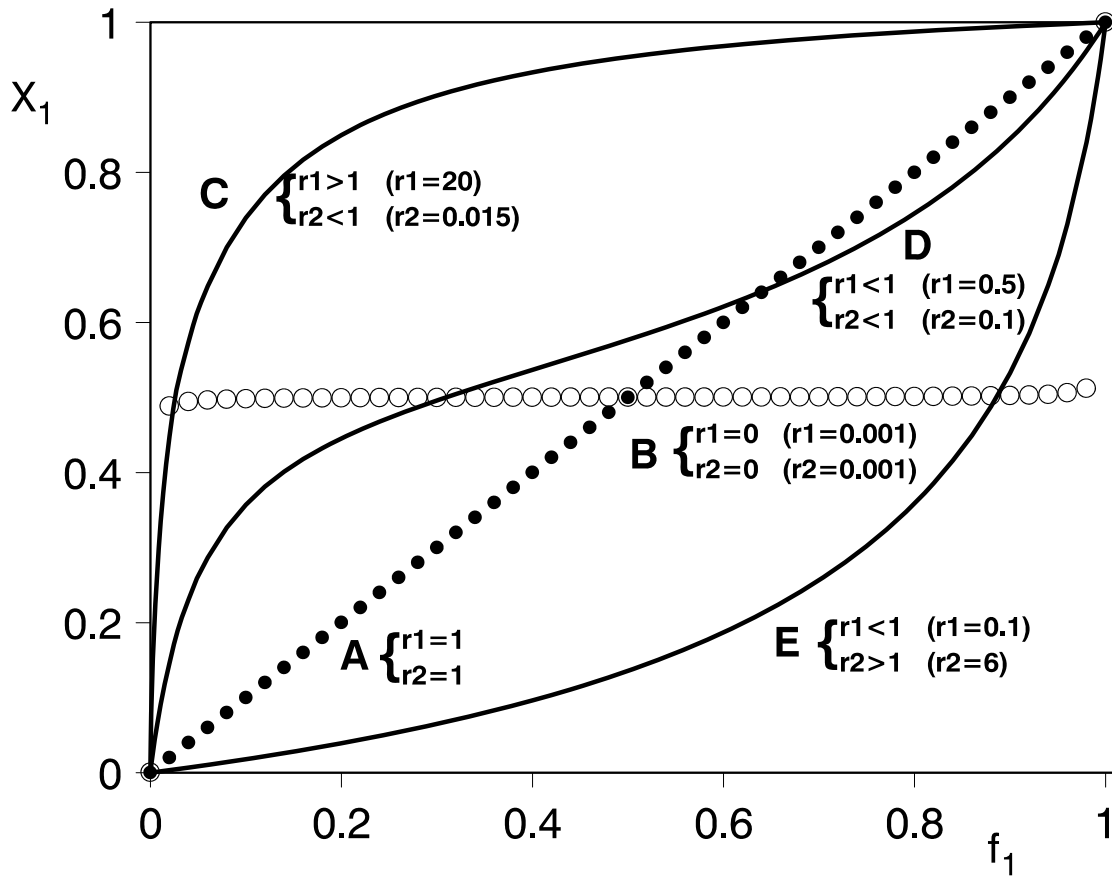


Figura 10: Composición Instantánea del Copolímero en función de la Composición de la Mezcla de Monómeros.

En el azéotropo se verifica que:

$$X_1 = f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} \quad (103)$$

La composición molar acumulada Y_A se define según:

$$Y_1 = Y_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0} - N_A + N_{B0} - N_B} = \frac{N_{A0} x_A}{N_{A0} x_A + N_{B0} x_B} \quad (104)$$

3) Determinación de la Distribución de Longitudes de Secuencias

La ecn. (102) describe la composición del copolímero en una *escala macro*. La microestructura de un copolímero queda definida por las distribuciones de las secuencias de A y B.

Se definen:

p_{AA} : probabilidad que un radical terminado en A, adicione una unidad de tipo A;

p_{AB} : probabilidad que un radical terminado en A, adicione una unidad de tipo B.

p_{BB} ; p_{BA} : probabilidad que un radical terminado en B, adicione B y A, respectivamente.

$$p_{AA} = \frac{k_{pAA}[A^\bullet][A]}{k_{pAA}[A^\bullet][A] + k_{pAB}[A^\bullet][B]} = \frac{k_{pAA}[A]}{k_{pAA}[A] + k_{pAB}[B]} \quad (105)$$

$$p_{AB} = \frac{k_{pAB}[B]}{k_{pAA}[A] + k_{pAB}[B]}; \quad p_{AA} + p_{AB} = 1 \quad (106)$$

$$\text{idem para B ; } p_{BB} + p_{BA} = 1$$

Dividiendo la ecn. (105) primero por $k_{pAB}[B]$ y luego por $\{1/([A] + [B])\}$ resulta:

$$p_{AA} = \frac{r_1 \frac{[A]}{[B]}}{r_1 \frac{[A]}{[B]} + 1} = \frac{r_1 \frac{[A]}{[B]} \left(\frac{1}{[A] + [B]} \right)}{\frac{r_1 [A] + [B]}{[B]} \left(\frac{1}{[A] + [B]} \right)} = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + (1 - f_1)} \quad (107)$$

Trabajando de la misma forma en la ecn. (106), se obtiene:

$$p_{AB} = \frac{1}{r_1 \frac{[A]}{[B]} + 1} = \frac{[B]}{r_1 [A] + [B]} \left(\frac{1}{[A] + [B]} \right) = \frac{1 - f_1}{r_1 f_1 + 1 - f_1} \quad (108)$$

La probabilidad de encontrar exactamente una secuencia de S_A unidades de A coincide con la fracción en número de dichas secuencias, y puede hallarse a través de:

$$n(s_A) = p_{AA}^{s_A - 1} (1 - p_{AA}) = p_{AA}^{s_A - 1} p_{AB}; \quad s_A = 1, 2, \dots \quad (109)$$

La ecn. (109) tiene la forma de la distribución más probable.

$$\sum_{s_A=1}^{\infty} n(s_A) = 1 \quad (110)$$

$$n(s_B) = p_{BB}^{s_B-1} (1 - p_{BB}) = p_{BB}^{s_B-1} p_{BA} \quad ; \quad s_B = 1, 2, \dots \quad (111)$$

$$\sum_{s_B=1}^{\infty} n(s_B) = 1 \quad (112)$$

La distribución de secuencias de A dará la fracción en número de:

- ~ AA ~ diadas
- ~ AAA ~ triadas
- ~ AAAA ~ tetradadas
- ~ AAAAA ~ pentadas
- ⋮

Reemplazando las ecns. (107) y (108) en (109) y (111) se obtiene:

$$n(s_A) = \frac{\left(\frac{r_1 f_1}{1 - f_1}\right)^{s_A-1}}{\left(\frac{r_1 f_1}{1 - f_1} + 1\right)^{s_A}} = \frac{\alpha^{s_A-1}}{(\alpha + 1)^{s_A}} \quad ; \quad \alpha = \frac{r_1 f_1}{1 - f_1} \quad (113)$$

$$n(s_B) = \frac{\beta^{s_B-1}}{(1 + \beta)^{s_B}} \quad ; \quad \beta = \frac{r_2 f_2}{1 - f_2} \quad (114)$$

Nótese que $n(s_A)$ y $n(s_B)$ son funciones decrecientes con s_A, s_B . Son distribuciones instantáneas en número que dependen de las reactividades (r_1, r_2) y de las concentraciones de los monómeros ($[A], [B]$). Las longitudes de secuencia medias en base al número, se calculan según:

$$(\bar{s}_A)_n = \sum_{s_A=1}^{\infty} s_A n(s_A) = \sum_{s_A=1}^{\infty} \frac{s_A \alpha^{s_A-1}}{(\alpha+1)^{s_A}} \quad (115)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (\bar{s}_A)_n = \alpha + 1 \\ (\bar{s}_B)_n = \beta + 1 \end{array} \right. \quad (116)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (\bar{s}_A)_n = \alpha + 1 \\ (\bar{s}_B)_n = \beta + 1 \end{array} \right. \quad (117)$$

Se observa que $(\bar{s}_A)_n$ aumenta cuando crece α ; p. ej. cuando $\left\{ \begin{array}{l} r_1 \text{ aumenta} \\ f_1 \rightarrow 1 \end{array} \right.$

- $(\bar{s}_A)_n$ y $(\bar{s}_B)_n$ grandes \longrightarrow Copolímeros en Bloques
- $(\bar{s}_A)_n$ y $(\bar{s}_B)_n \cong 1$ \longrightarrow Copolímeros Alternantes
- $(\bar{s}_A)_n$ grande y $(\bar{s}_B)_n \cong 1$ \longrightarrow Casi todo polímero de A, con unidades de B intercaladas

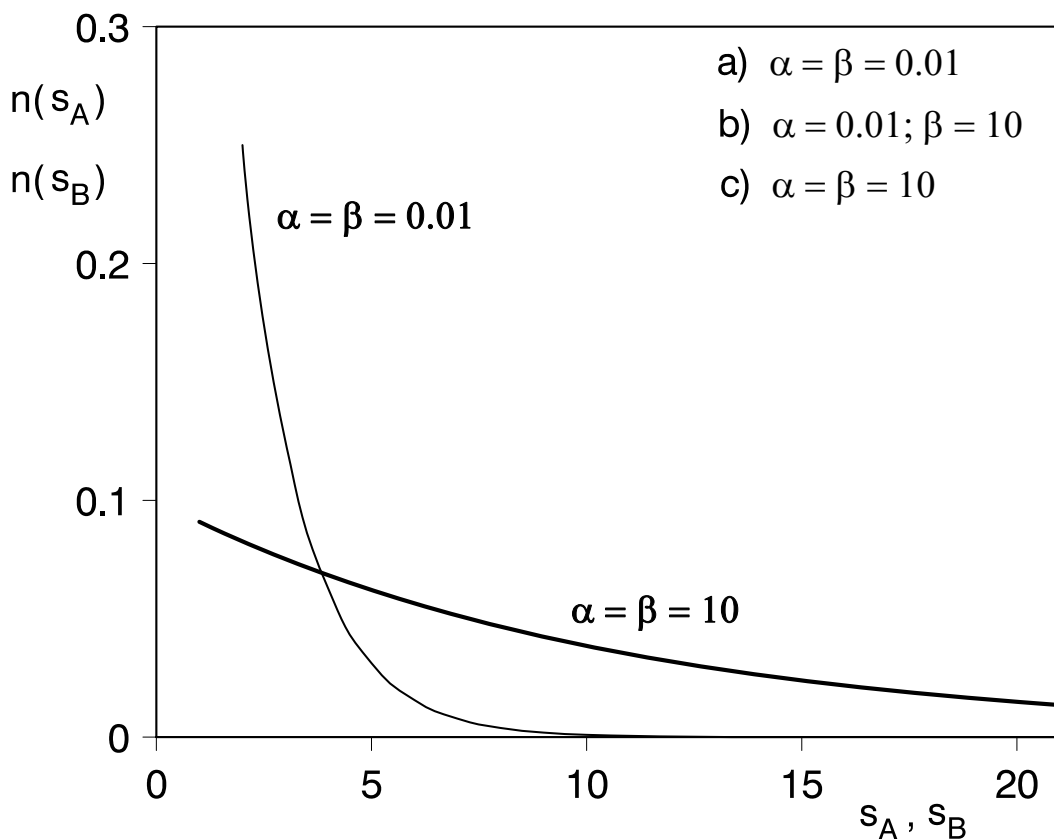


Figura 11: Distribuciones de Longitudes de secuencias de A y B

La microestructura de los copolímeros se determina experimentalmente por ^{13}C NMR de alta resolución.

Las distribuciones de secuencias integrales ó acumuladas se calculan según:

$$\text{cum } n(s_A) = \frac{1}{x_{A_f}} \int_0^{x_{A_f}} n(s_A) dx_A \quad (118)$$

$$\text{cum } n(s_B) = \frac{1}{x_{B_f}} \int_0^{x_{B_f}} n(s_B) dx_B \quad (119)$$

De esta forma se puede determinar como evolucionan las distribuciones de longitudes de secuencias a lo largo de un proceso de copolimerización.

4) Control de la composición del copolímero en operaciones semicontínuas

Supongamos que se desea producir un copolímero cuya composición no varíe en el curso de la reacción, es decir de composición uniforme. En el caso "batch" si por ejemplo $r_A = r_1 > 1$ y $r_2 = r_B < 1$, entonces con el avance de la reacción $X_A = X_1$ disminuirá: $x \uparrow \Rightarrow X_A \downarrow$.

Para mantener la composición uniforme, se plantea usar una operación "semibatch" con adición de los comonómeros a lo largo de la reacción.

Los balances del número de moles de A y B en operación semibatch son:

$$\frac{dN_A}{dt} = F_A - R_{pA} V \quad [\text{moles/tiempo}] \quad (120)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = F_B - R_{pB} V \quad [\text{moles/tiempo}] \quad (121)$$

N_A, N_B : moles de A, B

F_A, F_B : caudales molares de A, B.

Se proponen las siguientes estrategias:

Política 1.

a) A $t=0$ se agrega:

- todo el monómero menos reactivo;
- la cantidad de monómero más reactivo necesario para producir la composición deseada.

b) Durante la reacción se adiciona el monómero más reactivo restante con un perfil de caudal tal que asegure que $R_{pA}/R_{pB} = \text{cte} \Rightarrow X_A = \text{cte}$; o bien $N_A(t)/N_B(t) = \text{cte}$.

Matemáticamente

$$\begin{cases} \text{a } t=0 & N_A = N_{A0}; N_B = N_{B0} \\ \text{a } t>0 & F_B = 0; F_A = F_A(t) \end{cases}$$

Se debe determinar N_{A0} para obtener la composición inicial deseada. Luego, para calcular $F_A(t)$ se debe tener en cuenta que para que la composición sea uniforme se debe cumplir que:

$$\frac{d(N_A/N_B)}{dt} = 0 \quad (122)$$

$$\frac{N_B \frac{dN_A}{dt} - N_A \frac{dN_B}{dt}}{N_B^2} = \frac{1}{N_B} \frac{dN_A}{dt} - \frac{N_A}{N_B^2} \frac{dN_B}{dt} = 0$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{N_A}{N_B} \frac{dN_B}{dt} \quad (123)$$

Incluyendo las ecns. (120) y (121) [con $F_B = 0$] en (123) resulta:

$$F_A - R_{pA} V = - \frac{N_A}{N_B} R_{pB} V \quad (124)$$

$$F_A(t) = R_{pA} V - \frac{N_A}{N_B} R_{pB} V \quad (125)$$

Política 2

- a) A $t = 0$ se agrega una mezcla de monómeros para obtener la composición inicial deseada.
- b) Se agregan simultáneamente A y B de manera que las concentraciones de A y B sean constantes.

Matemáticamente

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a } t=0 \quad N_A = N_{A0} ; N_B = N_{B0} \\ \text{a } t>0 \quad [A(t)] = \text{cte}; [B(t)] = \text{cte} \quad \text{ó} \quad \frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{dt} = 0 \Rightarrow F_A(t); F_B(t) \end{array} \right.$$

Un caso límite de la Política 2 es cuando se tiene:

$$[A(t)] \cong [B(t)] \cong 0$$

Bajo tales condiciones, la composición del copolímero es igual a la composición de los monómeros en la alimentación, la reacción está controlada por la velocidad de agregado de los monómeros y en consecuencia no se requiere del conocimiento de r_1 y r_2 para el cálculo de la política de adición. Resulta una reacción muy larga y se conoce como *estrategia de inanición* ó "starved".

Desde el punto de vista de la influencia de estas estrategias sobre la DPM:

- La Política 1 proveería un producto con DPM's similares a las obtenidas en batch.
- La Política 2 daría lugar a mayor grado de ramificación y entrecruzamiento debido a la mayor concentración de polímero.