

B.24) Polimerización en Emulsión – Velocidad de Reacción

Cálculo de la velocidad de polimerización

Se define R_{pp} como la velocidad de polimerización en una partícula de polímero con n radicales libres. Entonces:

$$R_{pp} = k_p [M]_p \frac{n}{N_A}; \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{part. seg}} \right] = \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol seg}} \right] \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] \left[\frac{\text{rad}}{\text{part}} \right] \left[\frac{1}{\text{rad/mol}} \right] \quad (1)$$

donde N_A es la constante de Avogadro.

Si se efectúa la suma para todas las partículas, se obtiene la velocidad de polimerización R_p (en las partículas)

$$R_p = \frac{k_p [M]_p \sum_1^{\infty} n N_n}{N_A} \quad (2)$$

En ella se ha supuesto que $[M]_p$ es igual en todas las partículas y se ha definido a N_n como el número de partículas con n radicales libres.

Se define ahora el número medio de radicales libres por partículas, \bar{n} , según:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n N_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} N_n}{N_p} \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} n N_n = \bar{n} N_p \quad (3)$$

Incluyendo (3) en (2) resulta:

$$\underline{R_p} = k_p [M]_p \frac{\bar{n} N_p}{N_A}; \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{seg}} \right] \quad (4)$$

Por lo tanto es necesario conocer $[M]_p$, \bar{n} y N_p para predecir la evolución de R_p .

Determinación del número de partículas

La nucleación de las partículas puede ocurrir por vía *micelar* (1 de cada 100 – 1000 micelas captura un radical y se transforma en partícula), *homogénea* ó *coagulativa*.

También puede existir nucleación de gotas (predominante en miniemulsión y en microemulsión, donde el pequeño tamaño de las gotas compite por los radicales). En miniemulsión suele ocurrir que al menos 1 de cada 20 gotas captura 1 radical y se transforma en partícula (el resto actúa como reservorio de monómero).

El número final de partículas producidas por nucleación micelar depende de las concentraciones de iniciador y de emulsificante presentes en el sistema de reacción. Así se ha probado / observado que:

$$N_{p,\text{final}} = k([I])^{0.4}([S])^{0.6}$$

Smith - Ewart

$$N_{p,\text{final}} = k([I])^{1-z}([S])^z$$

Nomura et al.

Hansen y Ugelstad

z depende de la solubilidad del monómero y de su constante de transferencia

$z = 0.6$ para la polimerización del St

$z < 0.6$ para la polimerización de monómeros más solubles (VAc, MMA, VCl)

En la siguiente figura se muestra el efecto de la solubilidad del monómero sobre el exponente z determinado experimentalmente.

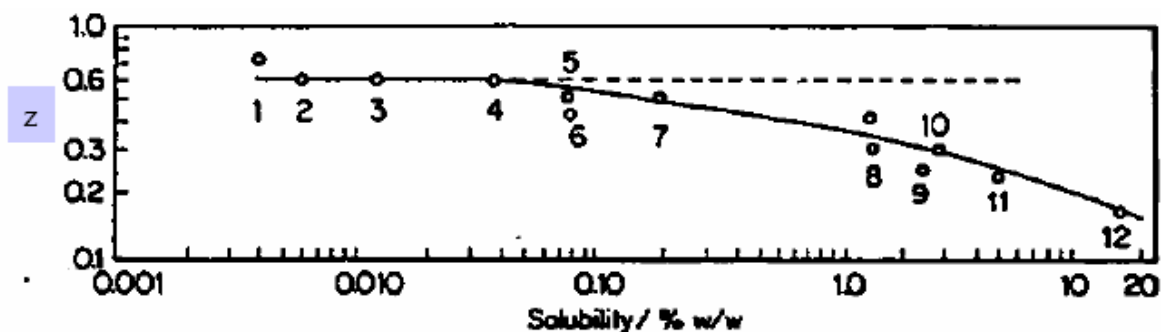


Figure 4.5 Relation between the order in emulsifier (z) and the solubility of the monomer in water [82]. (1) Vinyl hexanoate, (2) dimethyl styrene, (3) methyl styrene, (4) styrene, (5) butyl methacrylate, (6) butyl acrylate, (7) butadiene, (8) vinyl propionate, (9) methyl methacrylate, (10) styrene in methanol-water, (11) acrylonitrile and (12) acrolein.

La determinación de la evolución del número de partículas, $N_p(t)$ requiere del conocimiento del mecanismo de nucleación. Si se asume que esta ocurre por vía micelar, resulta:

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{A_m}{A_m + \varepsilon A_p} \rho_A \quad A_m = a_s ([S] - [S]_{CMC}) - A_p - A_d$$

ρ_A es la velocidad de absorción de radicales y se calcula de un balance en fase acuosa

$$\rho_A = \left\{ R_I + k_{de} \frac{\bar{n}N_p}{N_A V_w} - k_{tw} [R^\bullet]_w^2 \right\} V_w N_A$$

Es decir, la velocidad de absorción de radicales en las partículas resulta igual a la velocidad de iniciación de radicales, más la velocidad de desorción desde las partículas, menos la velocidad de terminación en fase acuosa.

En las ecuaciones anteriores A_m , A_p y A_d representan el área de las micelas, de las partículas y de las gotas de monómero, respectivamente; ε es la eficiencia de captura de radicales de las partículas respecto de las micelas, a_s es la capacidad de recubrimiento específica del emulsificante (área/mol), $[S]$ y $[S]_{CMC}$ representan la concentración total de emulsificante y la concentración micelar crítica, respectivamente. (Valores típicos de $a_s = 30-100 \text{ A}^2/\text{molec.} = 0.18-0.6 \text{ Km}^2/\text{mol}$).

En general, el área de gotas es despreciable frente al de las micelas y al de las partículas, y la $[S]_{CMC}$ (ó CMC) es despreciable frente a la concentración total de emulsificante, lo que simplifica la ecuación de A_m .

Además, si las velocidades de desorción y de terminación de radicales en fase acuosa son despreciables, entonces ρ_A queda definido por la velocidad de iniciación. En cualquiera de los casos, la integración de la ecuación de N_p permite encontrar valores finales para dicha variable que se relacionan con $[I]$ y con $[S]$ de acuerdo a las ecuaciones de $N_{p,final}$ antes mostradas

Las expresiones previamente planteadas para el cálculo de $N_p(t)$ deberán modificarse adecuadamente cuando se considere que la nucleación ocurre por vía homogénea o coagulativa.

Un modelo de nucleación generalizado, debería incluir todos los procesos de nucleación, por ejemplo según:

$$\frac{dN_p^*}{dt} = k_{am} [R^\bullet]_w N_m + k_{pw} [M]_w R_{jcrit} N_A - k_{Np}^* N_p^*$$

donde N_p^* representa el número de partículas precursoras, k_{am} es el coeficiente de entrada de radicales en las micelas, N_m es el número de micelas, R_{jcrit} es el número de moles de oligorradicales con tamaño crítico, $[M]_w$ y k_{pw} representan la concentración de monómero y la constante de propagación en fase acuosa, respectivamente, y k_{Np}^* es la constante de velocidad de consumo de partículas precursoras por coagulación.

Luego, la velocidad de nucleación de partículas de polímero es:

$$\frac{dN_p}{dt} = k_{Np}^* N_p^* P_N$$

donde P_N es la probabilidad que las partículas precursoras crezcan hasta convertirse en partículas estables, que por ejemplo podría calcularse a partir de:

$$P_N = \frac{1}{1 + \frac{k_1 N_p}{k_2 [S]}}$$

Obsérvese que de acuerdo a esta última expresión, la nucleación desciende al aumentar el número de partículas y aumenta al incrementarse la cantidad de emulsificante.

Este modelo involucra criterios cinéticos para el final de la nucleación (y ecuaciones más bien fenomenológicas) que contrasta con las teorías clásicas de nucleación (basadas en criterios termodinámicos), en las que la nucleación de partículas se detiene cuando el área total de las partículas se iguala al área total que es capaz de recubrir el emulsificante presente en el reactor (recubrimiento completo de las partículas). En la práctica se ha observado que es suficiente un recubrimiento parcial de las partículas para lograr estabilizarlas.

La teoría de nucleación coagulativa, en cambio, involucra modelos matemáticos complejos y una amplia cantidad de parámetros. La misma no se tratará en el presente curso.

Determinación de la concentración de monómero en las partículas

Para el cálculo de las concentraciones de monómero en cada fase, se supone una distribución de equilibrio del monómero entre las fases (a cada instante).

Se plantea un balance de volúmenes, asumiéndose que:

- i) no se producen cambios de volumen por mezcla; y
- ii) la solubilidad del agua en las gotas de monómero y en las partículas de polímero es despreciable.

Se han propuesto diversos modelos para relacionar las concentraciones de monómero en las distintas fases:

- a) modelo de coeficientes de partición constantes (el más utilizado);
 - b) modelo basado en la conversión (x_c , determinada experimentalmente) a la cual desaparece la fase monómero (el más sencillo);
 - c) modelo de Morton, basado en balances de energía libre, que resulta de la extensión de la teoría de F-H para mezclas monómero polímero, a los sistemas en emulsión (el más complejo); y
 - d) modelo de Maxwell, que resulta de la simplificación del anterior (menos usado).
- a) A partir del modelo de coeficientes de partición constantes, se puede probar que:

$$[M]_p = \frac{N_M}{K_{mdw} K_{mwp} V_d + K_{mwp} V_w + V_p} \quad K_{mdw} = \frac{[M]_d}{[M]_w} \quad K_{mwp} = \frac{[M]_w}{[M]_p}$$

Coefficientes de Partición (constantes)

Se requiere conocer los volúmenes de las fases

b) Experimentalmente se ha observado que la concentración de monómero en las partículas permanece aproximadamente constante durante los Intervalos 1 y 2. Algunos valores de x_c reportados son:

Monómero	x_c
Acetato de vinilo (VAc)	0.15 – 0.25
Estireno (St)	0.25 – 0.35
Butadieno (B)	0.50 – 0.60

El modelo basado en x_c calcula la concentración de monómero en las partículas de acuerdo a:

$$[M]_p = \frac{(1-x_c)\rho_m}{M_m \left(1-x_c + x_c \frac{\rho_m}{\rho_p} \right)} \quad (0 \leq x \leq x_c) \quad \text{Intervalos 1 y 2}$$

$$[M]_p = \frac{(1-x)\rho_m}{M_m \left(1-x + x \frac{\rho_m}{\rho_p} \right)} \quad (x_c \leq x \leq 1) \quad \text{Intervalo 3}$$

donde x representa la conversión de monómero, M_m es el peso molecular del monómero, y ρ_m , ρ_p son las densidades del monómero y del polímero, respectivamente.

c) Según el modelo de Morton para el cálculo de la fracción de polímero en las partículas, la ganancia de energía interfacial causada por el aumento del área de las partículas por hinchamiento, se compensa debido a la pérdida de energía libre por mezcla de monómero con polímero.

En tal caso, se puede probar que:

i) En presencia de gotas de monómero (Intervalos 1 y 2)

$$\ln(1 - \phi_p^p) + \phi_p^p + \chi \phi_p^{p^2} + \frac{2 \sigma v_M}{r_p RT} = 0$$

donde los tres primeros sumandos corresponden a la contribución a la energía libre debida al mezclado y el último sumando es la contribución por hinchamiento.

ii) En ausencia de gotas de monómero (Intervalo 3)

$$RT \left\{ \ln(1 - \phi_p^p) + \phi_p^p + \chi \phi_p^{p^2} \right\} + \frac{2 \sigma v_M}{r_p} = RT \ln \left(\frac{[M]_w}{[M]_{w,sat}} \right)$$

donde ϕ_p^p es la fracción volumétrica de polímero en las partículas, χ es el parámetro de interacción para el par monómero-polímero, σ es la tensión interfacial entre la partícula y el medio de dispersión, v_M es el volumen molar del monómero, r_p es el radio de las partículas hinchadas de monómero y $[M]_{w,sat}$ la concentración de monómero en fase acuosa en condiciones de saturación.

Para obtener $[M]_p$ ($= \phi_M^p / v_M$), se debe tener en cuenta que $\phi_M^p = 1 - \phi_p^p$. Por otra parte, durante el Intervalo 3, además de la ecuación anterior se requiere resolver la siguiente, que relaciona a ϕ_p^p con $[M]_w$ (la concentración de monómero en fase acuosa).

$$[M]_w = \frac{1}{V_w} \left(N_m - \frac{V_p (1 - \phi_p^p)}{v_M} \right)$$

donde V_w y V_p representan los volúmenes de las fases acuosa y polímero y N_m es el número de moles de monómero.

En cualquiera de los dos casos (con gotas o sin ellas) se requieren métodos iterativos para determinar las concentraciones de interés.

Se debe notar que el potencial químico del monómero en las partículas se ve afectado por los siguientes tres parámetros / variables:

- la miscibilidad entre polímero y el monómero a través del parámetro de interacción χ ;
- la tensión interfacial σ , que se ve afectada por el tipo de emulsificante, monómero y fuerza iónica del medio; y
- el tamaño de la partícula, r_p .

En la siguiente Figura se representa la energía libre de Gibbs, durante los Intervalos 1 y 2 vs. la fracción volumétrica de polímero en las partículas (se adoptó $\chi = 0.4$ y $\sigma = 4.5$ dyn/cm). Las soluciones corresponden a la condición de energía libre igual a cero. Se observa que *al aumentar el tamaño de las partículas (r_p), disminuye la fracción volumétrica de polímero (ϕ_p^p)*, es decir que *las partículas más grandes están más hinchadas con monómero*. Obsérvese sin embargo, que el efecto del tamaño sobre la concentración es muy importante para tamaños muy pequeños, pero se reduce notablemente para partículas de mayor tamaño, que son las más habituales en las polimerizaciones en emulsión.

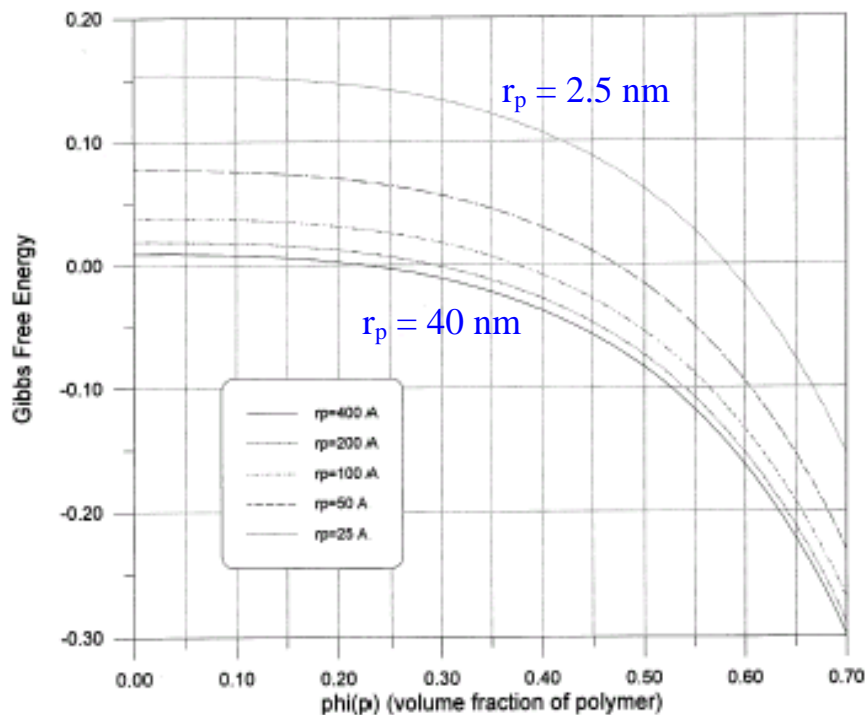


Fig. 5. Gibbs free energy in stages I and II in styrene homopolymerization in emulsion.

Nótese que, a partir de ϕ_p^p predicho por el modelo de Morton es posible predecir x_c , que resulta igual a la fracción másica de polímero en las partículas, según:

$$x_c = \frac{\phi_p^p}{\phi_p^p + (1 - \phi_p^p) \frac{\rho_m}{\rho_p}}$$

Experimentalmente se ha observado que la fracción másica de monómero en las partículas ($1 - x_c$) permanece aproximadamente constante durante los Intervalos 1 y 2.

Se debe tener en cuenta que, a pesar que la teoría de Morton parece tener mayor validez que los demás modelos que involucran el uso de parámetros empíricos (coeficientes de partición, x_c , fracción de monómero en condiciones de saturación), los valores de χ y σ son difíciles de determinar. Además, σ normalmente varía en el curso de la reacción (es menor en el Intervalo 1, cuando las partículas son pequeñas y están totalmente recubiertas por emulsificante).

A pesar que no se describe el modelo de Maxwell, conviene mencionar que el mismo produce estimaciones cualitativamente similares al de Morton, requiriendo parámetros empíricos más conocidos en la literatura o más fáciles de estimar ($\phi_{M,sat}^p$: fracción volumétrica de monómero en las partículas en condiciones de saturación).

Determinación del número medio de radicales libres por partícula

Para calcular $\bar{n}(t)$ se deben tener en cuenta todos los procesos fisicoquímicos capaces de modificar las concentraciones de radicales libres en:

- la fase acuosa $[R]_w$; y
- las partículas de polímero

Así por ejemplo, un radical primario formado por descomposición del iniciador puede:

- i) propagar con el monómero disuelto en fase acuosa,
- ii) terminar con otro radical en fase acuosa, o
- iii) ser absorbido y difundir en una partícula de polímero.

Si ocurre iii), entonces este crecerá por propagación hasta que su actividad:

- a) se pierda por terminación con otro radical en la partícula, o
- b) se transfiera a moléculas de monómero, polímero o agentes de transferencia

A diferencia de las reacciones de terminación, las reacciones de transferencia no cambian “por si mismas” el número de radicales libres en las partículas. Sin embargo, las reacciones de transferencia al monómero (o al CTA) contribuyen indirectamente a la disminución del número de radicales por partícula, porque suelen ser el paso previo a la desorción de los radicales. (Mientras un macrorradical tiene una movilidad traslacional muy baja en la partícula viscosa, el radical primario formado por transferencia al monómero o al CTA es relativamente móvil y puede desorberse antes que propagar). El radical que se desorbe e ingresa a la fase acuosa, puede terminar en dicha fase o puede reabsorberse en una partícula.

Balance de radicales en las partículas de polímero

La influencia de los procesos de absorción y desorción de radicales, y de terminación en las partículas sobre el número de partículas con n radicales libres, N_n , fue descrita por Smith y Ewart: S-E (1948), según:

$$\frac{dN_n}{dt} = k_a R_w N_{n-1} - k_a R_w N_n + k_{de}(n+1) N_{n+1} - k_{de} n N_n + k_{tp} \frac{(n+2)(n+1)}{N_p N_A} N_{n+2} - k_{tp} \frac{n(n-1)}{N_p N_A} N_n$$

$$\frac{dN_n}{dt} = k_a R_w (N_{n-1} - N_n) + k_{de} [(n+1) N_{n+1} - n N_n] + \underbrace{\frac{k_{tp}}{N_p N_A}}_C [(n+2)(n+1) N_{n+2} - n(n-1) N_n] \quad E$$

Ec. S-E

Unidades

r expresado como part. por unidad de volumen de agua

$$k_a R_w (N_{n-1} - N_n) \frac{\text{cm}^3 \text{ w}}{\text{part} \cdot \text{seg}} \frac{\text{rad}}{\text{cm}^3 \text{ w}} \frac{\text{part}}{\text{cm}^3 \text{ w}} \rightarrow \left[\frac{\text{rad.}}{\text{cm}^3 \text{ w} \cdot \text{seg}} \right]$$

$$k_{de} [(n+1) N_{n+1} - \dots] \frac{1}{\text{seg}} \frac{\text{rad.}}{\text{part.}} \frac{\text{part.}}{\text{cm}^3 \text{ w}} \rightarrow \left[\frac{\text{rad.}}{\text{cm}^3 \text{ w} \cdot \text{seg}} \right]$$

$$C [(n+2)(n+1) N_{n+2} - \dots] \frac{\text{part.}}{\text{rad.} \cdot \text{seg}} \frac{\text{rad.}}{\text{part.}} \frac{\text{rad.}}{\text{part.}} \frac{\text{part.}}{\text{cm}^3 \text{ w}} \rightarrow \left[\frac{\text{rad.}}{\text{cm}^3 \text{ w} \cdot \text{seg}} \right]$$

$$\frac{\frac{\text{cm}^3 \text{ part.}}{\text{mol} \cdot \text{seg}}}{\frac{\text{cm}^3 \text{ part.}}{\text{part.}} \frac{\text{rad.}}{\text{mol}}} \rightarrow \left[\frac{\text{part.}}{\text{rad.} \cdot \text{seg}} \right]$$

Balance de radicales en la fase acuosa

$$\frac{dR_w}{dt} = 2f k_d I N_A + k_{de} \bar{n} N_p - k_a R_w N_p - 2 \frac{k_{tw} R_w^2}{N_A}$$

Unidades $\rightarrow \left[\frac{\text{rad.}}{\text{cm}^3 \text{ w} \cdot \text{seg}} \right]$

Si se considera la HEPE para R_w y se multiplica

(49) por $(N_p / k_{tp} N_p)$ resulta

$$\underbrace{\frac{k_a R_w N_p \bar{N}_p}{k_{tp} N_p}}_{\alpha} = \underbrace{\frac{k_{de} \bar{n} N_p \bar{N}_p}{k_{tp} N_p}}_{m \bar{M}_{EE}} + \underbrace{2f k_d I N_A \frac{N_p}{k_{tp} N_p}}_{\alpha'} - \underbrace{2 \frac{k_{tw} R_w^2 N_p}{N_A}}_{\frac{P^2}{R_a}} \frac{N_p}{k_{tp} N_p}$$

La ecuación anterior se puede reescribir en forma compacta como:

$$\underline{\alpha = \alpha' + m\bar{n} - Y \alpha^2}$$

con

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{P' N_p}{k_{tp}} = \frac{P'}{C N_A} \\ \alpha' = \frac{R_I N_A N_p}{k_{tp} N_p} = \frac{R_I}{C N_p} \\ m = \frac{k_{de} N_p}{k_{tp}} = \frac{k_{de}}{C N_A} \\ Y = \frac{2 k_{tw} k_{tp}}{k_a^2 N_p N_p N_A} = \frac{2 k_{tw} C}{k_a^2 N_p N_p N_A} \end{array} \right.$$

Si se efectúa también la HEPE para N_n en la Ec. S-E, se obtiene una fórmula de recurrencia, cuya solución para $\bar{n}(t)$ fue encontrada por O'Toole (1965), resultando:

$$\underline{\bar{n} = \frac{a I_m(a)}{4 I_{m-1}(a)}} \quad \left| \quad \text{con } a = (8\alpha)^{1/2} \right.$$

donde I_m, I_{m-1} son func. Bessel modificadas de primera clase, de parámetros m y a .

Ugelstad (1967) aproximó la solución de O'Toole mediante la siguiente fracción continua:

$$\underline{\bar{n} = 0.5 \frac{2\alpha}{m + \frac{2\alpha}{m+1 + \frac{2\alpha}{m+2 + \dots}}}}$$

En consecuencia, si se considera la HEPE para R_w y para N_n , entonces las ecuaciones subrayadas definen completamente la *cinética de las polimerizaciones en emulsión* (en ausencia de impurezas e inhibidores).

En la práctica, si se conocen α' , m e Y , y se considera válida la simplificación de Ugelstad, es posible calcular α (o la velocidad de absorción de radicales ρ) y \bar{n} según:

$$\bar{n} = 0.5 \frac{2\alpha}{m + \frac{2\alpha}{m+1 + \frac{2\alpha}{m+2 + \dots}}}$$

Calculado a partir del balance del número de partículas con n radicales libres

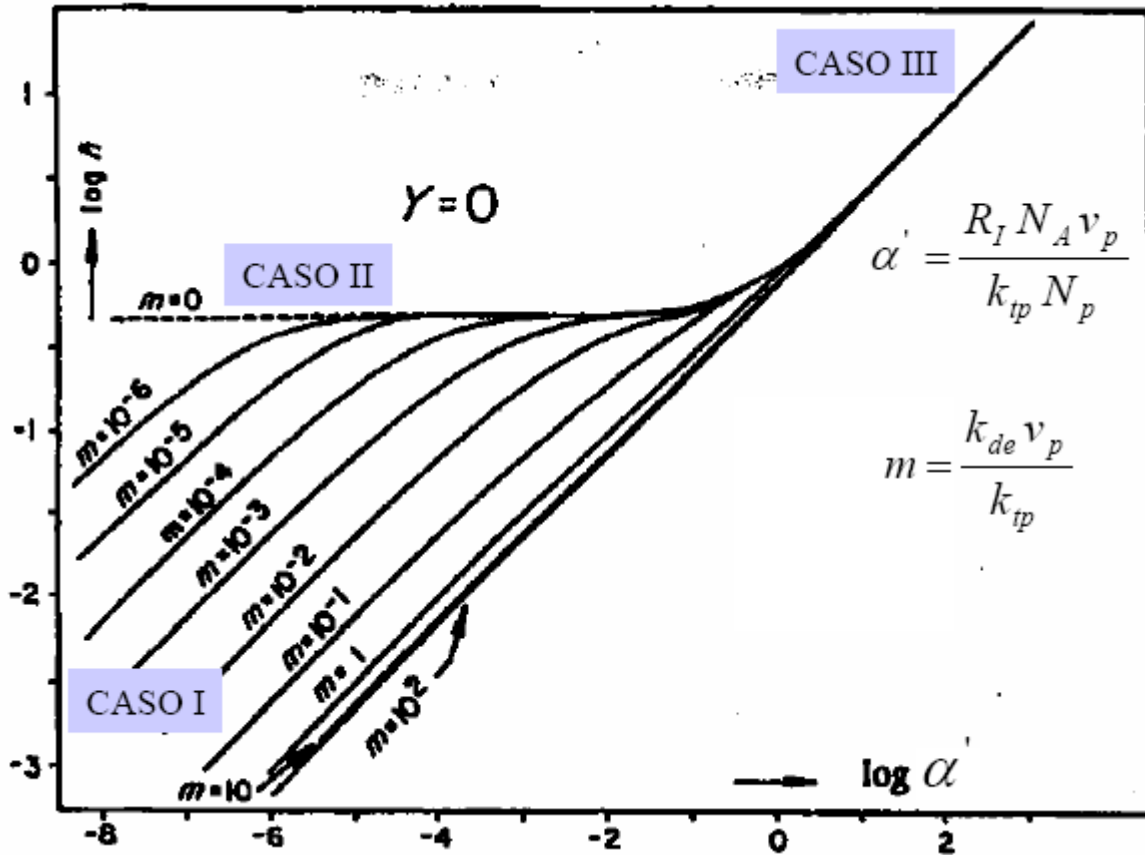
$$\alpha = \alpha' + m\bar{n} - \alpha^2 Y$$

Balance de radicales en la fase acuosa

Se resuelven las 2 ecuaciones acopladas y se calcula el **número medio de radicales libres por partícula** y la velocidad de absorción de radicales (o la **concentración de radicales en fase acuosa**)

Interesa saber como varía \bar{n} con $\left\{ \begin{array}{l} Y \\ m \\ \alpha' \end{array} \right.$ **Gráficos**
 $\log(\bar{n})$ vs. $\log(\alpha')$

En lo que sigue se muestra la solución gráfica de la ecuación de Ugelstad para el cálculo de \bar{n} , para el caso en que la terminación en fase acuosa es despreciable ($Y=0$) y se toma a m como parámetro.



Cálculo de \bar{n} en Polimerizaciones en Emulsión (soluciones gráficas de la ecuación de Ugelstad para el cálculo del número medio de radicales libres por partícula).

Tanto con el avance de la reacción (aumento del tamaño de partícula), como por reducción de la terminación en las partículas (efecto gel), la variable del eje de abscisas (α') aumenta.

Figuras similares a la anterior se pueden obtener para distintos valores de Y , observándose que para valores dados de m y α' , \bar{n} disminuye al aumentar Y (o la terminación en fase acuosa).

En la mayor parte de los casos de interés práctico $Y < 10^{-4}$ y es muy buena aproximación considerar $Y=0$.

Existen 3 casos cinéticos límites, que están indicados en la figura anterior, que discutiremos más adelante.

Influencia del efecto gel en las polimerizaciones en emulsión

La polimerización en las partículas se puede visualizar como una polimerización en masa con iniciación intermitente. Por lo tanto k_{tp} disminuye con el avance de la reacción.

En las polimerizaciones en emulsión las partículas contienen una fracción elevada de polímero desde el comienzo de la reacción, por lo que se espera que $k_{tp} < k_{t,masa}$ (la terminación está controlada por difusión durante toda la polimeriz.)

En consecuencia el cambio relativo en k_{tp} es menor en las polimerizaciones en emulsión que en las polimerizaciones en masa. Así por ejemplo, entre 0 y 100% de conversión:

- k_{tp} baja 2 o 3 órdenes de magnitud (o.m.)
- $k_{t,masa}$ baja 4 o 5 o.m.

A) Caso de desorción despreciable

a) Consideremos el siguiente ejemplo:

- $m = 0$ (desorción despreciable)
- $N_p = \text{constante}$ (nucleación rápida en 10 – 15% de conversión)
- $\alpha' < 10^{-3}$; $\log \alpha' < -3$ (velocidad de iniciación muy baja ó N_p muy grande)

En estas condiciones, aún bajando k_{tp} 2 o 3 o.m., α' aumenta 2 o 3 o.m., pero $\bar{n} \approx 0.5$ (constante). En este caso, el efecto gel no tiene influencia sobre R_p , aún cuando sería muy importante en la polimerización en masa del mismo monómero.

b) Si en cambio, $10^{-3} < \alpha' < 10^{-1}$, entonces la misma caída en k_{tp} produce un leve aumento de \bar{n} . Entonces, cuando $[M]_p$ baja en Intervalo 3, R_p puede bajar, subir...

c) Si $\alpha' > 10^{-1}$, el efecto gel produce una importante aceleración de la polimerización. Esta situación suele observarse en las polimerizaciones del St y del MMA con partículas grandes.

B) Caso de desorción importante

Consideremos ahora el caso en que la desorción es importante: $m > 0$

Nótese que cuando aumenta la desorción (es decir, cuando aumenta k_{de}), entonces aumenta m y disminuye \bar{n} .

En este caso, el efecto gel generará autoaceleración no sólo para $\alpha' > 10^{-1}$, sino también para $m > 1$. Obsérvese que al bajar k_{tp} aumentan:

- α' , lo que produce un aumento de \bar{n} .
- m , lo que produce una reducción de \bar{n} .

Los efectos antedichos pueden compensarse y por lo tanto R_p puede no variar. Bajo estas condiciones, el efecto gel tiene influencia despreciable sobre R_p y \bar{n} prácticamente no varía. Este es el caso de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo.