B.25) Casos Cinéticos Límite

CASO I: $\bar{n} << 1$ (PVC, PAcV)

CASO II: $\bar{n} = 0{,}5$ (PSt, PMMA, PB, con $X \lesssim 0{,}6$)

CASO III: $\bar{n} >> 1$ (Pst, PMMA, PB, con $X \gtrsim 0{,}6$)

Caso I: Se produce cuando la desorción de radicales libres desde las partículas es importante y corresponde a los casos en que $\alpha' \leq 10^{-3}$ y $\frac{m}{\alpha'} \gg 10^3$

En tal situación las ecns. (51) ó (52) se reducen a:

$$\bar{n} = \left[\frac{\alpha'}{2}\left(1+\frac{1}{m}\right)\right]^{1/2} \qquad (53)$$

Reemplazando las expresiones de α' y m y luego multiplicando y dividiendo por N_p resulta

$$\bar{n} = \frac{R_I^{1/2}}{N_p}\left(\frac{V_p N_A}{2 k_{tp}} + \frac{N_A N_p}{2 k_{de}}\right)^{1/2} \quad ; \quad V_p = \nu_p N_p \qquad (54)$$

Introduciendo (54) en $R_p = k_p [M]_p \bar{n} N_p / N_A$ resulta

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A}\left(2 f k_d [I]\right)^{1/2}\left[\frac{V_p N_A}{2 k_{tp}} + \frac{N_A N_p}{2 k_{de}}\right]^{1/2} \qquad (55)$$

Si se considera una dependencia de k_{de} con el tamaño de partícula del tipo

$$k_{de} = k'_{de} / \nu_p^{2/3} = k'_{de}\left(\frac{N_p}{V_p}\right)^{2/3}$$ (Otros modelos postulan una dependencia con $N_p^{-1/3}$)

donde k'_{de} es una constante específica de la veloc. de desorción q' es independiente del tamaño de las partículas (depende de la temp., composición qca. y tipo de surfactante).

Con esta dependencia de k_{de} con ν_p, la ecn. (55) resulta

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A}\left(2 f k_d [I]\right)^{1/2}\left[\frac{V_p N_A}{2 k_{tp}} + \frac{N_A V_p^{2/3} N_p^{1/3}}{2 k'_{de}}\right]^{1/2} \qquad (56)$$

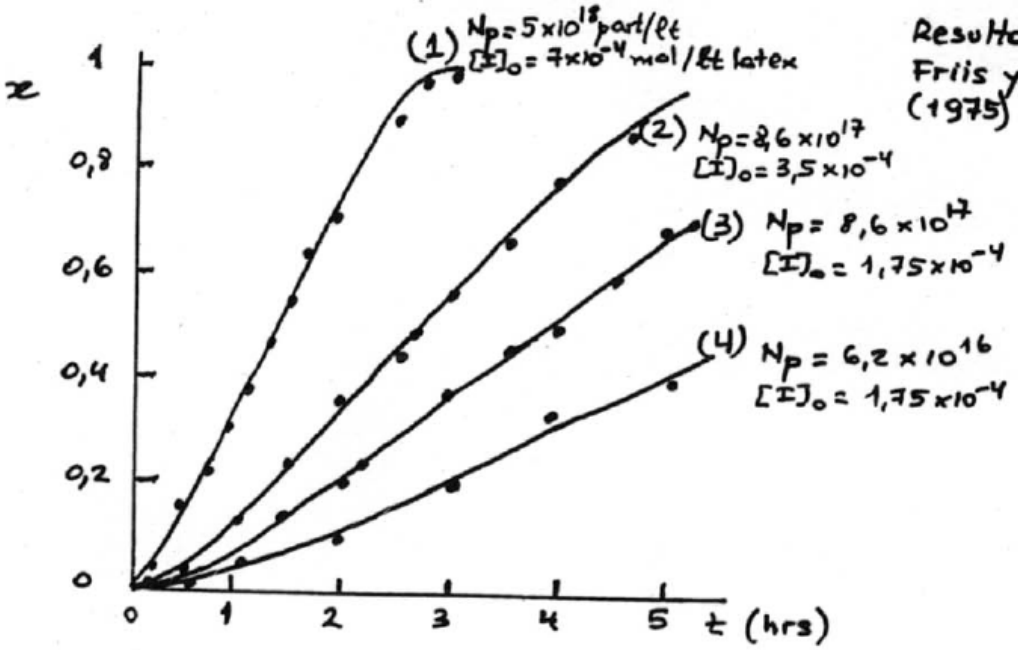
- Obsérvese q' para el CASO I la veloc. de reacción es de orden 1/2 con la conc. de iniciador ($R_p \approx [I]^{1/2}$). Para k_{tp}, N_p y ν_p fijos $\Rightarrow R_p \approx \alpha'^{1/2}$.
- En las gráficas de $\log \bar{n}$ vs. $\log \alpha'$ de la pag. (20) se observan rectas de pendiente 1/2 en la región de cinética CASO I

Respecto de la dependencia R_p vs N_p, ella cambia con el

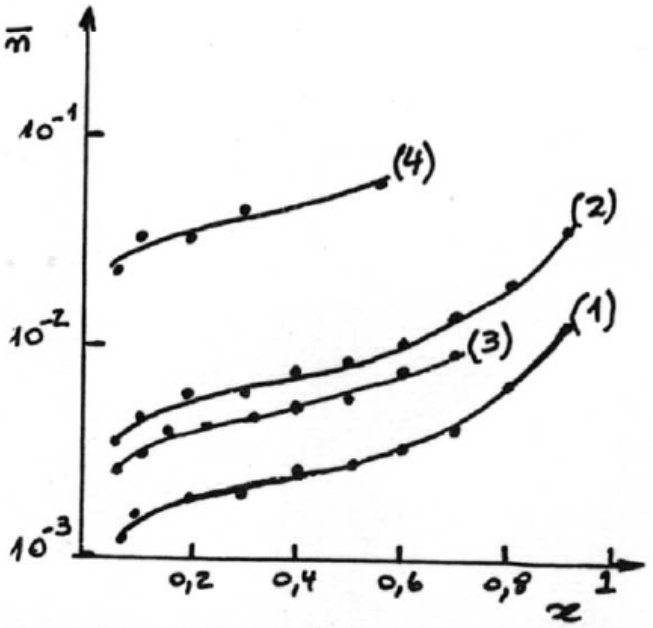
tipo de funcionalidad de k_d de con ν_p. Aún cuando se verifica la ecn. (56) se puede dar:

$$\begin{cases} R_p \approx N_p^{1/6} & \text{para } N_p \text{ grandes} \\ R_p \approx N_p^{0} & \text{para } N_p \text{ chicas} \end{cases}$$

Ejemplos: 1) Polimerización de AcV a 50°C con $K_2S_2O_8$ como inic



Resultados de Friis y Hamiel (1975)



se observa que $\bar{n} \ll 1$
∴ CASO I

$\bar{n}$ se obtiene a partir de x (R_p calculada de la dx/dt), k_p, y $[M]_p$ calculada como en pags. (14)-(17)

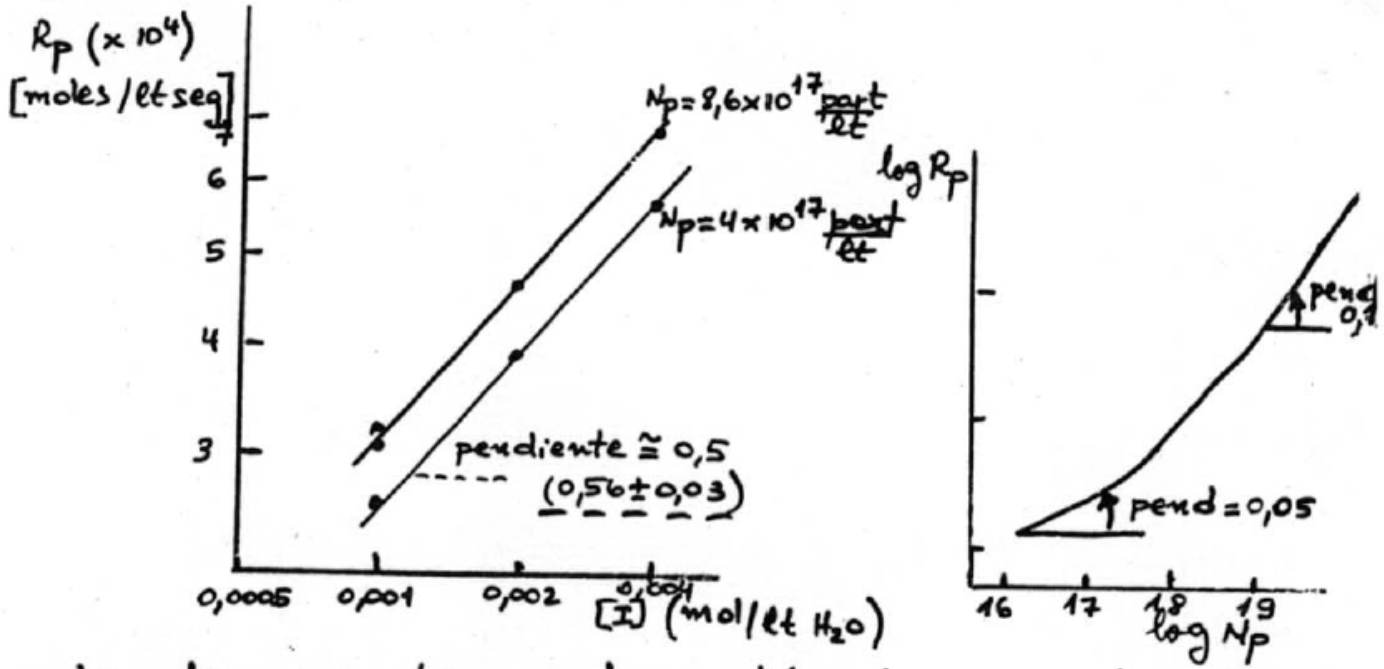
$$\bar{n} = \frac{R_p N_A}{k_p [M]_p N_p}$$

- Obsérvese q' al bajar N_p, $\bar{n}$ aumenta (ver ecn. (54));
  - p' N_p fijo al bajar $[I]_0$ $\bar{n}$ disminuye (comparar curvas (2) y (3)).

La fase monómero en este sistema desaparece a $x \overset{\nu}{=} 20\%$

- Para $x > 20\%$ $V_p \overset{\nu}{=}$ cte y $[M]_p$, k_{tp} disminuyen. Dichos efectos se compensan hasta $x \overset{\nu}{=} 80\%$ dando $R_p \overset{\nu}{=}$ cte ⇒ x vs. t lineal entre 20 y 85%.
- Para $x > 85\%$, R_p cae por disminución de $[M]_p$, q' se hace dominante frente a otros efectos.

Los resultados parecen indicar que el "efecto gel" tiene poca influencia sobre R_p.



Las tendencias observadas están de acuerdo a lo esperado.

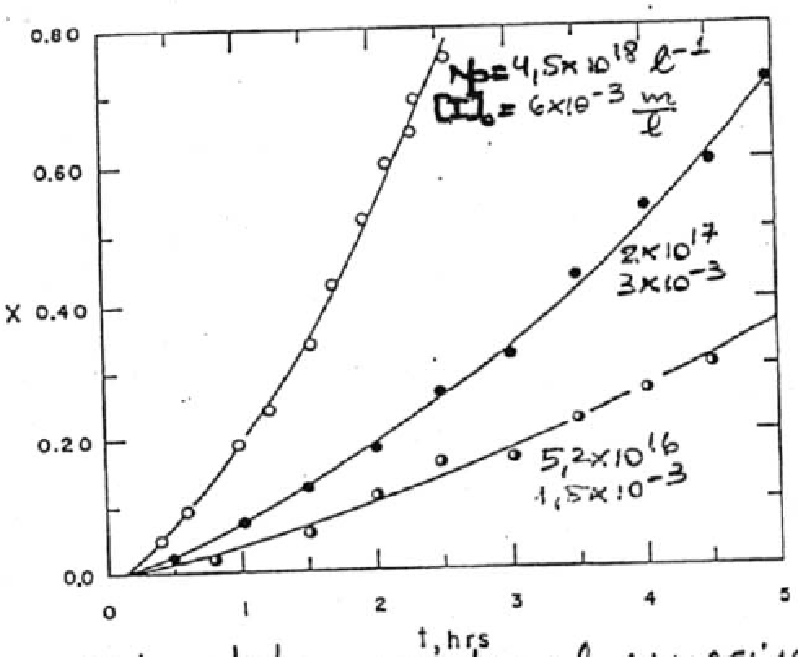
2) Polimerización de ClV

El comportamiento es similar al del AcV, con algunas diferencias como por ej:

- la fase monómero desaparece a $x \cong 0{,}75$ ∴ V_p se incrementa hasta esa conversión
- N_p se mantiene constante a partir de $x \cong 0{,}1$

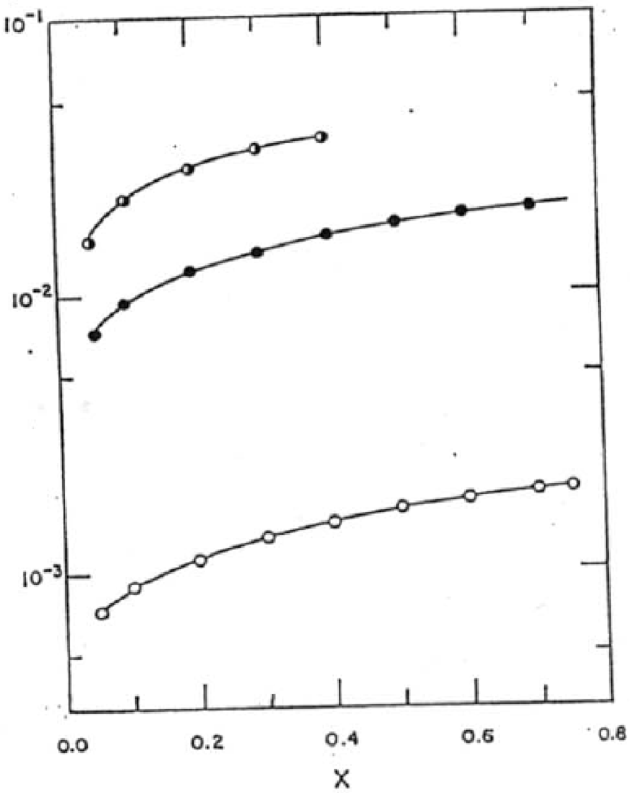
En consecuencia, V_p es la única variable de las ecns. (55) ó (56) q' crece fuertemente entre $x = 0{,}1 - 0{,}75$ dando lugar a una aceleración de la reacción

$I = K_2S_2C_8$



El incremento en Vp es el q' produce la aceleración q' se observa.
Por encima del 75% de conversión ktp y kde caen muy rápidamente haciéndose muy difícil predecir la evolución de x(t)

Estos datos, junto al conocimiento de kp y Np y a partir de la expresión de Rp permiten calcular $\bar{n}$



$\bar{n} \ll 1 \Rightarrow$ Claramente conforma un ejemplo de Cinética CASO I

Otros monómeros que presentan una desorción importante y se comportan con Cinética Caso I son el cloruro de vinilideno y el acrilato de metilo.

Casos II y III

El caso II corresponde a $\bar{n} = 0{,}5$ y ocurre cuando α' y m/α' son mucho menores que uno. Típicamente cuando $\alpha' \leq 10^{-2}$; $\frac{m}{\alpha'} \leq 10^{-2}$ $\Rightarrow$ velocidad de desorción << velocidad de entrada de radicales

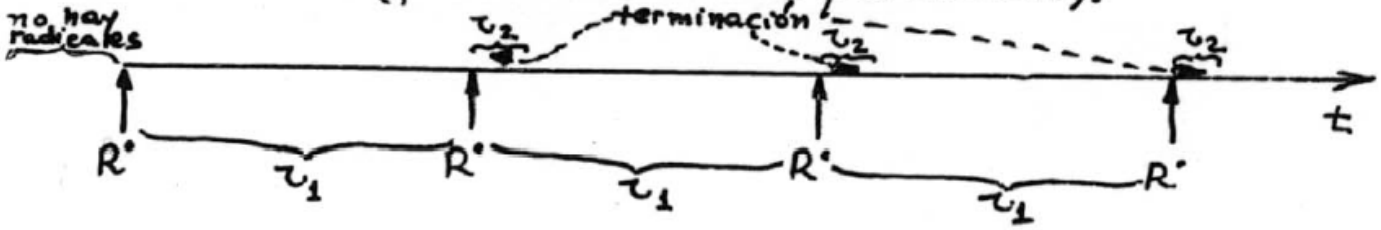
El tiempo requerido para q' 2 radicales terminen en la partículas es << q' el tiempo medio entre sucesivos ingresos de radicales (por absorción). Desde ese pto. de vista la terminación es instantánea y ∴ durante la mitad del tiempo la partícula contendrá un radical libre y durante la otra mitad ninguno. Es decir:

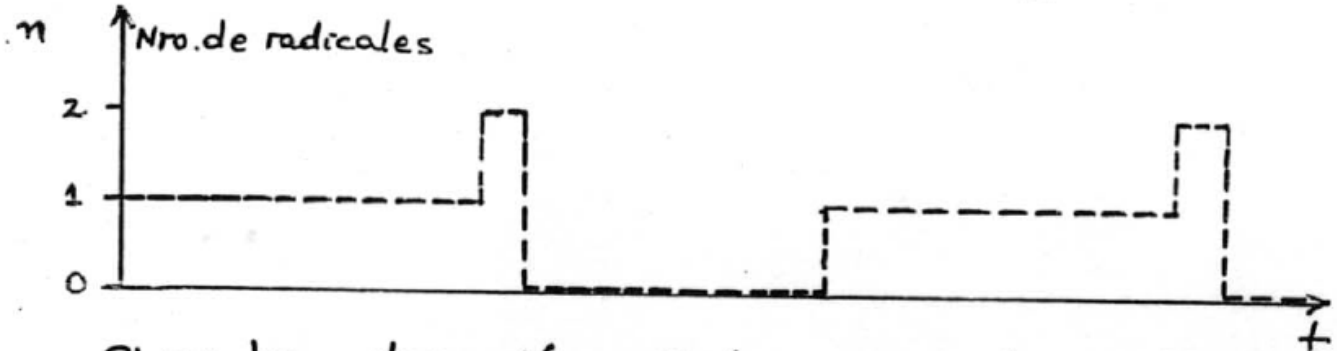
$$\bar{n} = 0{,}5 \qquad (57)$$

Por lo tanto:

$$R_p = \frac{k_p [M]_p N_p}{2 N_A} \qquad (58)$$

Es decir q' R_p es proporcional a N_p e independiente de la conc. de I (p' un dado nro. de partículas).

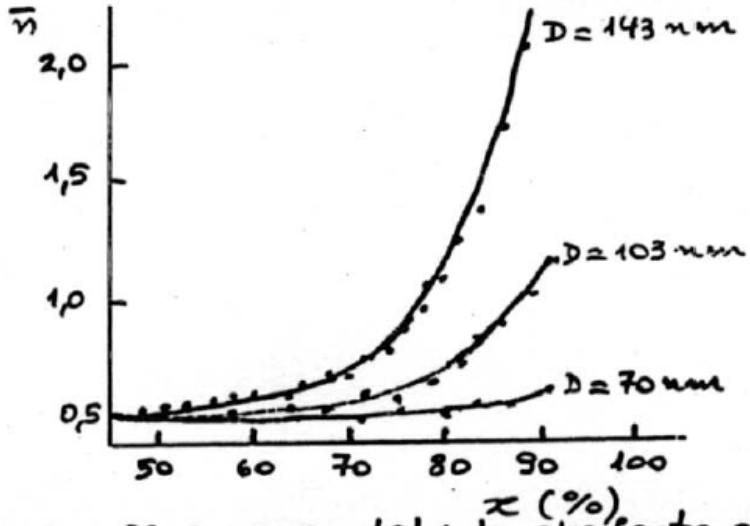




Si no hay desorción y $\tau_2/\tau_1 \to 0$, entonces $\bar{n} \to 0{,}5$

Monómeros tales como St, MMA y B se comportan como CASO II hasta $x \leq 50\text{-}60\%$. A x> y por efecto gel $\bar{n}$ aumenta, pasándose al CASO III.

Ejemplo: Polimerización en Emulsión del St (gerrens, 1957)



$\bar{n}$ aumenta con x porque, debido al efecto gel, k_{tp} disminuye. En consecuencia, se produce un cambio de CASO II a CASO III

Para partículas pequeñas y N_p grande, el efecto gel es menos importante que para v_p grandes y N_p menores porque $\alpha' = R_I \, N_A \, v_p / (k_{tp} \, N_p)$.

El caso III, en el que $\bar{n} >> 1$, se aplica cuando $\alpha' > 10^2$, es decir cuando la velocidad de terminación es pequeña respecto de la velocidad de entrada de radicales. En este caso, en la gráfica de log $\bar{n}$ vs. log α' se obtiene una recta de pendiente 0.5.

$R_p \approx [I]^{1/2}$ (p' un N_p dado; como en el CASO I)

Dado que $\bar{n}$ es muy grande, la cinética del CASO III es equivalente a la de una polimerización en masa (sólo q' está llevada a cabo en un gran nro. de sitios).

P' el CASO III se puede probar que

$$\bar{n} = \left(\frac{R_I \, \nu_p}{k_{tp} N_p} \right)^{1/2} \qquad (59)$$

$V_p = \nu_p N_p$

$$R_p = \frac{k_p [M]_p}{N_A} \left(2 f k_d [I] \right)^{1/2} \left(\frac{V_p N_A^2}{2 k_{tp}} \right)^{1/2} \qquad (60)$$

- V_p: volumen de fase polímero por litro de látex.

En el límite cuando el volumen de f. acuosa → 0, se tiende al caso de una polimerización en masa y $V_p \to 1$ ∴ R_p toma la forma de la expresión correspondiente a las polimeriz. en masa.

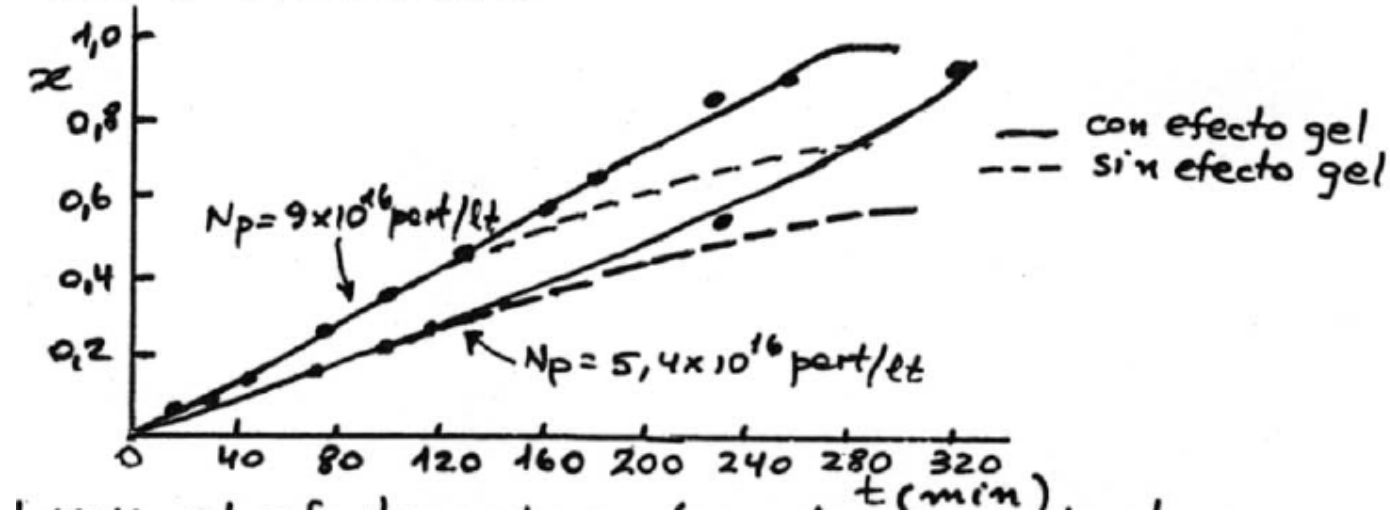
o Friis y Hamielec (1973/4) estudiaron las polimeriz. en emulsión del St y del MMA. Encontraron que, en ambos casos:

a) se arranca con cinética CASO II
b) se pasa por una región de transición ($0,5 \leq \bar{n} \leq 10$)
c) se termina con cinética CASO III

Por lo tanto, no se pueden utilizar las expresiones para los casos límite en todo el curso de la reacción. Entonces, conviene usar las expresiones generales para el cálculo de $\overline{n}$ y de R_p.

En ambos casos (polimerización de St y de MMA) el efecto gel es importante

Ejemplo: Polimerización del St a 60 °C



Para el MMA el efecto gel es aún más importante. El acrilato de butilo también presenta cinética Caso III en el Intervalo 3.

Cuando existe certeza de estar en el Caso II, entonces si se conoce N_p (por ej. en una polimerización sembrada) y se mide R_p, entonces puede calcularse k_p. Así por ejemplo, Morton determinó k_p para butadieno, isopreno y St (y su funcionalidad con la temperatura del tipo Arrhenius).

Finalmente, en partículas de mayor tamaño el efecto gel suele ser más importante porque hay mayor probabilidad de coexistencia de 2 o más radicales libres en las partículas más grandes.

Resumen de condiciones para los Casos Cinéticos Límite

- Caso I ($\bar{n}$ << 1)

Se produce cuando la desorción de radicales libres es muy importante:

$\alpha' < 10^{-3}$; $m/\alpha' > 10^{3}$

Pendiente ½ en la gráfica *log* $\bar{n}$ *vs. log* α'

$R_p = f([\mathrm{I}]^{1/2}) = f((\alpha')^{1/2})$; para un dado N_p

$R_p = f(N_p^{\psi})$; con $\psi < 1/6$

Caso II ($\bar{n}$ = 0.5)

Se produce cuando la velocidad de desorción es mucho menor que la velocidad de entrada de radicales libres a las partículas. El tiempo requerido para que dos radicales terminen es mucho menor que el tiempo medio entre sucesivas entradas de radicales a las partículas por absorción; desde este punto de vista, la terminación es instantánea:

$\alpha' < 10^{-2}$; $m/\alpha' < 10^{-2}$

Pendiente 0 en la gráfica *log* $\bar{n}$ *vs. log* α'

$R_p \# f([\mathrm{I}])$

$R_p = f(N_p^{1})$

Caso III ($\bar{n}$ >>1)

Se produce cuando la velocidad de terminación es mucho menor que la velocidad de absorción de radicales libres. Es equivalente a una polimerización en masa

$\alpha' > 10^{2}$

Pendiente ½ en la gráfica *log* $\bar{n}$ *vs. log* α'

$R_p = f([\mathrm{I}]^{1/2})$; para un dado N_p

$R_p \# f(N_p)$

Polimerización en Emulsión – Pesos Moleculares

Muchos polímeros producidos en emulsión presentan la siguiente característica:

$$M_{\text{emulsion}} \approx 10\, M_{\text{masa}}$$

Así por ejemplo, en la polimerización del St valores típicos son:

Proceso en masa: M_n = 10^5 g/mol

Proceso en emulsión: M_n = 3×10^6 g/mol

Esto se debe a la compartimentalización de los radicales libres, que hace que en muchos casos $\overline{n}$ sea bajo, por lo que las reacciones de terminación ocurren con menor frecuencia que en las polimerizaciones en masa.

Por la razón antedicha, en muchos casos las reacciones de transferencia son las que controlan los pesos moleculares, porque ocurren con mucha mayor frecuencia que las reacciones de terminación. Este es el caso por ej. de la polimerización de acetato de vinilo y de cloruro de vinilo.

El análisis de los pesos moleculares es muy simple cuando las reacciones de terminación se pueden despreciar frente a las reacciones de transferencia. En tal caso, la DPM es independiente de N_p, v_p y de la distribución de tamaños de partícula. Sin embargo, cuando las reacciones de terminación tienen influencia en el control de la DPM, el análisis es considerablemente más complejo (Ej. polimerizaciones de St, MMA, B en ausencia de CTA).

A) En el caso más general, un análisis detallado para la predicción de la DPM debería considerar:
   - entrada de radicales a las partículas por absorción,
   - salida de radicales desde las partículas por desorción,
   - terminación por combinación y por desproporción en las partículas,
   - propagación (al monómero y al polímero) en las partículas,
   - transferencias (al CTA, al monómero y al polímero) en las partículas

B) Si las transferencias son el mecanismo controlante y además el CTA y/o el monómero son poco solubles en agua, entonces habrá poca desorción de radicales. En estas condiciones, para cualquier $\overline{n}$, la polimerización podrá modelarse como un proceso en masa para el cálculo de la DPM.

✓ Si por ejemplo, la receta de polimerización incluye un CTA, de manera que el control de la DPM sea por transferencia al CTA, y si además se trata de un homopolímero lineal, entonces, como en las polimerizaciones en masa o en solución, se obtiene

$$w(r) = \tau^2 r \exp(-\tau r)$$

$$\tau = \frac{k_f [RSH]_p}{k_p [M]_p} = \frac{k_{fX} [X]_p}{k_p [M]_p} = C_X \frac{[X]_p}{[M]_p}$$

donde X ≡ RSH ≡ CTA es una nomenclatura más habitual en emulsión

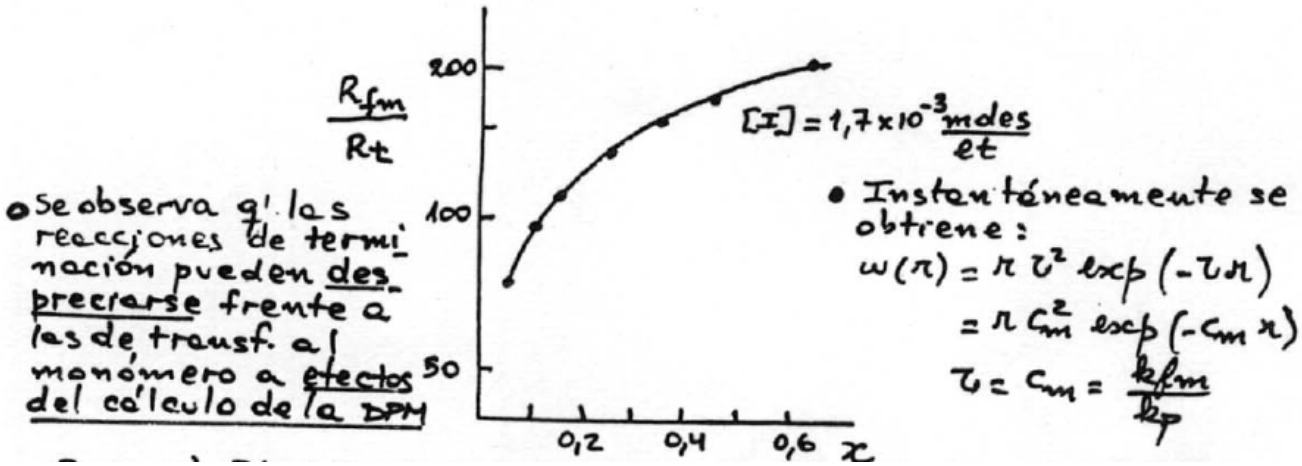
✓ Otros casos simples, aún sin agregado de CTA son:

- producción de PVC (transferencia al monómero controlante, polímero muy poco ramificado)

- producción de PVAc (transferencia al monómero, al polímero y reacción con doble enlace terminal, polímero ramificado)

Ejemplos:

1) Friis y Hamielec (1975-1980) estudiaron la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo a 50 °C, con $K_2S_2O_8$ como iniciador.



2) Para la polimerización en emulsión del acetato de vinilo se propuso el siguiente modelo de cálculo:

- para $x < x_c = 0.2$, r_n, r_w, B_N = ctes. Porque k_p, $[M]_p$, $[P]_p$ = ctes.
- para $x > x_c$ se utiliza el modelo de Graessley desarrollado para las polimerizaciones en masa y adaptado al caso emulsión.

C) Si las reacciones de terminación son importantes en el control de la DPM, la predicción de esta última se ve dificultada.

- ✓ En el caso particular de látex monodispersos en tamaños y terminación instantánea (Cinética Caso II), que involucra a homopolímeros lineales (con reacciones de transferencia al monómero y al CTA importantes), la probabilidad de propagación resulta:

$$\phi = \frac{k_p \left[M\right]_p}{k_p \left[M\right]_p + k_{fM} \left[M\right]_p + k_{fX} \left[X\right]_p + \frac{R_I}{N_p} N_A}$$

$$\mathrm{w}(r) = (1-\phi)^2 \, r \exp\left[-(1-\phi)r\right]$$

Es decir, la DPM resulta una distribución de S-F de parámetro (1- ϕ).

Esta expresión resulta válida para el caso de la polimerización del MMA bajo cinética Caso II y distribución de tamaños de partícula (DTP) angosta.

Tipos de Modelos Matemáticos para la Predicción de DPMs

En forma general, respecto del tratamiento del modelado matemático de la DPM en polimerizaciones en emulsión, existen modelos de distinto grado de complejidad, que difieren en la forma en que se tiene en cuenta la compartimentalización de los radicales libres. Ellos son:

a) Modelos Pseudo-bulk: Son los más simples. Calculan la DPM *como en un proceso en masa* determinando la concentración total de radicales libres como:

$$Y_0 = \frac{\overline{n} \, N_p}{V_p \, N_A}$$

b) Modelos Semicompartimentalizados: Son más elaborados. Consideran que pueden reaccionar sólo los radicales que se encuentran en la misma partícula, pero asumen una distribución aleatoria de los radicales a través de todas las partículas.

c) Modelos de “Distinción Parcial”: Dividen a la población total de radicales en: *radicales cortos* (que se pueden transferir entre las fases), y *radicales largos* (que no pueden salir de las partículas).

d) Modelos de “Distribución Desigual”: Tienen en cuenta la existencia de distintas distribuciones de longitudes de cadena de los radicales en las distintas partículas de polímero.

Si la DPM está controlada por transferencia al CTA (ó al monómero), y ambos son poco solubles (desorción de radicales despreciable), entonces se puede probar que los modelos de tipo pseudo-bulk predicen adecuadamente la estructura molecular del polímero.

Polimerización en Emulsión – Tamaños de Partícula y DTP

La DTP es una característica adicional de los polímeros producidos en emulsión. Tienen influencia sobre las *propiedades del látex* y sobre las *propiedades del film*. Además, la DTP tiene información sobre la nucleación y el crecimiento de las partículas y por tanto sobre la cinética de dichos procesos.

La DTP puede definirse eligiendo como variable indicativa del tamaño a: el volumen de partícula, el área de partícula o el diámetro (o radio) de partícula, siendo necesario especificar dicha variable, porque la forma de la DTP es muy distinta cuando se cambia de una a otra.

Existen distintos tipos de modelos para la predicción de la DTP:

i) Fenomenológicos. Por ejemplo los utilizados en RTAC para estimar la DTP a partir de la distribución de tiempos de residencia del reactor.

ii) De Balances de Población. Se procura predecir $N_i(v_p,t)$, es decir el número de partículas con i radicales libres, de tamaño v_p que están presentes en el reactor al tiempo t.

En el presente Curso, no se avanzará en dichos modelos, por razones de brevedad.

Respecto del número de partículas N_p, no se puede medir directamente pero si estimar a partir de mediciones de conversión y de tamaño de partícula. Así por ejemplo, para el caso de una DTP monodispersa, el volumen total de polímero V_{pol} se calcula como cociente entre la masa de polímero m_{pol} y su densidad ρ_{pol} y se relaciona con el diámetro y número de partículas, según:

$$V_{pol} = \frac{\pi d_p^3}{6} N_p$$

Luego, el número de partículas se obtiene de:

$$N_p = \frac{6 m_{pol}}{\pi \rho_{pol} d_p^3} = \frac{6 m_m x}{\pi \rho_{pol} d_p^3}$$

donde m_m es la masa de monómero inicial y x la conversión de monómero.

Nótese que pequeños errores en d_p, produce cambios importantes en N_p.

MODELO MATEMÁTICO PARA LA POLIMERIZACIÓN "SEMICONTINUA" EN EMULSIÓN DEL ESTIRENO

Esquema Cinético

Para la polimerización en emulsión del estireno se deben considerar tanto reacciones en la fase acuosa, como en la fase polímero. En la **fase acuosa** se considera el siguiente mecanismo de reacciones:

$$I_2 \xrightarrow{k_d} 2R_c^{\bullet} \qquad \text{(A.1)}$$

$$R_c^{\bullet} + St \xrightarrow{k_{pc}} S_{1,w}^{\bullet} \qquad \text{(A.2)}$$

$$S_{n,w}^{\bullet} + St \xrightarrow{k_{pw}} S_{n+1,w}^{\bullet} \qquad \text{(A.3)}$$

$$S_{n,w}^{\bullet} + S_{m,w}^{\bullet} \xrightarrow{k_{tw}} P_{n,w} + P_{m,w} \quad \text{o} \quad P_{n+m,w} \qquad \text{(A.4)}$$

La reacción (A.1) corresponde a la descomposición del iniciador I_2=$K_2S_2O_8$ donde $R_c^{\bullet}$ es un radical iniciador primario. La reacción (A.2) representa la iniciación de la polimerización donde St representa el monómero (estireno), y $S_{1,w}^{\bullet}$ es un radical primario de St. La reacción (A.3) representa la propagación en fase acuosa y en ella $S_{n,w}^{\bullet}$ representa un oligorradical de longitud de cadena *n*. Las reacciones (A.4) representan las terminaciones en fase acuosa donde $P_{n,w}$, $P_{m,w}$, $P_{n+m,w}$ son oligómeros del PS producido en fase acuosa. Estas últimas reacciones son consideradas por su posible contribución a la conversión, pero no son tomadas en cuenta para la determinación de la DPM, porque debido a la baja solubilidad del St en el agua el polímero producido en fase acuosa es insignificante.

En la **fase polímero**, se considera el siguiente mecanismo:

$$S_n^{\bullet} + St \xrightarrow{k_p} S_{n+1}^{\bullet} \qquad \text{(A.5)}$$

$$S_n^{\bullet} + S_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tp}} P_n + P_m \quad \text{o} \quad P_{n+m} \qquad \text{(A.6)}$$

$$S_n^{\bullet} + St \xrightarrow{k_{fS}} P_n + S_1^{\bullet} \qquad \text{(A.7)}$$

$$S_n^{\bullet} + X \xrightarrow{k_{fX}} P_n + X_1^{\bullet} \qquad \text{(A.8)}$$

La reacción (A.5) corresponde a la propagación en las partículas de polímero, donde $S_n^{\bullet}$ representa un radical polimérico. Para las reacciones de terminación (A.6) se considera que P_m es un molécula inactiva de PS producida en la fase polímero. Las reacciones (A.7) y (A.8) son las de transferencia, al monómero (St) y al modificador (X) respectivamente, y donde $S_1^{\bullet}$ y $X_1^{\bullet}$ son los radicales primarios formados por las

reacciones de transferencia a St y a X. Se supone que dichos radicales primarios tienen igual reactividad que $S_n^{\bullet}$.

Modelo Matemático

Básicamente, constituye una simplificación de un modelo desarrollado para la copolimerización en emulsión de St-Butadieno. Se consideran las siguientes **hipótesis**: a) nucleación micelar; b) distribución de tamaños de partículas monodispersa; c) distribución de monómeros entre las fases de acuerdo a las proporciones del equilibrio (con coeficientes de partición constantes); y d) DPM determinada por las reacciones de transferencia al modificador y al monómero.

El modelo puede dividirse en **dos módulos**: a) *módulo básico* en el que se predicen conversiones, diámetro y número de partículas, volúmenes de fases y concentraciones de las distintas especies en cada fase, y b) *módulo de pesos moleculares*, en el que se predicen la DPM y los pesos moleculares medios en número y en peso.

Módulo Básico

Los subíndices *d*, *w*, y *p*, indican respectivamente las gotas de monómero, la fase acuosa y la fase polímero. A partir de las ecuaciones (A.1) y (A.5)-(A.8) pueden escribirse los siguientes **balances** para el número de moles de St (N_S), los moles de iniciador (N_I), los moles de modificador (N_X), y el número total de partículas de polímero (N_p):

$$\frac{dN_S}{dt} = F_{S,in} - k_p [\mathrm{S}]_p^e \frac{\bar{n} N_p}{\mathrm{N_A}} \tag{A.9}$$

$$\frac{dN_I}{dt} = -k_d \, N_I \tag{A.10}$$

$$\frac{dN_X}{dt} = F_{X,in} - k_{fX} [X]_p \frac{\bar{n} N_p}{\mathrm{N_A}} \tag{A.11}$$

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{A_m}{A_m + A_p} \left\{ R_I + k_{de} \frac{\bar{n} N_p}{\mathrm{N_A} V_w} - k_{tw} \left[R^{\bullet} \right]_w^2 \right\} V_w \, \mathrm{N_A} \tag{A.12}$$

donde $F_{S,in}$ y $F_{X,\,in}$ son los caudales molares de alimentación de St y X.

Junto con las ecuaciones diferenciales ordinarias anteriores, se requieren **ecuaciones algebraicas** para calcular las distintas variables intermedias necesarias para resolver el sistema. Cuando la distribución de tamaños de partículas es monodispersa, el área total de las partículas de polímero, A_p, y de las micelas, A_m, se calculan a través de:

$$A_p = \left(6\pi^{1/2} V_p\right)^{2/3} N_p^{1/3} \tag{A.13}$$

$$A_m = A_S \left(N_E - [E]_{\mathrm{CMC}} V_w\right) - A_p \tag{A.14}$$

donde A_s es el área de recubrimiento específica por mol de emulsificante, N_E es el número de moles de emulsificante presentes en el reactor, y $[E]_{\mathrm{CMC}}$ es la concentración micelar crítica.

El monómero está distribuido entre las fases según las proporciones del equilibrio. Entonces, para calcular la concentración del St en las partículas de polímero $[S]_p^e$, y en la fase acuosa $[S]_w^e$ se aplica un modelo de coeficientes de partición constantes. Primeramente, es necesario conocer los volúmenes totales de las gotas de monómero V_d, de la fase acuosa, V_w, y de las partículas de polímero, V_p, mediante:

$$V_d = \frac{\mathrm{M}_S}{\rho_S}\left(N_S - [S]_p^e V_p - [S]_w^e V_w\right) \tag{A.15}$$

$$V_w = \frac{V_{H_2O}}{1 - \dfrac{\mathrm{M}_S}{\rho_S}[S]_w^e} \tag{A.16}$$

$$V_p = \frac{\mathrm{M}_S N_{S,b}}{\rho_p \phi_p} \tag{A.17}$$

La fracción en volumen de polímero en fase polímero, y la concentración en el equilibrio de St en fase acuosa, y en la fase polímero se calculan como sigue:

$$\phi_p = 1 - \frac{\mathrm{M}_S}{\rho_S}[S]_p^e \tag{A.18}$$

$$[S]_w^e = \frac{N_S}{K_{Sdw} V_d + V_w + V_p / K_{Swp}} \tag{A.19}$$

$$[S]_p^e = \frac{N_S}{K_{Sdw} K_{Swp} V_d + K_{Swp} V_w + V_p} \tag{A.20}$$

donde K_{Sij} es el coeficiente de partición del St entre las fases *i* y *j* (*i, j = d, w, p*).

Para el St, que es una molécula pequeña se supuso una distribución entre las fases según el equilibrio. Para calcular la concentración de modificador en las partículas $[X]_p$ conociendo el valor de dicha concentración en condiciones de equilibrio $[X]_p^e$, se utiliza la siguiente expresión:

$$[X]_p = \frac{[X]_p^e}{1 + \dfrac{k_{fX}\,\bar{n}\,N_p / \mathrm{N_A}}{k_{X,wt}\,A_d\,K_{Xwp}}} \qquad \text{con} \quad k_{fX}=C_X\,k_p \tag{A.21}$$

donde K_{Xij} es el coeficiente de partición del modificador entre las fases *i* y *j* (*i, j = d, w, p*), $k_{X,wt}$ es el coeficiente de transferencia de materia del modificador, A_d es el área total de las gotas de monómero y la concentración del modificador en condiciones de equilibrio se obtiene de:

$$[X]_p^e = \frac{N_X}{K_{Xdw}K_{Xwp}V_d + K_{Xwp}V_w + V_p} \tag{A.22}$$

Es importante señalar que para mercaptanos con alta solubilidad en agua (por ejemplo con un alto valor de K_{Xwp}), la concentración de modificador en las partículas de polímero se acerca al valor del equilibrio.

En la polimerización discontinua, el área de las gotas de polímero (A_d) durante las Etapas 1 y 2 es relativamente alta, la transferencia de materia del modificador no está dificultada y por esa razón se adoptan las condiciones de equilibrio ($[X]_p \approx [X]_p^e$). En el caso semicontinuo de inanición total, $A_d \cong 0$ y constante a lo largo de la reacción. Por lo tanto, $k_{X,wt}\,A_d$ se puede tratar como un simple parámetro de ajuste, y de esta manera no se requiere conocer A_d.

En la fase acuosa, y considerando estado pseudo-estacionario para los radicales libres se puede escribir el siguiente balance:

$$R_I + k_{de}\frac{\bar{n}\,N_p}{\mathrm{N_A}V_W} = k_a\frac{A_p}{V_T}\left[R^\bullet\right]_w + k_{tw}\left[R^\bullet\right]_w^2 \tag{A.23}$$

donde V_T es el volumen de reacción total, $\left[R^\bullet\right]_w$ es la concentración total de radicales en fase acuosa, y la velocidad de iniciación R_I se obtiene mediante:

$$R_I = 2\,f\,k_d\frac{N_I}{V_w} \tag{A.24}$$

La influencia de los procesos de absorción y desorción de radicales y de la terminación en las partículas sobre el número de partículas con *n* radicales libres, fue descrita por S-E (1948). Para su cálculo se deben tener en cuenta todos los procesos físicoquímicos capaces de modificar la concentración de radicales en fase acuosa. El número medio de radicales por partícula $\bar{n}$ se calcula a través de la aproximación de Ugelstad (1967) sobre la solución obtenida por O'Toole (1965) para la ecuación de balance de población propuesta por Smith y Ewart (1948):

$$\bar{n} = 0.5 \cfrac{2\alpha}{m + \cfrac{2\alpha}{m+1+\cfrac{2\alpha}{m+2+\cdots}}} \tag{A.25}$$

donde α se obtiene del balance de radicales en la fase acuosa en el estado estacionario:

$$\alpha = \alpha' + m\bar{n} - \alpha^2 Y \tag{A.26}$$

con:

$$\alpha' = \frac{R_I V_w V_p}{N_p^2 k_{tp}} \mathrm{N_A^2} \tag{A.27}$$

$$m = \frac{k_{de} V_p}{k_{tp} N_p} \mathrm{N_A} \tag{A.28}$$

$$Y = \frac{k_{tp}\, k_{tw}\, N_p^2}{\left(\dfrac{k_a A_p}{V_T}\right)^2 V_p V_w \mathrm{N_A^2}} \tag{A.29}$$

y el coeficiente de desorción de radicales k_{de} se calcula mediante la siguiente ecuación propuesta por Nomura *et al*. (1982):

$$k_{de} = \frac{12\, D_{wX}\, \delta k_{fX} [X]_p\, K_{Xwp}}{d_p^2\, k_p [S]_p^e} \tag{A.30}$$

donde $D_{wX,}$ es el coeficiente de difusión de los radicales de modificador en fase acuosa, δ es la relación entre la resistencia a la transferencia de masa del radical del modificador del lado del agua, y la resistencia a la transferencia de masa global.

De la resolución del módulo básico, se pueden obtener la conversión total, x y la conversión fraccional, x_f:

$$x = \frac{N_{S,b}}{\int_0^{t_f} F_{S,in}(t)\, dt} \tag{A.31}$$

$$x_f = \frac{N_{S,b}}{N_{S,b} + N_S} \tag{A.32}$$

siendo $N_{S,b}$ el número de moles de estireno ligado al polímero.

Módulo de Pesos Moleculares

El análisis de los pesos moleculares es muy simple cuando las reacciones de terminación se pueden despreciar frente a las de transferencia. En tal caso, la DPM es independiente del N_p, V_p y de la DTP. Como la transferencia es el mecanismo controlante, y además el monómero y el agente de transferencia son poco solubles en el agua, entonces habrá poca desorción de radicales y en estas condiciones la polimerización puede modelarse en forma análoga a un proceso en masa o en solución. Para los tres primeros momentos de la DPM (Q_0, Q_1 y Q_2), se propone el siguiente modelo:

$$\frac{d\left(V_p Q_0\right)}{dt} = \left(k_{fS}[S]_p^e + k_{fX}[X]_p\right)\frac{\overline{n}N_p}{\mathrm{N_A}} \tag{A.33}$$

$$\frac{d\left(V_p Q_1\right)}{dt} = \frac{dN_{S,b}}{dt} = k_p[S]_p^e\frac{\overline{n}N_p}{\mathrm{N_A}} \tag{A.34}$$

$$\frac{d\left(V_p Q_2\right)}{dt} = 2\,k_p[S]_p^e\frac{\overline{n}N_p}{\mathrm{N_A}}\left(\frac{k_p[S]_p^e + k_{fX}[X]_p}{k_{fS}[S]_p^e + k_{fX}[X]_p}\right) \tag{A.35}$$

Los pesos moleculares medios en número y en peso se obtienen según:

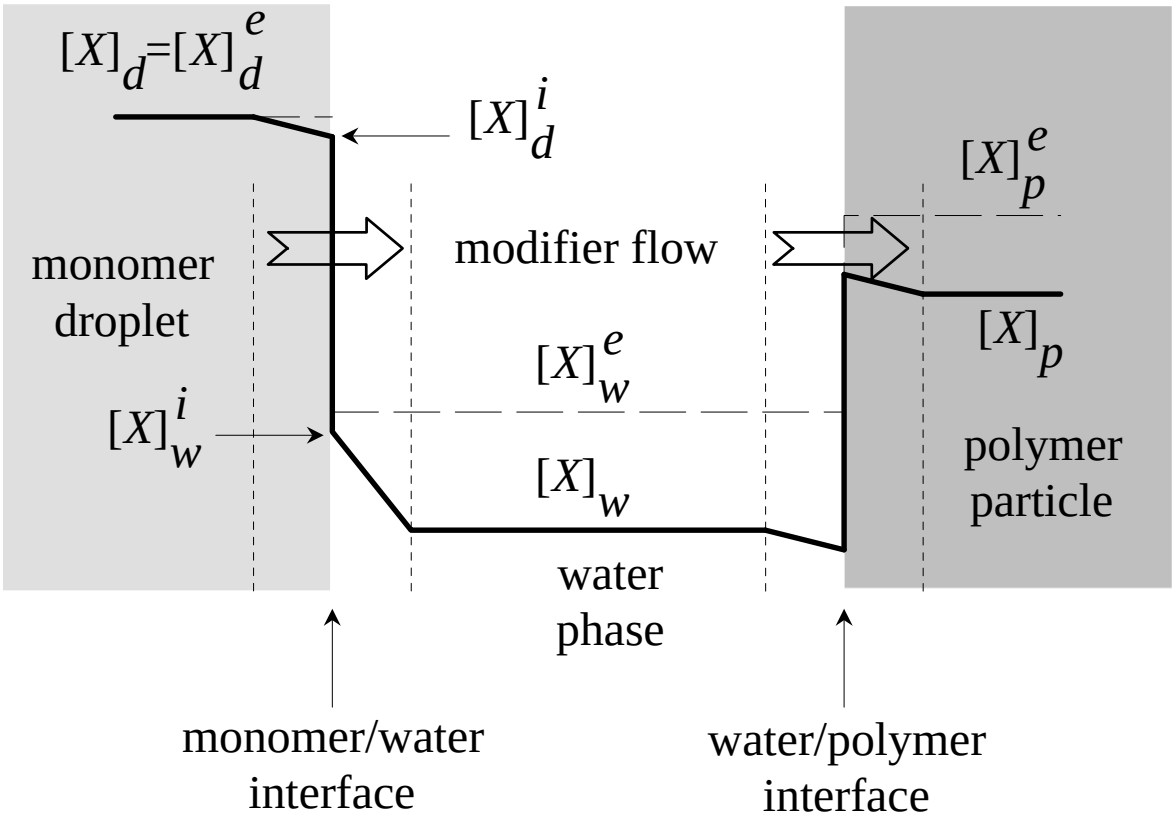
$$\overline{M}_n = \mathrm{M}_S\frac{Q_1}{Q_0} \tag{A.36}$$

$$\overline{M}_w = \mathrm{M}_S\frac{Q_2}{Q_1} \tag{A.37}$$

donde M_S es el peso molecular del St.

Para nuestro esquema de reacción de terminación por transferencia al modificador y al monómero, la DPM instantánea en base al peso ($w(M)$) resulta del tipo Schulz-Flory con polidispersidad instantánea igual a 2.

Esquema de Transferencia de Materia del CTA



Se indica la transferencia de materia del CTA entre las gotas de monómero y las partículas de polímero a través de la fase acuosa

La principal resistencia a la transferencia de materia se encuentra en la interfase gotas-agua, del lado de la fase acuosa.

Principales Parámetros del Modelo

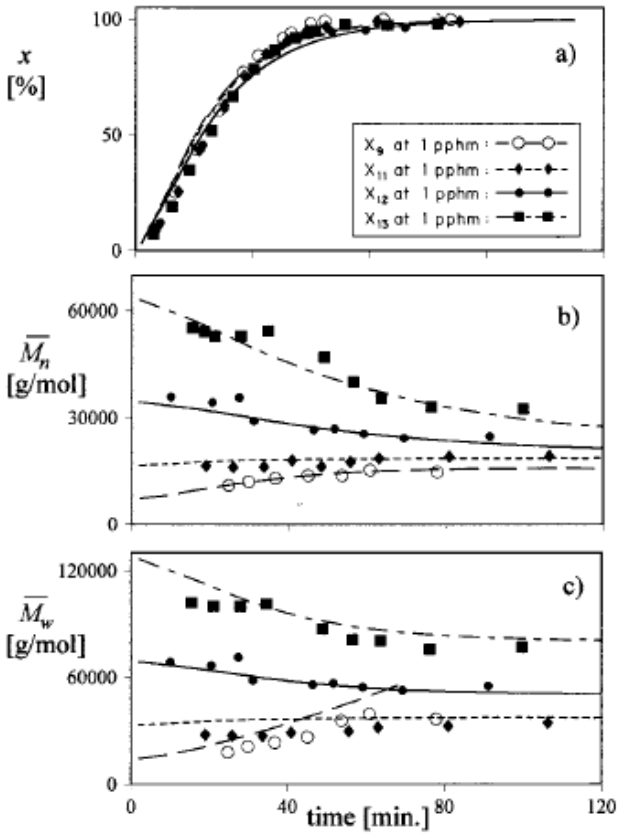
Table 4. Model Parameters at 70 °C

A_S		3.00×10^7 dm^2 mol^{-1}	adjusted in this work, based on Brandrup and Immergut (1975)
$D_{wX}\,\delta$	($X = X_9$)	0.40×10^{-7} dm^2 min^{-1}	adjusted in this work, based on Nomura et al. (1982)
	($X = X_{12}$)	9.10×10^{-7} dm^2 min^{-1}	adjusted in this work, based on Nomura et al. (1982)
$[E]_{CMC}$		9.00×10^{-3} mol dm^{-3}	Harelle et al. (1994)
f		0.6	López de Arbina et al. (1996)
k_a		1.00×10^{-3} dm min^{-1}	adjusted in this work
k_d		1.30×10^{-3} min^{-1}	López de Arbina et al. (1996)
k_{fS}		1.17 dm^3 mol^{-1} min^{-1}	López de Arbina et al. (1996)
k_{fX}	($X = X_9$)	3.64×10^4 dm^3 mol^{-1} min^{-1} [a]	adjusted in this work
	($X = X_{12}$)	5.85×10^3 dm^3 mol^{-1} min^{-1} [a]	adjusted in this work
k_p		1.88×10^4 dm^3 mol^{-1} min^{-1}	adjusted in this work, based on Gilbert (1995), Broadhead et al. (1985), and Lopez de Arbina et al. (1996)
k_{tp}		1.30×10^7 dm^3 mol^{-1} min^{-1}	Broadhead et al. (1985)
		2.90×10^7 dm^3 mol^{-1} min^{-1} [b]	
k_{tw}		8.40×10^9 dm^3 mol^{-1} min^{-1}	López de Arbina et al. (1996)
$k_{X,wt}\,A_d$	($X = X_9, X_{12}$)	5.00×10^4 dm^3 min^{-1}	adjusted in this work
K_{Sdw}		1.81×10^3	Gugliotta et al. (1995b)
K_{Swp}		9.26×10^{-4}	Gugliotta et al. (1995b)
K_{Xdw}	($X = X_9$)	7.00×10^5	Nomura et al. (1994)
	($X = X_{12}$)	4.90×10^7	Nomura et al. (1994)
K_{Xwp}	($X = X_9$)	2.22×10^{-6}	Nomura et al. (1994)
	($X = X_{12}$)	3.14×10^{-8}	Nomura et al. (1994)
ρ_p		1.04×10^3 g dm^{-3}	Brandrup and Immergut (1975)
$D_{wX}\,\delta$	($X = X_{11}$)	2.37×10^{-7} dm^2 min^{-1}	adjusted in this work, based on Nomura et al. (1982)
	($X = X_{13}$)	9.50×10^{-7} dm^2 min^{-1}	adjusted in this work, based on Nomura et al. (1982)
k_{fX}	($X = X_{11}$)	2.21×10^4 dm^3 mol^{-1} min^{-1} [a]	Harelle et al. (1994)
	($X = X_{13}$)	5.76×10^3 dm^3 mol^{-1} min^{-1} [a]	Harelle et al. (1994)
K_{Xdw}	($X = X_{11}$)	2.50×10^6	Nomura et al. (1994)
	($X = X_{13}$)	4.90×10^7	Nomura et al. (1994)
K_{Xwp}	($X = X_{11}$)	6.15×10^{-7}	Nomura et al. (1994)
	($X = X_{13}$)	3.14×10^{-8}	Nomura et al. (1994)

[a] "Effective" rate. [b] Resulting range for all experiments, as predicted by the free-volume theory.

Resultados en Polimerizaciones "Batch"

a) Datos de Harelle et al. (1994)



$C_X = 2.0$ (para X_9)

$C_X = 1.2$ (para X_{11})

$C_X = 0.5$ (para X_{12})

$C_X = 0.3$ (para X_{13})

Figure 5. Batch experimental results by Harelle et al. (1994) (symbols) and corresponding predictions of our model (traces). Evolution of (a) total conversion (x), (b) number-average molecular weight ($\bar{M}_n$), and (c) weight-average molecular weight ($\bar{M}_w$).

b) Datos de Salazar et al. (1998)

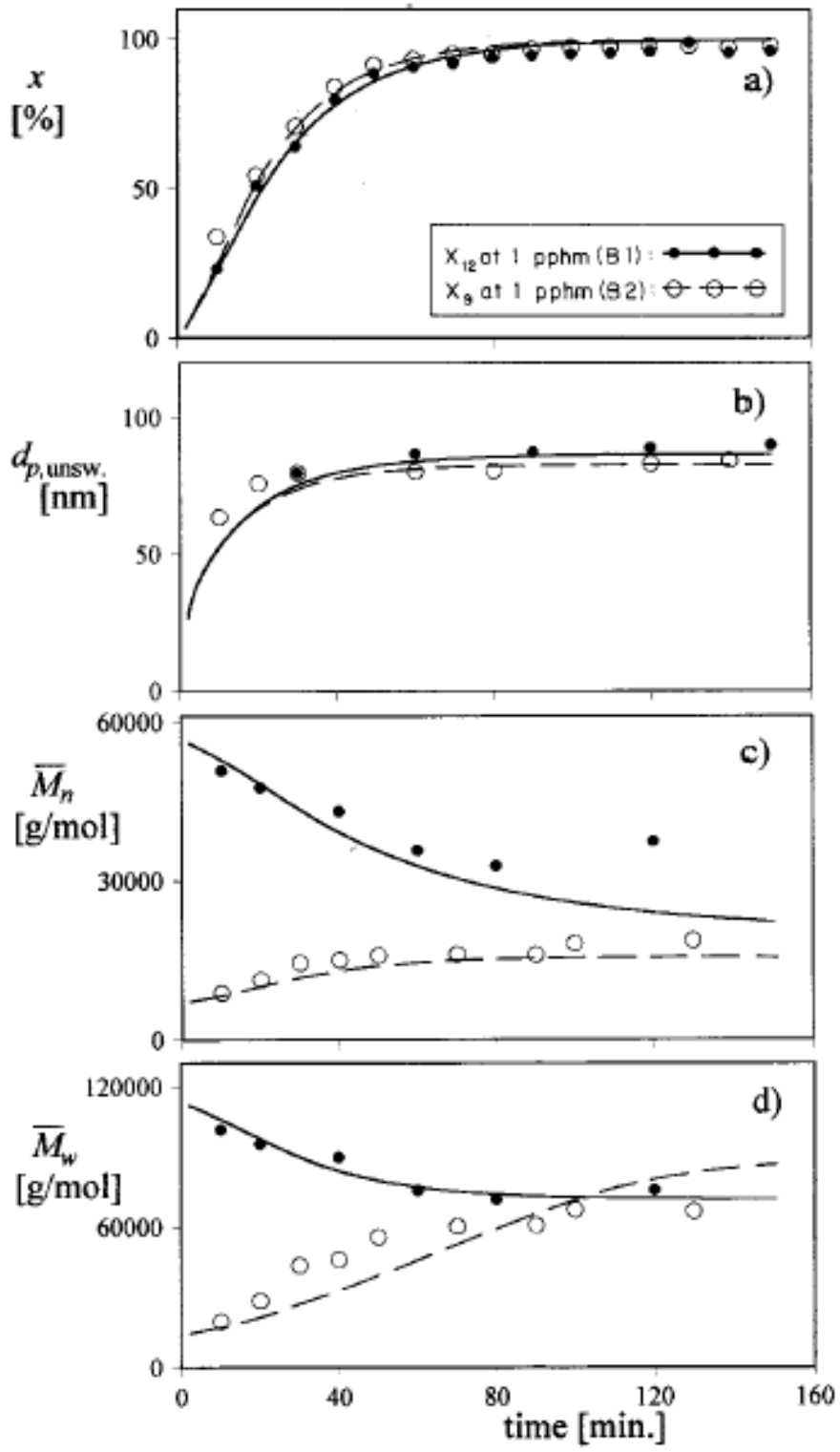


Figure 1. Batch experiments B1 and B2. Evolution of (a) total conversion (x), (b) unswollen particle diameter ($d_{p,unsw}$), (c) number-average molecular weight ($\bar{M}_n$), and (d) weight-average molecular weight ($\bar{M}_w$).