

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en el campo de la Ingeniería Química.

Esta tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Tecnología Química.

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y MODELADO
MATEMÁTICO DEL POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO**

Por

Lic. Natalia Casis

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Director de Tesis: Dr. Gregorio R. Meira

Codirector de Tesis: Dra. Diana A. Estenoz

Miembros del Jurado:

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
MODELADO MATEMÁTICO DEL
POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

A mi esposo y a mis hijas

*Nuestra recompensa se encuentra
en el esfuerzo y no en el resultado.*

*Un esfuerzo total
es una victoria completa.*

Mahatma Gandhi

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todos aquellos que han colaborado en la realización de esta Tesis, y en especial a:

- Mi director, Dr. Gregorio R. Meira, y mi codirectora, Dra. Diana A. Estenoz, por su ayuda permanente, estímulo y dedicación.
- A los Dres. Luis M. Gugliotta y Jorge R. Vega, por su apoyo y colaboración.
- A mis compañeros de oficina: Carolina, Verónica y Roque, por su aporte día a día y su gran amistad.
- A los demás integrantes del grupo: José Luis, Marcelo, Patricia, Mariana, Carla, Verónica y Virginia, por su colaboración y amistad.
- Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Secretaría de Ciencia y Técnica (SeCyT), por la ayuda económica brindada.
- A mi esposo y a mis hijas por estar siempre a mi lado.

RESUMEN

Esta tesis se relaciona con la síntesis y la caracterización del poliestireno de alto impacto (HIPS). Se investiga teórica y experimentalmente el proceso en masa de obtención de HIPS, con el objeto de determinar la estructura macromolecular desarrollada e interrelacionar dicha estructura con la receta y las condiciones de síntesis. En este trabajo se modela el complejo proceso heterogéneo en masa, teniendo en cuenta los factores cinéticos, físicos y termodinámicos involucrados. El modelo matemático desarrollado permite predecir la estructura molecular completa del HIPS. Las predicciones del mismo contribuyen a interpretar los resultados de la síntesis y de la caracterización molecular del producto.

El modelo matemático tiene en cuenta la heterogeneidad del sistema a lo largo del proceso calculando la polimerización en dos fases. Considera además la presencia de una “subfase” (oclusión) luego del período de inversión de fases. Se predicen los puntos de separación e inversión de fases, la evolución de las variables globales de la reacción tales como conversión, volúmenes de fases, eficiencia de injerto, y la evolución del tamaño medio de partículas gomosas a partir del punto de inversión de fases, como así también la estructura molecular del HIPS (PS libre y ocluido, CI, PB residual). El modelo se basó en las siguientes hipótesis: i) hasta el período de inversión de fases, todos los componentes de la mezcla reaccionante están en equilibrio termodinámico; ii) a partir de este período, no existe transferencia del PS entre las fases. Para convalidar el modelo se empleó: a) información experimental de la literatura [Soto et al. (2003)] y b) experimentos propios.

Los datos de la literatura empleados correspondieron a polimerizaciones “batch” a diferentes temperaturas, diferentes velocidades de agitación y diferentes tipos y combinaciones de iniciadores ter butil peroctoato (TBPO) y azoisobutirilo (AIBN). Además, se utilizaron datos reportados de coeficientes de partición (definidos como el cociente de concentraciones molares en cada fase) para: los iniciadores peróxido de benzoilo (BPO) y TBPO, el monómero (St), el PS y el PB [Kruse (1974), Ludwico y Rosen (1975), y García *et al.* (2002)]. La labor experimental desarrollada consistió en primer lugar de polimerizaciones batch isotérmicas a 90 °C y 120 °C. Los resultados experimentales permitieron convalidar el modelo y ajustar sus parámetros cinéticos y fisicoquímicos. En general, se encontró una buena concordancia entre los valores medidos y los simulados.

Se estudió teórica y experimentalmente el efecto de la heterogeneidad del proceso sobre la estructura molecular del HIPS. A tales efectos, se efectuó una polimerización en masa a 70 °C y se simuló usando el modelo heterogéneo desarrollado. Se compararon los resultados teóricos y experimentales obtenidos con los de una polimerización equivalente en solución (homogénea) tomada de la literatura [Estenoz *et al.* (1999)]. Además, el modelo de polimerización heterogéneo se combinó con un modelo de fraccionamiento cromatográfico que permitió potenciar el análisis cromatográfico del HIPS. Este procedimiento permitió estimar de manera rápida y confiable una variable importante en la síntesis que afecta fuertemente las propiedades finales del HIPS como es la eficiencia de injerto, la cual se define como la masa de St injertada a la goma respecto a la masa de St total polimerizada.

También se estudió el efecto del agregado de agente de transferencia sobre la estructura molecular del HIPS durante la síntesis en masa. Se analizaron mezclas de

St/PS/PB, para estimar la partición entre las fases del agente de transferencia, ter dodecil mercaptano (t-ddm). A partir de los valores obtenidos en el experimento, se calculó un coeficiente de partición para el agente de transferencia y se lo incorporó al modelo de polimerización para analizar la influencia que tiene el mismo en los pesos moleculares medios. Por último, se llevó a cabo una polimerización en masa usando al t-ddm como agente de transferencia y se compararon los resultados experimentales con los predichos por el modelo. Los resultados se compararon además con los de una polimerización similar pero en ausencia de modificador. Se encontraron diferencias en los pesos moleculares medios obtenidos experimentalmente cuando se trabajó en presencia y en ausencia del modificador y similitudes con los resultados simulados.

A efectos de medir el tamaño de las partículas gomosas, se aplicaron diferentes técnicas de caracterización por dispersión de luz dinámica (DLS) y microscopía electrónica de barrido (SEM) algunas tomadas directamente de la literatura y otras desarrolladas en esta Tesis.

Se espera que los resultados obtenidos en esta tesis puedan emplearse para interrelacionar en un futuro las condiciones de la polimerización con los tamaños de partícula, y la estructura molecular. Además, el modelo desarrollado podría extenderse a otras polimerizaciones como la relacionada con la obtención de ABS (polímero de acrilonitrilo-Bd-St) o de MBS (polímero de metacrilato de metilo-Bd-St) en masa.

ÍNDICE GENERAL

| | Página |
|--|--------|
| RESUMEN | iv |
| ÍNDICE GENERAL | vii |
| ÍNDICE DE TABLAS | xii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xiv |
| PRÓLOGO | 1 |
| | |
| <u>CAPÍTULO 1:</u> SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTRUCTURA- PROPIEDADES EN EL HIPS | |
| | |
| 1.1. INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 1.2. PROCESO INDUSTRIAL | 6 |
| 1.2.1. Proceso en Masa | 8 |
| 1.3. RELACIONES ENTRE LA RECETA DE SÍNTESIS, LAS CONDICIONES DE REACCIÓN, Y LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES..... | 14 |
| 1.4. PROPIEDADES MECÁNICAS Y SU RELACIÓN CON LAS VARIABLES MORFOLÓGICAS..... | 20 |
| 1.5. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE DISPERSA | 23 |
| 1.6. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR | 26 |
| 1.7. CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA | 33 |
| 1.8. FORMACIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO | 36 |
| 1.9. MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DEL HIPS..... | 39 |

**CAPÍTULO 2: POLIMERIZACIÓN DISCONTINUA EN MASA DE ESTIRENO
EN PRESENCIA DE POLIBUTADIENO. EXPERIMENTOS Y
CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA MACROMOLECULAR**

| | |
|--|----|
| 2.1. INTRODUCCIÓN..... | 44 |
| 2.1.1. Motivación y Objetivos..... | 44 |
| 2.1.2. Obtención del HIPS | 46 |
| 2.2. TRABAJO EXPERIMENTAL..... | 47 |
| 2.2.1. Determinación de los Volúmenes de Fases | 47 |
| 2.2.2. Síntesis | 49 |
| 2.2.3. Técnicas de Separación y Determinaciones Gravimétricas..... | 54 |
| 2.2.4. Determinación de los Pesos Moleculares | 58 |
| 2.2.5. Determinación de los Tamaños de Partícula Promedios..... | 61 |
| 2.2.5.1. Medición por SEM..... | 63 |
| 2.2.5.2. Medición por DLS | 66 |
| 2.3. MODELO MATEMÁTICO PARA EL PROCESO HETEROGÉNEO | 67 |
| 2.3.1. Consideraciones Básicas..... | 68 |
| 2.3.2. La Polimerización en Dos Fases | 71 |
| 2.3.3. Resultados de la Simulación | 76 |
| 2.4. CONCLUSIONES..... | 79 |

**CAPÍTULO 3: ESTRUCTURA MOLECULAR SEGÚN UN PROCESO EN MASA
Y UN PROCESO EN SOLUCIÓN EQUIVALENTE.
DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INJERTO POR
CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE EXCLUSIÓN**

CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE EXCLUSIÓN

| | |
|--|-----|
| 3.1. INTRODUCCIÓN..... | 80 |
| 3.1.1. Motivación y Objetivos..... | 80 |
| 3.2. TRABAJO EXPERIMENTAL..... | 82 |
| 3.2.1. Síntesis..... | 82 |
| 3.2.2. Caracterización..... | 83 |
| 3.2.3. Resultados Experimentales de la Polimerización..... | 84 |
| 3.3. MODELADO MATEMÁTICO..... | 91 |
| 3.3.1. Modelo de Polimerización..... | 91 |
| 3.3.2. Simulación del Modelo de Polimerización..... | 94 |
| 3.3.3. Eficiencia de Injerto por CLE combinado con un Modelo de Polimerización-Fraccionamiento..... | 97 |
| 3.3.4. Resultados de la Simulación..... | 100 |
| 3.4. CONCLUSIONES..... | 103 |

CAPÍTULO 4: DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE PARTICIÓN
DEL MODIFICADOR Y MONÓMERO Y SU INCORPORACIÓN
AL MODELO DE POLIMERIZACIÓN. ESTUDIO DE LA
INFLUENCIA DEL MODIFICADOR EN LA ESTRUCTURA
MOLECULAR

| | |
|---|-----|
| 4.1. INTRODUCCIÓN..... | 105 |
| 4.1.1. Motivación y Objetivos..... | 105 |
| 4.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL TER DODECILMERCAPTANO..... | 108 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.1. Consideraciones Básicas | 108 |
| 4.2.2. Trabajo Experimental..... | 108 |
| 4.2.2.1. Purificación del Monómero | 108 |
| 4.2.2.1. Preparación de las Mezclas | 109 |
| 4.2.2.2. Medición del t-ddm por GC | 112 |
| 4.2.2.3. Medición del t-ddm por RMN | 115 |
| 4.2.3. Cálculo del Coeficiente de Partición del t-ddm | 121 |
| 4.2.3.1. Efecto de la Concentración del Modificador | 122 |
| 4.2.3.2. Efecto de la Conversión | 124 |
| 4.2.3.3. Efecto del Peso Molecular del PS | 125 |
| 4.3. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL MONÓMERO . | 125 |
| 4.3.1. Cálculo del Coeficiente de Partición del St | 126 |
| 4.3.1.1. Efecto de la Conversión | 127 |
| 4.3.1.2. Efecto del Peso Molecular del PS | 128 |
| 4.4. ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL SOBRE LA INFLUENCIA DEL MODIFICADOR EN LA ESTRUCTURA MOLECULAR DEL HIPS OBTENIDO POR EL PROCESO EN MASA..... | 129 |
| 4.4.1. Síntesis | 129 |
| 4.4.2. Caracterización de las Muestras | 130 |
| 4.4.3. Resultados Experimentales de la Polimerización | 130 |
| 4.4.4. Modelo de Polimerización | 133 |
| 4.4.5. Resultados de la Simulación | 133 |
| 4.5. CONCLUSIONES..... | 134 |

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS

FUTUROS

| | |
|---|-----|
| 5.1. CONCLUSIONES..... | 136 |
| 5.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS..... | 139 |
| NOMENCLATURA..... | 141 |
| REFERENCIAS | 148 |
| APÉNDICE A..... | 157 |
| APÉNDICE B..... | 175 |
| APÉNDICE C..... | 179 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|--------|
| 1.1. Propiedades Mecánicas del HIPS Correspondientes a la Formulación que se Utiliza en la Industria del “Packaging” (Martin M. F. “Modern Styrenic Polymers and Styrenic Copolymers”)..... | 5 |
| 1.2. Mecanismo Cinético Global | 35 |
| 2.1. Recetas y Condiciones Experimentales | 51 |
| 2.2. Resultados Experimentales y Teóricos al Final de la Prepolimerización para los Experimentos 1 y 2..... | 60 |
| 2.3. Mecanismo Cinético | 70 |
| 2.4. Parámetros del Modelo | 74 |
| 3.1. Experimento 3. Recetas Empleadas en las Reacciones y Condiciones | |
| 3.2. Experimentales..... | 83 |
| 3.3. Resultados Obtenidos para los Procesos en Solución y en Masa | 86 |
| 3.4. Valores Obtenidos para las Eficiencias de Injerto | 90 |
| 4.1. Mezclas con PS Grado HH 103 (Determinación por GC)..... | 110 |
| 4.2. Mezclas con PS Grado HF 555 (Determinación por RMN)..... | 110 |
| 4.3. Mezclas con PS Grado HH 103 (Determinación por RMN) | 111 |
| 4.4. Medición del t-ddm por GC. Volúmenes Obtenidos luego de la Separación..... | 114 |
| 4.5. Concentraciones de t-ddm Obtenidas por GC | 114 |
| 4.6. Concentraciones del t-ddm Obtenidas por la Técnica de RMN | 122 |
| 4.7. Concentraciones del St | 126 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.8. | Receta Empleada en la Reacción y Condiciones Experimentales | 129 |
| 4.9. | Resultados de la Polimerización para los Experimentos 2 y 4 | 131 |

ÍNDICE DE TABLAS.....xii

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | Página |
|---|--------|
| 1.1. Morfologías típicas de partículas de HIPS [Katime <i>et al.</i> (1995)]..... | 4 |
| 1.2. Polimerización en masa de St en presencia de PB | 8 |
| 1.3. Diagrama de flujo para el proceso de obtención de HIPS en masa | 9 |
| 1.4. Diagrama de fases para el sistema PS/St/PB y vector de reacción. Punto A: comienzo de la polimerización; B: separación de fases; y C: período de inversión de fases. | 13 |
| 1.5. Cambio en la viscosidad durante la polimerización del St en presencia de PB..... | 13 |
| 1.6. Relación estructura-propiedades en el HIPS (Martin M. F. “Modern Styrenic Polymers and Styrenic Copolymers”)..... | 16 |
| 1.7. Etapas del mecanismo de deformación y fractura en HIPS | 21 |
| 1.8. Micrografía de HIPS por TEM de una muestra bimodal [Okamoto <i>et al.</i> (1991)]..... | 22 |
| 1.9. Micrografía de HIPS por TEM de una muestra fracturada [Takashi <i>et al.</i> (2000)]..... | 22 |
| 1.10. Mecanismo de formación del CI | 37 |
| 2.1. Determinación experimental de la condición de igualdad de volúmenes, a partir de mezclas de PB-St-PS que emulan 5 diferentes conversiones..... | 48 |
| 2.2. Esquema del reactor empleado..... | 50 |
| 2.3. Experimento 1: variables medidas y predichas. B y C representan los puntos de separación e inversión de fases. D ₁ representa el final de la prepolimerización. | |

| | |
|---|----|
| a) Evolución de la temperatura y de la conversión. b) Eficiencias de injerto del St y PB. c) Evolución de los volúmenes de fases. d) Evolución predicha de la concentración de iniciador. e) Pesos moleculares del PB residual. f) Pesos moleculares del PS libre, global en fase continua, y en la región de las oclusiones. g) Pesos moleculares del CI | 52 |
| 2.4. Experimento 2: variables medidas y predichas. B y C representan los puntos de separación e inversión de fases. D ₂ representa el final de la prepolimerización. a) Evolución de la temperatura y de la conversión. b) Eficiencias de injerto del St y PB. c) Evolución de los volúmenes de fases. d) Evolución predicha de la concentración de iniciador. e) Pesos moleculares del PB residual. f) Pesos moleculares del PS libre, global en fase continua, y en la región de las oclusiones. g) Pesos moleculares del CI | 53 |
| 2.5. Esquema del equipo de CLE | 58 |
| 2.6. Esquema del equipo de dispersión de luz | 62 |
| 2.7. Micrografía de la muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 1 | 64 |
| 2.8. Micrografía de la muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 2 | 65 |
| 2.9. Micrografía de la muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 3 | 66 |
| 2.10. Posibles Mecanismos para la obtención de a) PS; b) PB entrecruzado; c) CI por terminación 1; d) CI por terminación 2 (• : unidad de Bd, ◦ : unidad de St, • : radical libre) | 69 |
| 2.11. Diagrama de fases para el sistema St-PB-PS [adoptado de Kruse (1974)]. Se | |

| | |
|---|-----|
| muestra el camino de reacción para los experimentos 1 y 2..... | 75 |
| 3.1. Evolución de las principales variables para el proceso en masa (en trazo continuo) con sus correspondientes mediciones (●) y para el proceso en solución (en trazo discontinuo) con sus correspondientes mediciones (■). a) Conversión; b) eficiencias de injerto; c) concentración del iniciador; d) pesos moleculares medios del PS libre global, del PS en la fase continua (c), y del PS en la región oclusión (o); e)-f) pesos moleculares medios para el PB residual y para el copolímero..... | 87 |
| 3.2. Mediciones (en trazo continuo) y predicciones teóricas (en trazo discontinuo) de la muestra correspondiente a $t = 475$ min. a) DPM del HIPS total, del PB residual, y del CI. b) DPM para el PS libre global, para el PS en la fase continua y para el PS en la región oclusión. c) DPMs del CI total y de las principales topologías predichas por el modelo de polimerización..... | 88 |
| 3.3. Cromatogramas UV del HIPS total correspondiente a las tres muestras de reacción (en trazo discontinuo). Las líneas continuas representan los cromatogramas predichos del PS injertado, del PS libre, y del HIPS total..... | 89 |
| 3.4. Dos posibles configuraciones de una molécula de copolímero de injerto de St-Bd, con $r = 4$ (puntos de ramificaciones trifuncionales), $s = 14$ unidades de St y $b = 15$ unidades de Bd..... | 94 |
| 3.5. Partición del iniciador TBPO..... | 96 |
| 4.1. Estructura del t-ddm..... | 107 |
| 4.2. Curva de calibrado del t-ddm. Se representa el área vs la concentración..... | 113 |
| 4.3. Esquema del equipo para medidas de RMN..... | 117 |
| 4.4. Espectro RMN-1H del St..... | 118 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.5. | Acoplamiento de los Hidrógenos a, b y c del St..... | 119 |
| 4.6. | Espectro RMN-1H del PS | 119 |
| 4.7. | Espectro RMN-1H del PB..... | 120 |
| 4.8. | Espectro RMN-1H del t-ddm..... | 121 |
| 4.9. | Coeficiente de partición del t-ddm. Efecto de la concentración del modificador... 123 | |
| | Coeficiente de partición del t-ddm. Efecto de la conversión del St..... | 124 |
| 4.10. | Coeficiente de partición del St para diferentes conversiones emuladas. Determinación gravimétrica..... | 127 |
| 4.11. | Coeficiente de partición del St para diferentes conversiones emuladas. | |
| 4.12. | Determinación por RMN..... | 128 |
| 4.13. | Experimentos 2 [b) y d)] y 4 [a)-e)]. a) Evolución de la temperatura y de la conversión para el experimento 4. b) Eficiencia de injerto del St vs. conversión para ambos experimentos. c) Evolución predicha de la concentración del modificador. d) Pesos moleculares del PS libre para ambos experimentos. e) Pesos moleculares del PS libre global (trazo grueso) y para el PS en la fase continua y en la región de las oclusiones (trazo fino) predichos para el Experimento 4 | 132 |

ÍNDICE DE FIGURAS xiv

PRÓLOGO

La calidad de un plástico se mide por sus propiedades de uso final y de procesamiento (características reológicas, ópticas, mecánicas, térmicas, etc.). El mercado requiere especificaciones de calidad, cada vez más estrictas. Las propiedades físicas presentan interrelaciones poco conocidas con la estructura molecular y morfológica de los polímeros, y ambas estructuras quedan definidas en la etapa de polimerización. Nos interesan en particular la distribución de pesos moleculares (DPM), la distribución de composición química (DCQ) en los copolímeros, la distribución del grado de ramificación (DGR) en los polímeros de injerto, la distribución de tamaño de partículas (DTP) y la estructura interna o morfología de las partículas.

En esta Tesis, se estudia el proceso de polimerización en masa del estireno (St) en presencia de polibutadieno (PB). A tales efectos, se desarrollan experimentos de síntesis del HIPS bajo distintas condiciones y recetas, se investiga la caracterización molecular del polímero, y se desarrolla un modelo matemático del proceso heterogéneo de polimerización.

En el Capítulo 1, se introducen los principales antecedentes y conceptos relacionados con la síntesis y la caracterización del poliestireno de alto impacto (HIPS).

En el Capítulo 2, se presenta el modelo matemático de polimerización y se describen los experimentos de síntesis de HIPS que fueron llevados a cabo para su convalidación. Se indican las técnicas experimentales y se presentan las mediciones sobre

muestras tomadas a lo largo de la reacción de: la conversión, las eficiencias de injerto del St y del PB, la distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares medios en número y en masa (\overline{M}_n y \overline{M}_w) del copolímero de injerto (CI), del poliestireno (PS) libre, y del PB residual.

En el Capítulo 3, se extiende el modelo matemático citado antes y se lo combina con un modelo ideal de fraccionamiento por cromatografía líquida de exclusión (CLE). Se simulan los cromatogramas del sensor UV de las muestras totales (que detectan únicamente a los grupos fenilo). Se comparan los resultados teóricos y experimentales sobre la estructura molecular del HIPS con los resultados de una polimerización en solución equivalente descrita en la literatura [Estenoz *et al.* (1999)].

En el Capítulo 4, se estudia teórica y experimentalmente el efecto del agregado del modificador (ter dodecil mercaptano) durante el proceso de síntesis en masa del HIPS. Se determina experimentalmente el coeficiente de partición del modificador entre las fases, y se emplea dicho resultado en la simulación de la polimerización mediante el modelo heterogéneo. Se lleva a cabo una polimerización en masa con agregado de modificador. Se comparan los resultados con los de una polimerización equivalente también en masa, pero en ausencia del modificador.

En el Capítulo 5, se presentan las conclusiones más relevantes y algunas sugerencias para trabajos futuros.

En los Apéndices, se listan las ecuaciones diferenciales y algebraicas que constituyen los modelos matemáticos desarrollados. Los programas computacionales de los modelos desarrollados se escribieron en FORTRAN y MATLAB.

CAPÍTULO 1

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTRUCTURA-PROPIEDADES EN EL HIPS

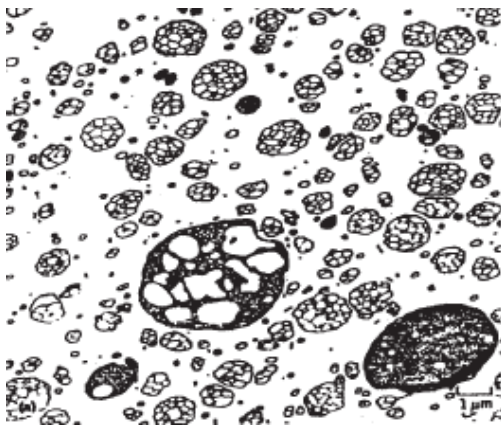
1.1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de fibras, plásticos y gomas sintéticas juega un rol relevante en la economía mundial. La competitividad del mercado globalizado induce a la mejora permanente de la calidad de los polímeros “commodity”, y al aumento de productividad de los procesos. A tales efectos, se requiere mejorar las técnicas de caracterización, y el control de las reacciones de polimerización. Los modelos matemáticos permiten simular los complejos procesos fisico-químicos que ocurren durante una polimerización, y predecir las propiedades y variables de interés.

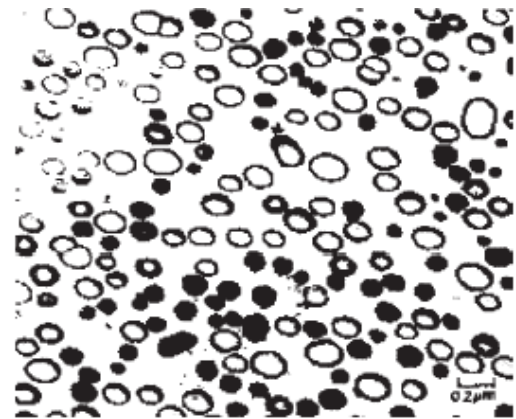
Este trabajo se relaciona con la síntesis, la caracterización y el modelado matemático de un importante plástico de ingeniería: el poliestireno de alto impacto (“high impact polystyrene”, ó HIPS).

El HIPS es un termoplástico del poliestireno (PS) modificado con un elastómero. La producción de este “commodity” ha crecido enormemente por la versatilidad del producto ya que ofrece un amplio rango de propiedades de impacto y de procesabilidad. Los principales usos del HIPS son envases para alimentos, medicinas y cosméticos, artículos de juguetería, artículos del hogar y perfiles para interior de refrigeradores, entre otros.

El HIPS es un material heterogéneo constituido por partículas gomosas dispersas en una matriz vítrea de PS. Las partículas gomosas consisten en una mezcla de un copolímero de injerto (CI) de estireno-butadieno (St-Bd), y de polibutadieno (PB) sin reaccionar. Las principales morfologías presentan estructuras tipo “salame” (con oclusiones vítreas) o núcleo-coraza (“core-shell”). Estas estructuras pueden observarse en la Fig. 1.1 que muestra dos micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).



Micrografía de HIPS por TEM. Morfología tipo “salame”. Las zonas oscuras (fase dispersa) representan a la goma y la parte clara (fase continua y oclusiones) al PS.



Micrografía de HIPS por TEM. Morfología tipo “core-shell”. Las zonas oscuras son la coraza y la parte clara es el núcleo.

Figura 1.1. Morfologías típicas de partículas de HIPS [Katime *et al.* (1995)].

El homopolímero de PS se caracteriza por su excelente claridad, rigidez y estabilidad dimensional. El HIPS además de tener aceptables valores de rigidez y estabilidad dimensional, presenta una alta resistencia al impacto conferida por las partículas gomosas.

La resistencia al impacto, característica muy importante de este material, se mide mediante el test IZOD, y es una medida de la energía absorbida por el material durante el

proceso de impacto.

Otra propiedad importante que caracteriza a estos materiales es el índice de fluidez, que se define como el flujo másico de polímero que pasa a través de un capilar en condiciones controladas de temperatura y presión durante un determinado período de tiempo. Esta propiedad se utiliza particularmente para indicar la uniformidad del flujo de un polímero durante un procesamiento, y por lo tanto es un dato indicativo de estas propiedades físicas. El índice de fluidez es una medida indirecta de la masa molar y de la procesabilidad de los termoplásticos, un aumento en el peso molecular provoca una disminución en el índice de fluidez. Pero también, el contenido de aceite final en el polímero afecta fuertemente este índice.

En la Tabla 1.1, se presentan algunos valores de propiedades típicas del HIPS.

Tabla 1.1. Propiedades Mecánicas del HIPS Correspondientes a la Formulación que se utiliza en la Industria del “Packaging” (Martin M. F. “Modern Styrenic Polymers and Styrenic Copolymers”).

| Propiedades | Unidades | Valores |
|--------------------------------------|----------|---------|
| Índice de fluidez | g/10 min | 2.5 |
| Vicat | °C | 102 |
| IZOD | ft-lb/in | 2 |
| Tensión de quiebre | psi | 3900 |
| Módulo de tensión | psi | 350000 |
| Elongación | % | 60 |
| Caracterización | Unidades | Valores |
| Cantidad de goma | % | 7.3 |
| Tamaño de partícula | µm | 1.2 |
| Distribución del tamaño de partícula | - | 2.4 |
| Contenido de gel | % | 30 |
| Grado de hinchamiento | - | 12 |

Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, el comportamiento de esfuerzo-estiramiento en el HIPS depende de la temperatura y de la velocidad de deformación. Así, la resistencia a la tracción aumenta al disminuir la temperatura y al aumentar la velocidad del estiramiento. A temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea (T_g), el efecto de la temperatura es significativamente mayor que el efecto de la velocidad de deformación. La medida de la tenacidad está determinada por el área bajo la curva en el ensayo de esfuerzo-estiramiento.

El HIPS se comporta como un sólido viscoelástico que tiende a deformarse cuando se lo expone a un esfuerzo constante. La deformación disminuye con el incremento del peso molecular y aumenta con el contenido de goma. En fundido, se comporta como un fluido no newtoniano, donde la viscosidad depende de la velocidad del esfuerzo de corte. Es un polímero no polar, por lo que se trata de un excelente aislante eléctrico. Es resistente al agua, a los álcalis y a los ácidos minerales diluidos. Se hincha con determinados solventes orgánicos y se disuelve con otros en una relación regida por la diferencia entre los parámetros de solubilidad (polímero-solvente). El grado de hinchamiento que expresa la relación volumétrica de gel hinchado respecto a su estado normal en ausencia de solvente, es un índice de la cantidad de dominios entrecruzados que presenta el material. Una información similar la proporciona el contenido de gel, también determinado por el volumen de goma entrecruzada, definido como la fracción no soluble en tolueno. Es particularmente sensible a los hidrocarburos aromáticos.

1.2. PROCESO INDUSTRIAL

La producción comercial de PSs comenzó en la década del '30. Inicialmente se realizó en modo batch, pero en la década del '50 ocurrió una transición gradual hacia la

polimerización continua en masa y en masa/suspensión. La polimerización en suspensión se desarrolló con anterioridad y en dicho proceso el polímero debía ser primero separado del agua y posteriormente secado. El proceso en suspensión presenta ventajas con respecto al proceso en masa para las polimerizaciones por radicales libres donde se alcanzan altas conversiones, ya que permite minimizar los problemas relacionados con el incremento de la viscosidad y con el calor generado por la reacción exotérmica. Tuvo éxito para la producción del homopolímero de PS, pero no así para aquellos grados modificados con goma. Para estos casos, fue necesario desarrollar un proceso secuencial masa/suspensión. En este proceso la goma se disuelve en el monómero de St y éste es polimerizado en masa hasta conversiones de aproximadamente 20-30%. Luego la mezcla se dispersa y la polimerización continúa en suspensión. El HIPS producido de esta manera presenta como ventaja la formación de partículas uniformemente distribuidas en la matriz de PS.

La producción de HIPS por el proceso en masa adquirió mayor desarrollo con el empleo de reactores en serie que incrementaron la velocidad de producción y eliminaron la necesidad de la separación y del secado. Al sistema en masa, se le agregó un pequeño porcentaje de solvente (5-10%), para controlar los “runaway” térmicos de la reacción. Para tales efectos, se utiliza etilbenceno o tolueno por su relativa baja toxicidad, alta solubilidad del polímero, y una moderada volatilidad [Martin M. F. (2003)].

Por último, existen los procesos en emulsión, donde el monómero es adicionado a un látex siembra de goma y luego polimerizado. Al igual que en las polimerizaciones en suspensión o en masa, parte de los monómeros se injertan a la goma. Este tipo de polimerizaciones presenta ciertas ventajas tales como: la baja viscosidad, la fácil evacuación del calor generado por la reacción, y la posibilidad de obtener polímeros de

alto peso molecular con altas velocidades de reacción. Existen procesos en emulsión discontinuos, semicontinuos o continuos, según las necesidades de producción.

Actualmente, el HIPS se produce fundamentalmente por el proceso en masa continuo.

1.2.1. Proceso en Masa

El proceso básicamente consiste en la polimerización del monómero St en presencia de aproximadamente un 6% en peso de PB (Amos, 1974), con la adición de pequeñas cantidades de iniciador químico (para producir el injerto a la goma), de solvente (para disminuir la viscosidad de la mezcla), en algunos casos de modificador (para controlar los pesos moleculares) y otros aditivos (ver Fig. 1.2).

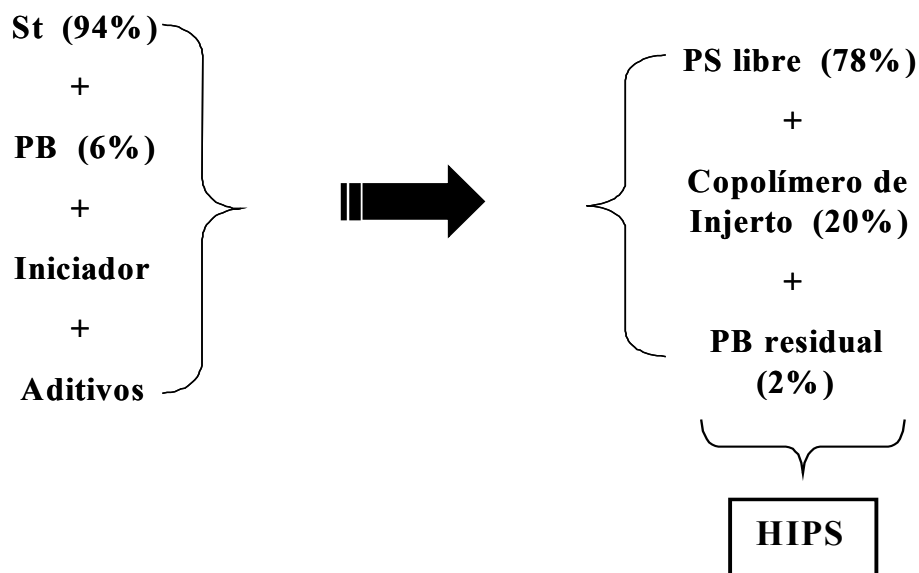


Figura 1.2. Polimerización en masa de St en presencia de PB.

Industrialmente, la producción continua del HIPS involucra las siguientes etapas: disolución, prepolimerización, polimerización principal o finalización, volatilización o separación y “pelletizado”. En la Fig. 1.3 se presenta un diagrama de flujo donde se representan las diferentes etapas de la producción que se describen brevemente a continuación.

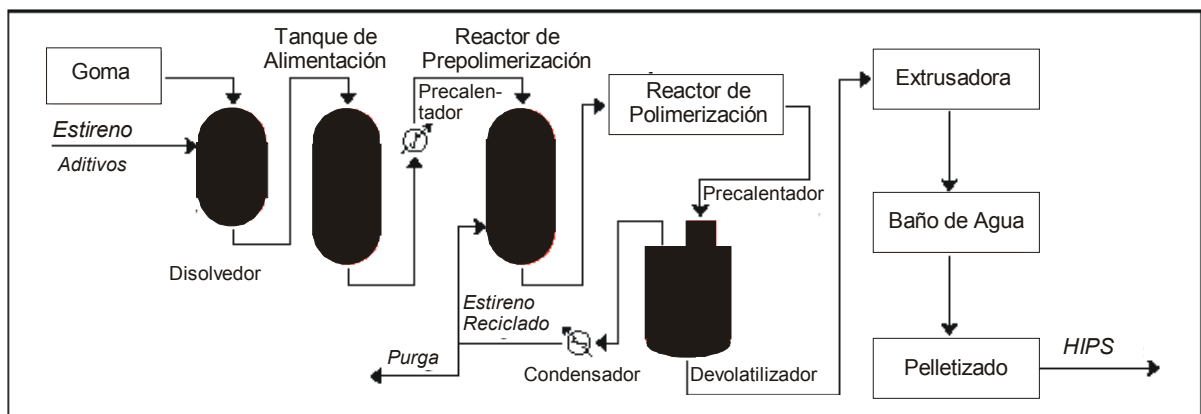


Figura 1.3. Diagrama de flujo para el proceso de obtención de HIPS en masa.

- I) *Disolución:* en esta etapa se carga el monómero (St), la goma (PB o algún copolímero del Bd) y el solvente en un tanque agitado (disolvedor). La goma se disuelve en la mezcla St-solvente. Otros reactivos y aditivos (como aceite, antioxidantes, agentes de transferencia, etc.) pueden agregarse a la solución. Luego, la carga del disolvedor batch se transfiere al tanque de alimentación agitado, el cual alimenta al reactor de prepolimerización.
- II) *Prepolimerización:* la mezcla es polimerizada hasta conversiones de aproximadamente 20-30%, bajo agitación, en presencia de iniciador

químico, y a temperaturas entre 90 y 120 °C. En la industria, esta etapa se lleva a cabo en reactores tanque agitados (Tecnologías Shell, Monsanto, Mitsui Toatsu), reactores torre (Dow Chemical), reactores agitados en cascadas (BASF) o reactores “loop” con mezcladores estáticos (Danippon Ink and Chemicals).

- III) *Finalización*: esta etapa ocurre en ausencia de agitación y se alcanzan conversiones de aproximadamente 75-85%, a temperaturas comprendidas entre 135 y 160 °C. Los reactores para esta etapa presentan diseños muy variados, como por ejemplo del tipo intercambiadores tubo-carcaza en serie, pero en todos los casos lo que se busca es maximizar la conversión del monómero sin que disminuyan los pesos moleculares medios a niveles indeseables.
- IV) *Volatilización*: se separa el monómero residual y el solvente mediante un proceso de volatilización, que consiste en calentar la mezcla hasta aproximadamente 225 °C en un intercambiador de tubo y carcaza o precalentador, que se mantiene bajo vacío. Los vapores de solvente y St sin reaccionar son separados, se condensan y reciclan al tanque inicial.
- V) *Pelletizado*: el polímero fundido se extruye en forma de filamentos uniformes, lisos y elásticos. Dichos filamentos se enfrían mediante un baño de agua, se secan, se pelletizan, y luego son clasificados según su tamaño, y envasados para su despacho.

Por los fenómenos fisicoquímicos involucrados, el proceso descrito es complejo

ya que: a) la reacción procede durante casi todo el proceso en dos fases líquidas inmiscibles; b) la transferencia de masa entre las fases de reactivos y productos depende de numerosas variables que cambian a lo largo de la reacción como ser: la temperatura, la viscosidad, la velocidad de agitación, las masas molares, y la eficiencia de injerto. El CI generado *in situ* se acumula en la interfase, estabiliza la dispersión líquida-líquida, y constituye una barrera física que dificulta la transferencia de masa entre las fases. En el sólido final, el CI aumenta la tenacidad del material con respecto al PS normal, y evita el “despegue” de la interfaz vidrio-goma ante deformaciones.

La complejidad del sistema ha determinado que hasta el presente no se haya publicado en la literatura abierta ningún modelo heterogéneo que permita explicar y predecir adecuadamente la estructura molecular en las distintas fases, la formación y crecimiento de las partículas y el desarrollo de la morfología a lo largo de la polimerización. Todos los modelos desarrollados hasta hoy, asumen la hipótesis de homogeneidad, y por lo tanto son incapaces de predecir la estructura molecular en cada fase y el desarrollo de la morfología.

Se han publicado una serie de trabajos en los cuales se desarrollaron modelos matemáticos para los procesos de síntesis del HIPS en solución discontinuo [Estenoz y Meira (1993) y Estenoz *et al.* (1999)], en masa discontinuo [Estenoz *et al.* (1996a y b)], e industrial continuo en masa [Estenoz *et al.* (1998)]. Dichos modelos han asumido al proceso homogéneo y permitieron predecir la macroestructura detallada de la mezcla polimérica en el HIPS.

La morfología de la partícula se genera durante la prepolimerización. Este complejo proceso está controlado tanto por factores químicos (tales como reacciones de injerto),

como por factores físicos (tales como compatibilización entre las fases, inversión de fases, grado de agitación, etc.) [Riess y Gaillard (1983); Chaimberg y Cohen (1994); Fisher y Hellmann (1996)]. Por ello, la morfología queda definida básicamente por la receta de reacción y por las condiciones de prepolimerización. En general, se puede disminuir el diámetro de partículas incrementando la velocidad de agitación, incrementando la eficiencia de injerto y reduciendo la viscosidad del sistema (por aumento de la temperatura de reacción) [Soto *et al.* (2004)].

La termodinámica de la formación del HIPS ha sido estudiada por Johnston (1978). El proceso se describió en términos de equilibrio de fases y descomposición espinodal bajo condiciones isotérmicas y fue representado en un sistema ternario que no considera al CI. El camino de reacción se representó con un vector que cruza el diagrama de fases PS-PB-St. Este vector en un determinado momento intersecta a la curva binodal (que define el límite de miscibilidad) y la curva espinodal (que define el límite de estabilidad difusional en el sistema). Una vez dentro de la curva, el sistema se compone de dos fases: una rica en PS y otra rica en goma. Este proceso se esquematiza en el diagrama ternario de la Fig. 1.4. Al comienzo de la reacción (punto A en adelante, representado como período 1), el sistema es homogéneo, pero a bajas conversiones (aproximadamente un 2-6%) debido a la incompatibilidad entre las cadenas del PS y del PB se produce la separación de fases y el sistema se vuelve heterogéneo (punto B). Al comienzo del período heterogéneo y antes de la inversión de fases (período 2), la fase dispersa la conforma una solución de PS con su monómero, mientras que la fase continua es básicamente PB residual o injertado, saturado en St (segmento B-C). Luego, se produce la inversión de fases (punto C, período 3) a partir de la cual, la fase rica en PS pasa a ser la fase continua y la fase gomosa la dispersa (punto C en adelante, período 4).

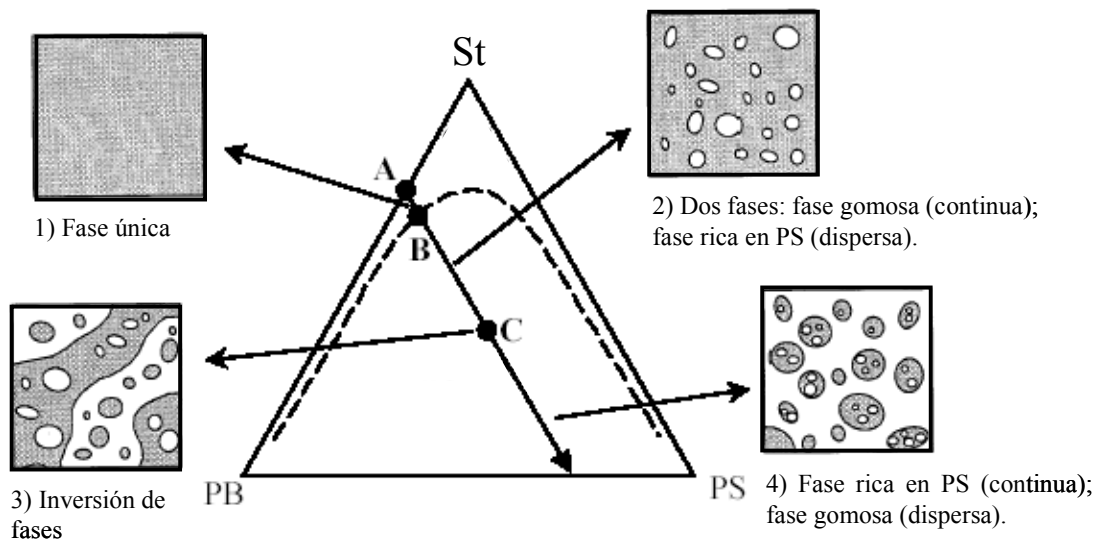


Figura 1.4. Diagrama de fases para el sistema PS/St/PB y vector de reacción. Punto A: comienzo de la polimerización; B: separación de fases; y C: período de inversión de fases.

Experimentalmente, el período de inversión de fases se caracteriza por un mínimo de la viscosidad de la mezcla polimérica (Fig. 1.5).

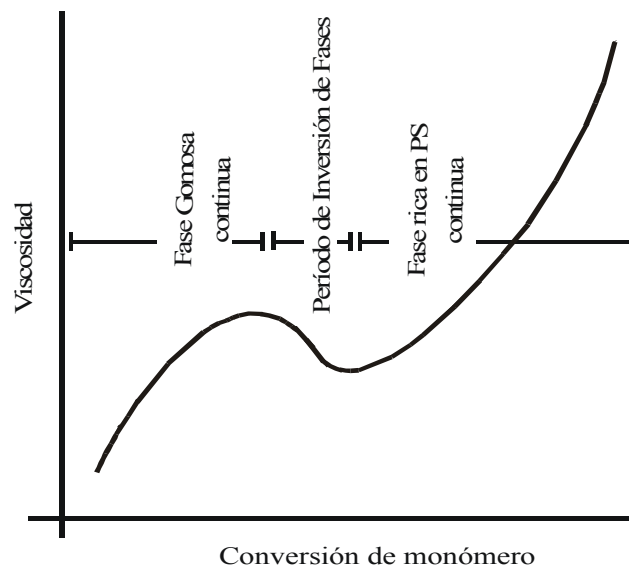


Figura 1.5. Cambio en la viscosidad durante la polimerización del St en presencia de PB.

El período de inversión ocurre entre un 15-20% de conversión, y durante el mismo se originan las partículas gomosas y se define la morfología del HIPS. A fin de favorecer la inversión de fases y el desarrollo de la morfología, la prepolimerización se lleva a cabo en condiciones de buena agitación. Se generan emulsiones múltiples al quedar atrapadas gotas de solución de PS en St dentro de las gotas de solución gomosa. El St continúa polimerizando, generando diferentes tipos de oclusiones.

Jordhamo *et al.* (1986), desarrollaron una expresión semi-empírica para predecir la inversión de fases en mezclas de PS-PB, que tiene en cuenta no sólo los volúmenes de fases, sino además sus viscosidades. El modelo reológico se basa en la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \times \frac{\phi_2}{\phi_1} \cong 1 \quad (1.1)$$

donde ϕ_i son las fracciones volumétricas y η_i las viscosidades de cada fase.

1.3. RELACIONES ENTRE LA RECETA DE SÍNTESIS, LAS CONDICIONES DE REACCIÓN, Y LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES

Las propiedades finales y de procesamiento del HIPS dependen de las complejas interrelaciones que existen entre:

- la receta (concentración de reactivos, tipo de goma, aditivos);
- la tecnología del proceso (tipo de reactores, sistema de agitación, etc.);
- las condiciones operativas durante la síntesis (temperatura, tipo de reactores, velocidad de agitación, etc);

- los pesos moleculares medios y las distribuciones de pesos moleculares de la fase continua (PS), del PB residual, y del CI;
- la fracción volumétrica de fase gomosa;
- el tamaño de las partículas, su distribución y su estructura interna; y
- el grado de entrecruzamiento en las partículas.

La relación entre los volúmenes de partícula (goma + oclusiones) y de la matriz de PS se denomina relación de volúmenes de fases. Esta relación dependerá principalmente del contenido de goma, del número y tamaño de las oclusiones y de la eficiencia de injerto.

Las relaciones cualitativas estructura-propiedades se ilustran en la Fig. 1.6.

La resistencia al impacto aumenta con el contenido de goma. En general, las gomas comerciales que se utilizan tienen pesos moleculares medios en peso comprendidos entre 180000 y 260000, y son PBs de contenido medio o alto de isómeros *cis*. Los PB de alto *cis* presentan una mayor resistencia al calor. También se emplean copolímeros dibloque St-Bd, en este caso la inversión de fases se adelanta obteniéndose partículas de menores tamaños ($< 1 \mu\text{m}$), que le confieren al material un mayor brillo y rigidez, pero una menor tenacidad comparado con los que emplean PB como elastómero.

Modificando la fase gomosa, se cambian fuertemente las propiedades, por ejemplo:

- Incrementando la cantidad de goma, se incrementa la tenacidad.
- Incrementando el tamaño de partícula hasta un cierto valor, se incrementa la

tenacidad.

- Si se aumenta el contenido de gel hasta un valor alrededor de un 30%, se incrementa la tenacidad, pero por encima de dicho valor se vuelve perjudicial.
- El grado de hinchamiento presenta también un valor óptimo que brinda mayor tenacidad cuando es cercano al 12%.

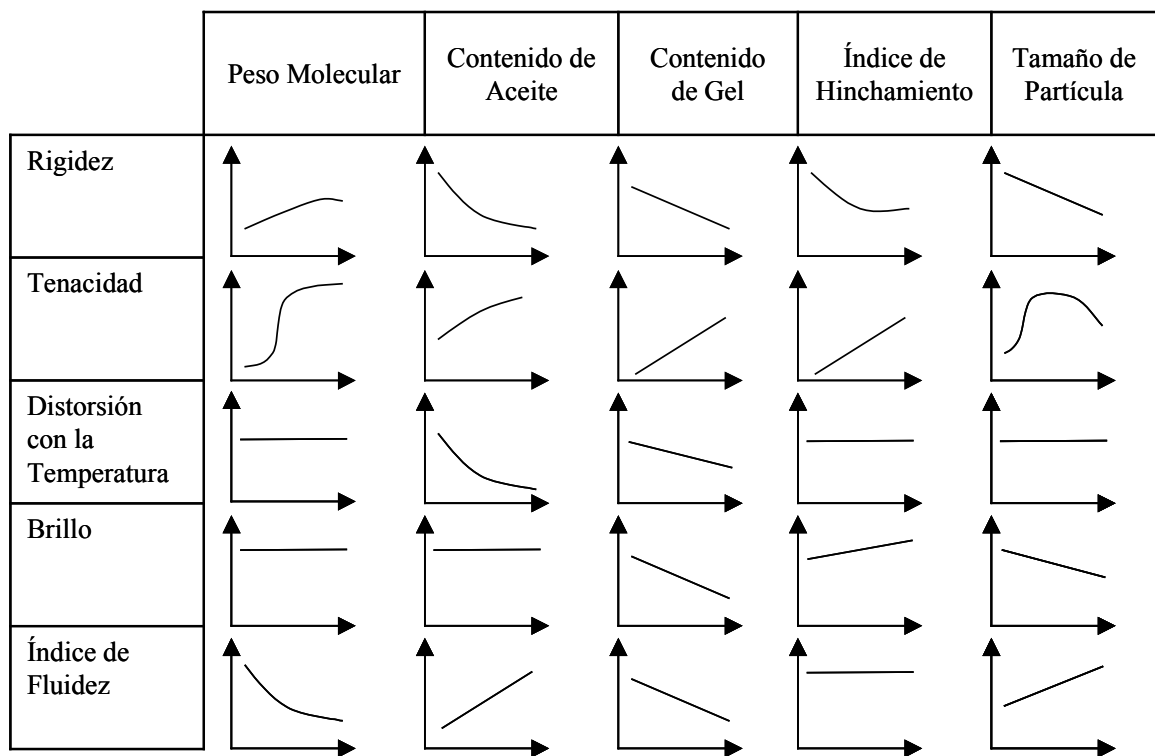


Figura 1.6. Relación estructura-propiedades en el HIPS (Martin M. F. “Modern Styrenic Polymers and Styrenic Copolymers”).

Durante la polimerización, el entrecruzamiento de la goma se produce especialmente a altas conversiones, y un exceso del mismo origina pérdida en las propiedades gomosas de las partículas.

Desde el punto de vista de las características moleculares y su efecto sobre las propiedades del material, interesan las distribuciones de pesos moleculares de los tres constituyentes básicos (es decir, PS, PB residual y CI), y las distribuciones de la composición química y del número de ramas injertadas en el CI. El peso molecular del PS libre que compone la matriz, afecta a las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas.

Con respecto a las características macroscópicas, interesan la distribución de tamaños de partícula (DTP) y su estructura interna. Las relaciones entre estas características macroscópicas del HIPS y sus propiedades mecánicas, han sido investigadas en varias ocasiones. Se han reportado trabajos que correlacionan la resistencia al impacto con el tamaño, estructura y concentración de las partículas de goma [Cigna *et al.* (1976); Aggarwall y Living (1977); Craig *et al.* (1977); Turley y Keskkula (1980); May *et al.* (1982); Maestrini *et al.* (1992); Oliva *et al.* (1983a y b); Anzaldi *et al.* (1994); Dolan *et al.* (1995); Hazer y Kurt (1995); Katime *et al.* (1995), Choi *et al.* (2000), Ramsteiner *et al.* (2002), y Maestrini *et al.* (1996)].

En otros trabajos, se estudiaron las interrelaciones entre las variables de operación, las propiedades fisicoquímicas y morfológicas, las propiedades mecánicas, de flujo y de apariencia. Kekhaiov y Mikhnev (1985), sintetizaron HIPS a una temperatura de prepolimerización constante, empleando distintas combinaciones de azobisisobutironitrilo (AIBN) y ter-butilperoxoato (TBPO) como iniciadores y del ter-dodecilmercaptano (t-ddm) como agente de transferencia de cadena. Estudiaron sus efectos sobre el diámetro promedio de las partículas, la morfología y las propiedades del polímero final.

Peng (1986) y Demirrors *et al.* (1999), analizaron la morfología de las partículas en el HIPS, usando un PB funcionalizado con grupos hidroperóxido, obtenido por la reacción

del PB con oxígeno singlete, el cual permite controlar el número promedio de injertos por molécula de PB y por lo tanto, la tensión interfacial. Mediante este método, ambos autores reportaron la obtención de partículas con morfologías similares a aquellas producidas por sistemas dibloque Bd-St y tribloque St-Bd-St.

Brydon *et al.* (1973), Oliva *et al.* (1993), Riess y Gaillard (1983), Freeguard (1974 y 1978), estudiaron los efectos de las principales variables del proceso sobre las propiedades morfológicas y mecánicas. Las variables estudiadas fueron: velocidad de agitación, temperatura de reacción y concentración y tipo de iniciador (relacionados con la cantidad de copolímero formado). Riess y Gaillard (1983), encontraron que el punto de inversión de fases se adelanta al aumentar la velocidad de agitación, y se retrasa disminuyendo la concentración de iniciador. El efecto acelerador de la inversión de fases por la velocidad de agitación se explicó por el aumento de los fenómenos de coalescencia y re-dispersión de gotas, oponiéndose a las altas viscosidades de las soluciones de St-PB, que limitan la ocurrencia de estos fenómenos [Molau y Keskkula (1966)]. En relación a la morfología, se encontró que para velocidades de agitación mayores a 50 rpm, el tamaño de las partículas disminuye con el grado de agitación y aumenta con la concentración de iniciador, mientras que el tamaño de las oclusiones no se ve afectado cuando se usa AIBN como iniciador. Estos autores estudiaron el efecto de la concentración y del tipo de PB sobre la inversión de fases. Se observó que un aumento en la concentración de PB provocó un corrimiento del punto de inversión de fases hacia conversiones más altas. Además, en dicho trabajo se empleó t-ddm y se observó que la morfología final del sistema fue fuertemente influenciada por este agente de transferencia, por la modificación en la viscosidad de la fase PS-St y por las características del CI formado “*in situ*”. Un aumento en la concentración del t-ddm desplazó el punto de inversión de fases hacia mayores

conversiones, aumentando el tamaño de las partículas pero no el tamaño de las oclusiones.

La DTP depende de variables como la geometría del reactor, el tipo y la cantidad de goma y de iniciador, la temperatura de polimerización, la distribución de tiempos de residencia, el tiempo de prepolimerización, la velocidad de agitación y la concentración de agentes de transferencia [Molau, (1965); Amos, (1974)]. Por la importancia de la DTP en las propiedades de uso final, se han publicado muchos trabajos cuyos objetivos han sido controlar dicha característica. Por ejemplo, Chaudhary (1977), describió un método para producir una DTP ancha en HIPS mediante un proceso en masa-suspensión.

La morfología de partículas depende del mecanismo de síntesis. Por ejemplo, en las polimerizaciones en emulsión, pueden generarse morfologías tipo “core-shell” con un núcleo gomoso. Los materiales asociados a esta morfología generalmente tienen menor resistencia al impacto que los asociados a las “salame”. La calidad de los modificadores de impacto producidos por vía emulsión depende no sólo de las propiedades del núcleo, sino también del grado de recubrimiento, espesor y homogeneidad de la coraza. Aumentando el espesor de la coraza, las partículas se tornan más rígidas y vítreas. En reactores tipo tanque agitados continuo (RTAC), la distribución de los tiempos de residencia genera partículas con niveles variables de recubrimiento y consecuentemente con propiedades más heterogéneas [Landier *et al.* (2004)]. Dependiendo de las aplicaciones, los modificadores de impacto son comercializados en forma de polvo o pellets. Varios factores pueden afectar la morfología de las partículas de látex. Algunas son inherentes a la elección de los monómeros y otras derivan del proceso de síntesis. La morfología final del polímero involucra la difusión de al menos dos especies moleculares bajo la influencia de fuerzas impulsoras, y esto conduce a un reordenamiento a través de la separación de fases. Por este motivo, la tensión interfacial es una variable importante que es afectada por la temperatura,

tipo, cantidad y modo de adición de monómeros, el tipo de iniciador y emulsificante, y la presencia de agentes de transferencia de cadena.

1.4. PROPIEDADES MECÁNICAS Y SU RELACIÓN CON LAS VARIABLES MORFOLÓGICAS

Las propiedades de los materiales heterogéneos resultan de la combinación de las propiedades de sus diferentes componentes. Una propiedad importante de los materiales plásticos es su fragilidad, y se considera una limitante en el uso de los mismos. Esto llevó a desarrollar estrategias para flexibilizar a los plásticos quebradizos que básicamente consistieron en introducir fases gomosas discretas dentro del polímero.

El mecanismo de absorción de energía al impacto se produce por generación y crecimiento de microfisuras en la matriz de PS, tal como se explica en la Fig. 1.7. Kramer (1981), explicó las resistencias al impacto y a la tracción del HIPS. Las partículas de goma promueven el crecimiento de microzonas de deformación plástica o “*crazes*”. Si la concentración de esfuerzos no excede un límite que conduzca a la formación de una fisura o grieta, el material conserva su integridad estructural.

Okamoto *et al.* (1991), estudiaron el fenómeno de fractura por TEM. Encontraron que tanto las partículas pequeñas (del orden de 0,2 μm) como las más grandes inducen fracturas. Sin embargo, el fenómeno ocurre principalmente en partículas de mayor tamaño. Dichos autores consideraron que la iniciación de la fractura comienza en el ecuador de la partícula (considerándola esférica) y se extiende por la matriz, sugiriendo que las partículas más grandes actúan como iniciadoras de “*crazes*”. En la Fig. 1.8, se observa este fenómeno en una muestra de HIPS con DTP bimodal. Además, demostraron que los materiales con

distribuciones bimodales de tamaños de partículas poseen una mayor resistencia al impacto que los materiales con distribuciones unimodales de igual contenido en goma.

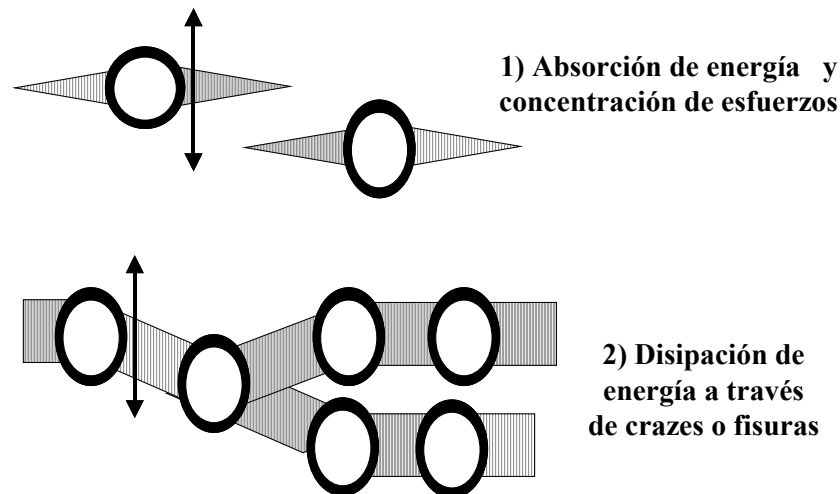


Figura 1.7. Etapas del mecanismo de deformación y fractura en HIPS.

Siendo el “crazing” el mecanismo de deformación predominante, el incremento en la densidad de “crazes” también incrementa la tenacidad del material. La técnica más utilizada para observar los “crazes” es la TEM. Para esta técnica, la muestra se tiñe y luego se rebana en secciones ultra delgadas mediante un micrótomo. El agente de tinción más utilizado es el tetróxido de osmio (OsO_4), que reacciona con los dobles enlaces de las unidades de Bd aumentando la fragilidad de las partículas gomosas y otorgando el contraste visual deseado entre las fases. En la Fig. 1.9, se observa el fenómeno de la fractura a través de una micrografía por TEM.

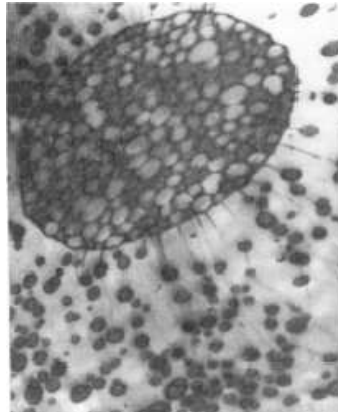


Figura 1.8. Micrografía de HIPS por TEM de una muestra bimodal [Okamoto *et al.* (1991)].

Keskkula *et al.* (1978), describieron la técnica e indicaron algunas consideraciones a tener en cuenta para la preparación de la muestra a fin de examinar la morfología del HIPS por TEM.

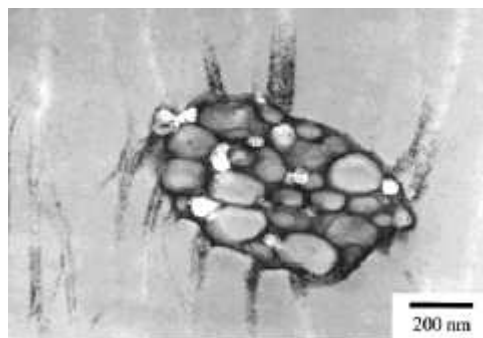


Figura 1.9. Micrografía de HIPS por TEM de una muestra fracturada [Takashi *et al.* (2000)].

Brown *et al.* (1989) y Gebizlioglu *et al.* (1990), reportaron que se puede incrementar la tenacidad del PS mezclándolo con pequeñas cantidades (menores al 10% en peso) de PB de baja masa molar. El PB de baja masa molar es absorbido por el “vacío” que producen las fracturas, dispersándose en la matriz de PS y contribuyendo así a incrementar la tenacidad. Brown *et al.* (1989), propusieron que los “*crazes*” negros son el resultado de colorear las moléculas insaturadas de la goma de baja masa molar que difunden dentro de

los “*crazes*” durante la generación de los mismos. Sin embargo, en su trabajo, Takashi *et al.* (2000), demostraron que las moléculas de goma no necesariamente difunden dentro de los “*crazes*” y que existen “*crazes*” negros que no están directamente conectados a las partículas gomosas.

Sudduth (1978), desarrolló un modelo que relaciona el grado de injerto y el tamaño de partícula con la resistencia al impacto. Con esta teoría, se puede predecir cuál será la máxima resistencia al impacto en función del grado de injerto que permite alcanzar la compatibilidad entre las dos fases para un determinado tamaño de partícula.

1.5. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE DISPERSA

La DTP puede determinarse mediante métodos que involucran extraer a las partículas gomosas de la matriz. Un método muy utilizado para determinar la fracción volumétrica de la fase gomosa es el test de Ruffing [Ruffing (1966)]. En este procedimiento, el material se disuelve en tolueno y la fase gomosa se separa por centrifugación. La fracción volumétrica se determina por diferencia de pesada luego de haber sido evaporado el tolueno por secado bajo vacío. La técnica propuesta por Cigna (1970), es igual a la anterior, pero utilizando una mezcla de 57% de tolueno y 43% de metil etil cetona (MEK) para disolver el HIPS. Las partículas aisladas obtenidas pueden luego ser resuspendidas en algún solvente para determinar la distribución de tamaños por microscopía electrónica de barrido (SEM) o por dispersión de luz (LALLS). Maestrini *et al.* (1992), argumentaron que existen algunos inconvenientes asociados a dicha determinación, tales como la elección del solvente y la centrifugación. Hall (1990) demostró que la cantidad de partículas centrifugadas depende del entrecruzamiento de la goma y del tamaño de las partículas. Ambas dificultades, junto con el hecho de que las

partículas podrían estar parcialmente hinchadas aún luego del secado, afectan las determinaciones absolutas de la fracción volumétrica y en consecuencia de la DTP.

Anzaldi *et al.* (1994), encontraron que la fracción de fase gomosa varía según las características de dicha fase. Determinaron la fracción volumétrica (ϕ) a partir de técnicas de extracción por solvente (ϕ_s) y las compararon con las obtenidas por TEM (ϕ_T). Para la estructura “salame”, la discrepancia entre ambas técnicas se debió a que en la extracción por solvente, parte del PS ocluido en las partículas puede ser extraído durante la separación ($\phi_s < \phi_T$), mientras que esto no ocurre para la estructura “core-shell” ($\phi_s \cong 2\phi_T$). Una posible explicación es que el PS externo unido al PB que constituye la coraza es tenido en cuenta en el método de extracción por solvente, pero no en TEM. Como las partículas “core-shell” son mucho menores que las del tipo “salame”, la contribución de este PS externo al valor de ϕ_s es muy importante, y es quizás una de las principales causas de la discrepancia. También, se estudió el efecto de utilizar diferentes solventes en la extracción. Para ambas estructuras, el valor más bajo de ϕ_s se obtuvo con MEK, y el más alto con tetrahidrofurano (THF), y las diferencias fueron mayores para la “salame”.

Con referencia a la caracterización morfológica, se han publicado también numerosos trabajos. Bucknall (1978), Donald y Kramer (1982), en general encontraron diámetros de partículas gomosas comprendidos entre 1-2 μm , y obtuvieron además la DTP. Sin embargo, aún no existe en la literatura abierta ningún método preciso para estimar la densidad numérica de partículas.

Halls *et al.* (1982), aplicaron la técnica de LALLS para caracterizar la DTP hasta 0.1 μm . Desafortunadamente, no existen estándares para caracterizar a las partículas del

HIPS. Como referencia, se utilizan técnicas microscópicas como TEM ó SEM, las cuales proporcionan muy buena información sobre la morfología. La técnica de LALLS tiene limitaciones. Por ejemplo, para suspender a las partículas, se necesita emplear un solvente que produce su hinchamiento. Hall *et al.* (1982) determinaron el grado de hinchamiento por diferencia de pesada, encontrándose diferencias al cambiar el solvente. Con MEK, el volumen hidrodinámico de las partículas fue menor que con otros solventes como por ejemplo tolueno. Además, el hinchamiento en MEK fue insensible al grado de entrecruzamiento de la goma. En solventes como isopropanol, se obtuvieron distribuciones más anchas debido a la aglomeración de las partículas.

Para determinar los tamaños medios de partícula en forma simple, rápida y confiable existen otras técnicas ópticas empleadas en muestras de látex como la dispersión de luz dinámica (DLS) y la dispersión de luz estática. Como contrapartida, presentan serias limitaciones para estimar DTPs [Lloset *et al.* (1996), Gugliotta *et al.* (2000)]. Estas técnicas no alteran la muestra y pueden aplicarse en un amplio rango de tamaños, pero requieren de métodos complejos para el tratamiento de los datos, y además de estimaciones independientes de los parámetros ópticos. Pecora (1964) demostró que las fluctuaciones temporales de la intensidad de luz contenían información sobre el movimiento de las partículas, y más específicamente sobre un coeficiente de difusión traslacional (d_T), que a su vez se relaciona con el diámetro medio de partícula (D). La información sobre el valor de d_T está contenida en las fluctuaciones, y éstas se pueden describir a través de las funciones de autocorrelación. Un correlador digital calcula la función de autocorrelación de la intensidad de luz dispersada. Esta función indica como se correlaciona una variable aleatoria consigo misma a dos tiempos diferentes y presenta un decaimiento exponencial.

1.6. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

La macroestructura molecular del HIPS está determinada por las distribuciones de pesos moleculares (DPM) del PS libre, del PB residual y del copolímero; y por las distribuciones de composición química (DCQ) y del grado de ramificación (DGR) del copolímero. Para medir dichas características, es necesario primero aislar los tres componentes poliméricos por técnicas de extracción con solventes [Brydon *et al.* (1973), Gupta *et al.* (1981), Peng (1990)]. Brydon *et al.* (1973), utilizaron butanona fría bajo atmósfera de nitrógeno para cuantificar el CI contenido en el HIPS. La fracción soluble que contenía al PS libre se precipitó con metanol frío. La fracción insoluble se secó al vacío y se sumergió en éter de petróleo durante tres días en atmósfera de nitrógeno y en ausencia de luz. El PB extraído se precipitó también en metanol frío y el CI se disolvió en tolueno, luego se precipitó en metanol y se secó al vacío a temperatura ambiente. Gupta *et al.* (1981), reportaron un método de extracción similar basado en una mezcla de solventes [MEK/éter de petróleo]. Peng (1990) estudió los niveles de entrecruzamiento y la eficiencia de injerto en el HIPS. A tales efectos, separó el gel de la fracción soluble de PS mediante una solución de MEK/Dimetilformamida (DMF), por ciclos sucesivos de extracción y centrifugación. El PS libre se precipitó en metanol. Tanaka (1989) desarrolló un método de ozonólisis selectivo para aislar las ramas injertadas de PS en el CI destruyendo a todos los dobles enlaces presentes en el copolímero y en el PB sin reaccionar. Para producir el haz ozonizado, se hizo pasar oxígeno puro a través de un “generador de ozono”. El método involucra las siguientes etapas: a) la goma (copolímero y PB residual) se disuelve en cloruro de metileno; b) el oxígeno ozonizado se bombardea en la solución diluida a -78°C ; c) los grupos ozónidos resultantes se reducen a alcoholes y agua con una solución de hidruro de aluminio y de éter-litio; d) el hidruro en exceso se

elimina haciéndolo reaccionar con agua; e) la fase orgánica se separa de la fase acuosa por decantación; f) las ramas de St se precipitan de la solución orgánica con metanol; y g) el polímero resultante se seca bajo vacío hasta obtener un peso constante.

Todos los procedimientos anteriormente descritos pueden ser erróneos luego de la inversión de fases, particularmente cuando las partículas gomosas contienen geles insolubles. Y aún en ausencia de estos geles, es difícil la extracción cuantitativa de todo el PS libre contenido en las oclusiones de las partículas [Estenoz *et al.* (1999)]. Por ejemplo, la determinación gravimétrica de la eficiencia de injerto a partir de la separación del PS por técnicas de extracción por solventes en muchos casos presenta errores por exceso debido a esta causa.

A partir del trabajo pionero de Moore (1964), que presentó columnas capaces de separar por tamaño o volumen hidrodinámico, la cromatografía líquida de exclusión (CLE) es la técnica más importante para determinar la DPM de polímeros. También su uso se ha extendido a la determinación de otras características, como las DCQ de ciertos copolímeros y la DGR de homopolímeros ramificados.

En CLE se deben evitar varias fuentes de error [Letot *et al.* (1980)], como por ejemplo los cambios en el caudal másico por variación de la densidad con la temperatura (a menos que se corrija usando estándares internos), concentraciones elevadas de muestras, tiempo insuficiente de disolución de la muestra, etc., y errores en el tratamiento de los datos. Para calcular la DPM a partir de un cromatograma, se deben realizar las siguientes transformaciones :a) de volumen de retención a peso molecular; y b) de señal del detector másico a masa del polímero.

La medición experimental de la macroestructura molecular del HIPS es difícil por la complejidad cromatográfica para separar según masas molares, composición química y número de ramas [Fischer y Hellmann, (1996)]. Cuando el número de ramas aumenta con la masa molar, entonces el grado de ramificación se puede estimar indirectamente a partir de la relación existente entre los radios de giro medios cuadráticos de un polímero ramificado (R_b) y del homólogo lineal (R_l) de la misma masa molar:

$$g = \left(\frac{R_b^2}{R_l^2} \right); \quad (M_b = M_l) \quad (1.2)$$

donde b y l indican al polímero ramificado y al lineal, respectivamente. Las moléculas ramificadas presentan una estructura más compacta, por lo cual su radio de giro medio cuadrático es siempre menor que el de una molécula lineal de la misma masa. Así, g es igual a 1 para moléculas lineales y decrece al aumentar el número de ramas. En el caso de homopolímeros con ramificaciones trifuncionales, la relación entre g y el número de ramificaciones trifuncionales por molécula b_n , está dada por [Zimm y Stockmayer (1949)]:

$$g = \left[\left(1 + \frac{b_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4b_n}{9\pi} \right]^{-1/2} \leq 1 \quad (1.3)$$

para copolímeros lineales en bloque se asume que $b_n = 0$ y $g = 1$; siendo g independiente de los pesos moleculares [Estenoz *et al.* (2001)].

Para un dado solvente y temperatura, la calibración universal $\log([\eta]M) = A - BV_e$ (donde A y B son constantes y V_e es el volumen de elución) asume que el producto $([\eta]M)$ es proporcional al volumen hidrodinámico de la molécula, siendo $[\eta]$ la viscosidad

intrínseca. Estrictamente, esta hipótesis sólo se cumple para soluciones poliméricas en la denominada condición “theta” (θ), es decir en condiciones de “no interacción” entre el soluto y el solvente.

Zimm y Kilb (1959), propusieron el siguiente parámetro g' , que relaciona las viscosidades intrínsecas del polímero ramificado y el lineal del mismo peso molecular (M):

$$g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l} = \frac{[\eta]_b}{KM_l^\alpha} \quad (M_b = M_l) \quad (1.4)$$

donde $[\eta]_b$ es la viscosidad intrínseca del polímero ramificado, $[\eta]_l$ es la viscosidad de un polímero homólogo lineal; y K y α son las constantes de la ecuación de Mark-Houwink dada por $[\eta]_l = KM_l^\alpha$, del homólogo lineal. g' es menor que 1 y su valor depende del tipo y número de ramificaciones de cadena larga. Los parámetros g y g' están relacionados a través de la siguiente ecuación empírica:

$$g' = g^\varepsilon \quad (1.5)$$

donde ε es un factor de estructura. Por lo general, se asume que ε es constante para un dado sistema polímero-solvente, pero recientemente se ha considerado una dependencia del mismo con el peso molecular [Tackx y Tacx (1998)].

A partir de las ecuaciones (1.4) y (1.5), reemplazando la viscosidad intrínseca del polímero lineal por la expresión de Mark-Houwink, y adoptando una calibración universal lineal, se obtiene la relación $\log(M)$ vs V_e .

$$\log M(V_e) = \frac{A - \log(g^\varepsilon K)}{1 + \alpha} - \frac{B}{1 + \alpha} V_e \quad (1.6)$$

La ecuación de Mark-Houwink se define para homopolímeros, en el caso de los copolímeros, la composición química de los mismos influirá en los valores de K y α dependiendo de los correspondientes valores en los homopolímeros.

La caracterización molecular del CI por CLE es difícil ya que en la celda del detector existen al mismo V_e distribuciones de los pesos moleculares, del grado de ramificación y de la composición química. Por ello, existen errores asociados a la caracterización vía CLE. Para obtener las DPM, DCQ y DGR representativas de un copolímero complejo empleando CLE “ideal” (es decir con estricto fraccionamiento según V_e y suponiendo disponibles sensores ideales de pesos moleculares, grado de ramificación y composición química) se requiere que las distribuciones instantáneas de las variables distribuidas (pesos moleculares, composición química y grado de ramificación) sean todas angostas y que varíen monótonamente con el V_e .

Para predecir teóricamente la macroestructura molecular del HIPS se desarrollaron modelos que determinan las DPMs de los homopolímeros y estiman la distribución conjunta de pesos moleculares y composición química del CI [Estenoz y Meira (1993), Estenoz *et al.* (1996, a y b), Estenoz *et al.* (1998), Estenoz *et al.* (1999), Estenoz *et al.* (2001), Estenoz *et al.* (2002), Vega *et al.* (2001)].

En Estenoz y Meira (1993) se estimó teóricamente la macroestructura molecular detallada de la mezcla polimérica (incluyendo ramificaciones y entrecruzamientos) generada en la polimerización en solución de St en presencia de PB. Propusieron un modelo matemático detallado, basándose en la cinética relativamente simple de Brydon

et al. (1973 y 1974), pero lo extendieron para evaluar cada una de las topologías moleculares posibles del copolímero.

En Estenoz *et al.* (2001), se analizó al CI mediante CLE con la ayuda de un modelo matemático de polimerización y de fraccionamiento ideal en CLE. El modelo de fraccionamiento clasificó a las moléculas del copolímero en topologías según el número de ramas trifuncionales por molécula. Cada topología molecular se caracterizó por dos enteros: el número de cadenas de St injertadas y el número de cadenas de PB. Para simular las calibraciones de pesos moleculares en CLE aplicaron la ecuación de Zimm-Stockmayer a cada topología. El modelo permitió predecir la DPM, DGR, DCQ para cada una de las diferentes topologías ramificadas y para el copolímero total y además, las DPMs del PS acumulado y del PB sin reaccionar. El modelo determinó simultáneamente la DPM y la DGR. En el caso de la DCQ, fue mostrado que el fraccionamiento por CLE no es posible por las anchas distribuciones instantáneas asociadas.

En Vega *et al.* (2001), se investigó nuevamente el CI considerado en Estenoz *et al.* (2001). Los datos experimentales obtenidos por CLE-viscometría se combinaron con las predicciones del modelo de polimerización y de fraccionamiento ideal CLE para estimar el exponente ε de la ec. (1.5) a partir de predicciones y de medidas de g' vs $\log M$. Propusieron calibraciones para cada una de las diferentes topologías y para el homólogo lineal (copolímero en bloque de St-Bd con una fracción másica de St de 40%) y asumieron fraccionamiento ideal en CLE. Sumando los cromatogramas de las topologías individuales, predijeron el cromatograma másico del copolímero total. En el caso particular del copolímero contenido en el HIPS, no había valores publicados del exponente ε . Dicho exponente depende de variables tales como la distribución de composición química, la

distribución de la longitud de secuencia, el número de ramas por molécula, la temperatura y la naturaleza del solvente. Si bien no existe ninguna teoría que lo relacione con otros parámetros fisicoquímicos básicos, generalmente se acepta que ε varíe entre 0.5 y 1.5 ó 2. El límite inferior de 0.5 fue observado para polímeros ramificados en forma de estrella o polímeros con un bajo grado de ramificación en condiciones θ [Zimm y Kilb (1959)]. Los límites superiores se han observado en polietilenos de baja densidad con altos grados de ramificación en buenos solventes (Kuhn *et al.* (1974); Tackx y Tacx (1998)]. Para estimar el ε , se obtuvieron las g teóricas mediante el modelo de polimerización y luego las g' fueron calculadas con la ec. (1.5). El valor reportado en Vega *et al.* (2001) para tres muestras del CI en solución de THF a 25 °C fue $\varepsilon = 2$.

El modelo de polimerización y de fraccionamiento por CLE de Estenoz *et al.* (2001) se empleó también para determinar en forma teórico-experimental la eficiencia de injerto [Estenoz *et al.* (2002)]. A tales efectos se combinaron las predicciones teóricas del modelo matemático con el análisis del polímero global por CLE. Un antecedente de este enfoque es la publicación de Huang y Sundberg (1994), pero la misma utiliza un modelo de polimerización muy crudo. Huang y Sundberg (1994), determinaron la eficiencia de injerto del St utilizando CLE con detección dual estándar (refractómetro diferencial + espectrofotómetro UV). Las muestras de reacción fueron directamente inyectadas al cromatógrafo, previa disolución de las mismas, evitando así el proceso de extracción por solvente. En ese experimento, las cadenas del PB eran más largas que las del PS libre o las del PS injertado y por esta razón los cromatogramas de los tres componentes del HIPS (PS libre, CI y PB residual) pudieron deconvolucionarse razonablemente bien a partir del cromatograma total mediante un software de “commercial peak-fitting”. A partir de la masa original del PB y las áreas de los cromatogramas individuales se determinó la

eficiencia de injerto del St. El procedimiento de Estenoz *et al.* (2002) se basa en la predicción de las distribuciones de pesos moleculares bivariantes de las distintas topologías de copolímero (caracterizadas por el número de puntos de ramificación trifuncionales). A partir de las cuales se simulan los cromatogramas. A tales efectos, se calculó el parámetro de ramificación g (definido con anterioridad), suponiendo válida la expresión de Zimm-Stockmayer (originalmente derivada para un homopolímero ramificado con puntos de ramificación trifuncionales).

1.7. CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA

El HIPS se sintetiza vía radicalaria con iniciación química y/o térmica. La formación del CI comienza tan pronto como el monómero empieza a polimerizar [Molau y Keskkula, (1996)]. Al final del proceso, el PB inicial se transforma casi íntegramente en CI. El producto final es una mezcla de PS, CI de PB-g-PS y una pequeña fracción de PB residual.

Las reacciones involucradas en el proceso son: iniciación química y térmica, propagación, transferencias al monómero, a la goma, al modificador, y terminación por combinación [Estenoz *et al.* (1998)]. En la Tabla 1.2, se detalla el mecanismo cinético global, el cual es una extensión del mecanismo propuesto por Brydon *et al.* (1974). La nomenclatura utilizada en la Tabla 1.2 es la siguiente:

I_2 : molécula de iniciador químico.

I : radical primario de iniciador.

X : molécula de modificador.

St: molécula de estireno.

S_n : molécula de PS de longitud de cadena n .

S_1^{\cdot} : radical de estireno.

S_n^{\cdot} : homorradical de PS de longitud de cadena n .

P_0^{\cdot} : radical primario de copolímero, generado por un ataque a una unidad de Bd sin reaccionar de P .

P_1^{\cdot} : radical de copolímero, con una nueva cadena en crecimiento de unidades repetitivas de St.

P : molécula de PB residual o de copolímero que contiene la mayoría de sus unidades Bd no injertadas.

P_n^{\cdot} : radical no primario de copolímero con una nueva cadena en crecimiento de n unidades repetitivas de St.

k_d : constante de descomposición del iniciador.

k_{i0} : constante de iniciación térmica.

k_{i1}, k_{i2}, k_{i3} : constantes de iniciación.

k_p : constante de propagación.

k_{fm}, k'_{fm} : constantes de transferencia de cadena al monómero.

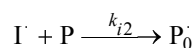
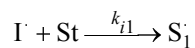
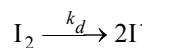
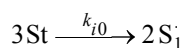
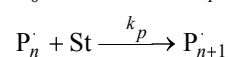
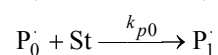
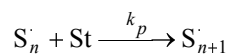
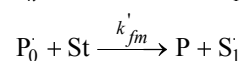
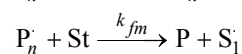
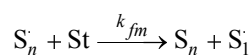
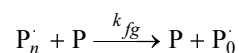
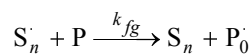
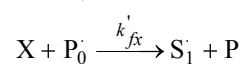
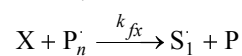
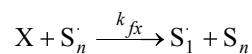
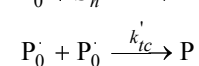
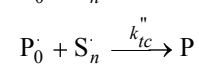
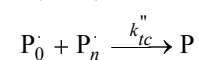
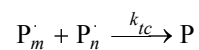
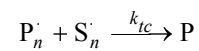
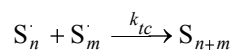
k_{fg} : constante de transferencia a la goma.

k_{fx}, k'_{fx} : constantes de transferencia al modificador.

$k_{tc}, k'_{tc}, k''_{tc}$: constantes de terminación por combinación.

Tabla 1.2. Mecanismo Cinético Global

 Cinética Global ($n, m = 1, 2, 3, \dots$)

Iniciación Química:*Iniciación Térmica:**Propagación:**Transferencia al Monómero:**Transferencia al PB o al Copolímero:**Transferencia al Modificador (X):**Terminación por Combinación:*

1.8. FORMACIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO

La reacción de formación del CI se muestra en la Fig. 1.10. Los sitios de injerto se generan por abstracción de hidrógenos alílicos del PB por: a) la acción de radicales poliestirilo, de radicales estirilo obtenidos por iniciación térmica y/o por b) radicales primarios provenientes de la descomposición del iniciador obtenidos por iniciación química.

El mecanismo de generación del copolímero ha sido investigado teórica y/o experimentalmente [Peng (1990), Manaresi *et al.* (1975), Chern y Poehlein (1987), Sundberg *et al.* (1984), Brydon *et al.* (1974), Estenoz *et al.* (1996a), y Huang y Sundberg (1994a,b,c,d)].

En trabajos como Brydon *et al.* (1973 y 1974) se investigó el injerto de St sobre PB en una solución de benceno a 60 °C. En dichos trabajos, se consideró que los injertos se produjeron por ataque directo del radical primario del iniciador a las cadenas de PB. Además, a la temperatura de reacción analizada, se despreciaron las reacciones de transferencias.

Manaresi *et al.* (1975) propusieron un mecanismo más complejo que el de Brydon *et al.* (1973). Injertaron St sobre PB en un proceso en masa a 100 °C usando α -dicumil peróxido como iniciador, y propusieron un mecanismo para bajas conversiones y bajas concentraciones de goma, que incluyó las reacciones de transferencia al PB y al monómero. Consideraron que el injerto ocurre por ataque del radical primario al PB y reportaron que la velocidad del ataque del radical primario a la goma es mayor que la velocidad de ataque a la molécula de monómero.

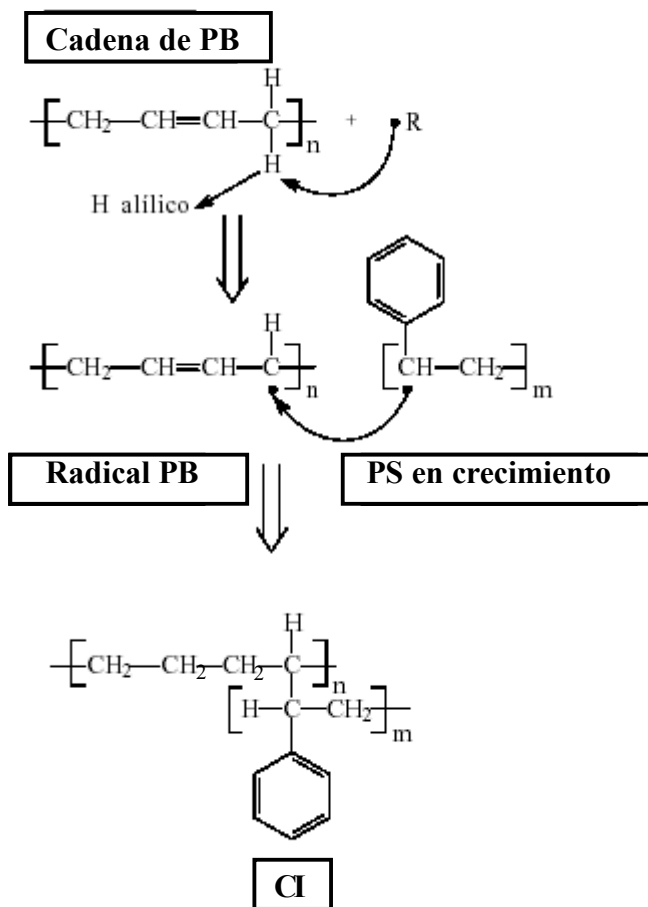


Figura 1.10. Mecanismo de formación del CI.

Chern y Poehlein (1987) propusieron un mecanismo más detallado capaz de distinguir distintos tipos de copolímero, basándose en los experimentos presentados en Brydon *et al.* (1973 y 1974). La evolución de las eficiencias de injerto acumuladas para la polimerización de St fue derivada a partir de dichos mecanismos extendidos [Manaresi *et al.* (1975), Chern y Poelhein (1987)]. Sundberg *et al.* (1984), estudiaron el proceso de injerto de St sobre un látex de PB. En su esquema cinético, se despreció la transferencia de cadena a la goma y al monómero, pero se incluyó la transferencia de cadena a un agente de transferencia. Esta última reacción es importante en procesos de emulsión, donde se producen materiales de peso molecular excesivamente altos [Sundberg *et al.* (1984)].

Huang y Sundberg (1994a,b,c,d) estudiaron la cinética de la reacción de injerto de St, bencilacrilato y bencilmetacrilato sobre PB en solución.

Para la síntesis en masa del HIPS, con iniciación térmica Peng (1990), derivó las ecuaciones cinéticas para las reacciones de entrecruzamiento del PB y de injerto del St sobre PB. El modelo propuesto por Peng (1990), permitió predecir el avance de ambas reacciones con el incremento de la temperatura y la conversión. Se observó que tanto el grado de injerto como el de entrecruzamiento aumentaban con la temperatura de polimerización y que este aumento era más significativo a medida que crecía la conversión del St. Concluyeron que para obtener un injerto elevado pero con un grado bajo de entrecruzamiento, la polimerización térmica del HIPS debe llevarse a cabo a altas conversiones de St, pero a baja temperatura.

En trabajos presentados por Estenoz *et al.* (1993, 1996a, 1996b, 1998, 1999), se investigó teóricamente el injerto de St sobre PB en solución diluida con el objeto de estimar la macroestructura detallada de la mezcla polimérica resultante. A tales efectos, se extendió el mecanismo cinético de Brydon *et al.* (1973) y se evaluó la distribución bivariable de longitud de cadena en base al peso de cada una de las distintas topologías de copolímero generadas durante la reacción.

También, se ha investigado el papel de los diferentes tipos de iniciadores en la síntesis de HIPS [Estenoz *et al.* (1996a)]. Se conoce que los iniciadores del tipo peróxido son más efectivos en generar sitios de injerto con respecto a los compuestos del tipo azo [Minoura *et al.* (1957, 1958), Ghosh *et al.* (1967)]. Los iniciadores más estudiados han sido el peróxido de benzoilo (BPO) y el AIBN. Ambos iniciadores presentan diferentes características de descomposición (a 60 °C, los tiempos de vida media del BPO y del

AIBN son 60 hs y 20 hs, respectivamente). Varios autores han comparado el desempeño de los iniciadores y su efecto sobre la eficiencia de injerto. Por ejemplo, Huang y Sundberg (1995), estudiaron el injerto del St y del bencilmetacrilato sobre diferentes tipos de PB, usando BPO y AIBN. Con el BPO, se encontró que se producía un ataque de los radicales primarios a la cadena del PB, vía extracción de hidrógenos alílicos. Con el AIBN, se encontró una escasa producción de CI, por la baja actividad de los radicales primarios de este iniciador.

También existen estudios que relacionan a estos iniciadores con la cinética en la etapa inicial homogénea del proceso. Por ejemplo, Kumar (1972) polimerizó St en presencia de PB de diferentes pesos moleculares usando AIBN y BPO como iniciadores. Observó reducciones en la velocidad que se incrementaban con los pesos moleculares del PB y eran mayores para el BPO que para el AIBN; pero sin embargo no logró justificar este comportamiento mediante un mecanismo químico.

1.9. MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DEL HIPS

Se han publicado numerosos trabajos teóricos sobre el modelado matemático de la polimerización en la síntesis del HIPS: Brydon *et al.* (1974); Manaresi *et al.* (1975); Sundberg *et al.* (1984); Chern y Poehlein (1987); y Huang y Sundberg (1995a), Estenoz y Meira (1993). Varias publicaciones contienen tanto desarrollos teóricos como experimentales: Tung y Wiley (1973); Ludwico y Rosen (1975); Peng (1990); Maestrini *et al.* (1992); Huang y Sundberg (1995b,c,d); Fisher y Hellmann (1996), Estenoz *et al.* (1996a y b, 1998, 1999, 2001 y 2002); Vega *et al.* (2001).

A partir de la heterogeneidad del proceso de producción en masa de HIPS, los

modelos desarrollados [Estenoz *et al.* (1993, 1996a y b, 1998, 1999, 2001 y 2002)], asumen la hipótesis de homogeneidad y son estrictamente aplicables a polimerizaciones en solución diluida. Sin embargo, tal hipótesis se ha justificado por el hecho de que los coeficientes de partición (es decir la relación de las concentraciones en cada fase) tanto del monómero como del iniciador presentan valores cercanos a la unidad [Ludwico y Rosen (1975)]. En general, los pesos moleculares predichos por estos modelos presentan una razonable concordancia con los medidos experimentalmente, aunque la polidispersidad global del PS libre predicha es siempre menor que la medida.

Se han publicado sólo dos artículos que consideran un modelo heterogéneo para la síntesis del HIPS [Ludwico y Rosen (1975, 1976)]. El modelo de Ludwico y Rosen (1976), sólo considera la homopolimerización del St, y no el injerto a la goma. Dichos autores estudiaron el sistema ternario PS-PB-St a 25 y a 60 °C. Las polimerizaciones emuladas fueron homogéneas para conversiones entre 2 y 5%, y a partir de allí se supuso que procedieron en dos fases. El modelo teórico propuesto consideró coeficientes de partición para el monómero y el iniciador definidos como la relación entre las concentraciones molares en ambas fases (gomosa y rica en PS). Para la evaluación de los coeficientes de partición se consideró un equilibrio termodinámico determinado por un diagrama ternario de St, PS, y PB, es decir se despreció la contribución del copolímero. Para el cálculo de la velocidad de polimerización global durante el período homogéneo, no se consideraron las reacciones de injerto, pero sí la partición del monómero (St) y del iniciador entre las fases (la velocidad en cada fase dependerá de la cantidad de monómero e iniciador). En régimen heterogéneo, cada fase se consideró como un reactor independiente. La velocidad global de polimerización (R_p) se estimó a partir de la suma de las contribuciones de cada fase, esto es:

$$R_p = R_{p_I}(1 - \phi_{II}) + R_{p_{II}}\phi_{II} \quad (1.7)$$

donde ϕ_I es la fracción volumétrica en la fase rica en PS y ϕ_{II} en la fase gomosa. Se consideró la dependencia de las velocidades de polimerización en cada fase con respecto a las concentraciones molares de iniciador y de St en condiciones isotérmicas, es decir:

$$R_{p_I} = R_{p_I}([I_2]_I, [St]_I) \quad (1.8)$$

$$R_{p_{II}} = R_{p_{II}}([I_2]_{II}, [St]_{II}) \quad (1.9)$$

Las concentraciones globales de iniciador y de St se relacionaron con las correspondientes a cada fase por:

$$[I_2] = [I_2]_I(1 - \phi_{II}) + [I_2]_{II}\phi_{II} \quad (1.10)$$

$$[St] = [St]_I(1 - \phi_{II}) + [St]_{II}\phi_{II} \quad (1.11)$$

Los coeficientes de partición para el iniciador y el monómero se definieron según:

$$K_{I_2} = [I_2]_{II} / [I_2]_I \quad (1.12)$$

$$K_{St} = [St]_{II} / [St]_I \quad (1.13)$$

Tanto la velocidad global de reacción como los niveles de injerto que pueden alcanzarse dependen de cómo procede la reacción individualmente en cada fase y por lo tanto, de la distribución del iniciador y del monómero entre las fases [Rosen (1975)].

Así, asumiendo que la transferencia de masa del monómero y del iniciador es rápida con respecto a la polimerización, el proceso del HIPS puede estudiarse con la ayuda de la termodinámica para sistemas multifases [Fisher y Hellmann (1996), Ludwico y Rosen, (1975), Schierholz y Hellmann (2002)].

Ludwico y Rosen (1975), estudiaron experimentalmente la distribución del St y de los iniciadores BPO y AIBN entre las fases, en mezclas de St-PS-PB a dos temperaturas: 0 y 25 °C. Inicialmente, consideraron soluciones de PS en St y de PB en St que emulaban distintas conversiones con distintos niveles de BPO y de AIBN. Las conversiones emuladas fueron menores a 30%. Dichas soluciones fueron agitadas, centrifugadas y finalmente separadas sus fases. Las concentraciones de los iniciadores se determinaron por técnicas polarográficas. Los resultados indicaron que el BPO presenta afinidad por la fase rica en PS y que su coeficiente de partición varía muy poco con la conversión. Para el AIBN, el coeficiente de reparto no varió en más que un 15% dentro de los rangos estudiados de temperatura, niveles de iniciador y conversión. Para el monómero, se encontró que se distribuye preferentemente en la fase gomosa y no se encontró variación significativa con la temperatura. Tampoco se encontró variación significativa con la conversión o con la concentración de iniciador.

García *et al.* (2002) midieron los coeficientes de reparto del St y del iniciador TBPO para diferentes concentraciones de St en mezclas de St-PS-PB, emulando conversiones menores al 20%, y para distintos pesos moleculares del PS. Como el BPO, el TBPO también presentó afinidad por la fase rica en PS. Con respecto a la distribución del monómero, se observó que se reparte preferentemente en la fase rica en PB, y nuevamente no se observaron variaciones significativas con la temperatura.

Berlin *et al.* (2004), determinaron los coeficientes de reparto de varios iniciadores tipo peróxido entre las fases rica en PS y rica en PB durante la síntesis del HIPS. Estudiaron las influencias de la conversión del St y de la concentración de los iniciadores peróxidos con dos diferentes PBs. Mostraron que los coeficientes presentan una variación lineal con la conversión, exhiben un comportamiento logarítmico con respecto a la

concentración del iniciador, y además en general no se ven influenciados por la microestructura del PB. Para todos los iniciadores tipo peróxido estudiados, encontraron que los valores de los coeficientes son todos próximos a la unidad, mostrando que se distribuyen en partes casi iguales entre las fases, antes de la inversión de fases.

Con relación a la distribución de las especies químicas entre las fases, existen trabajos que han aportado información sobre mezclas de PS-PB-St. White y Patel (1975), determinaron experimentalmente el equilibrio de fases ternario del PS, St, y varios PBs (y además copolímeros de Bd-St), determinando los efectos de los pesos moleculares y de la microestructura del PB. Existen trabajos experimentales relacionados con la fisicoquímica del proceso heterogéneo del HIPS.

Para mezclas de PS-St-PB con concentraciones de polímero menores que 40% en peso, Kruse (1974) determinó los parámetros de interacción y el coeficiente de partición del St a 25 °C. Se observó una separación completa de los polímeros en sus respectivas fases (es decir todo el PS se encontraba en la fase rica en PS y todo el PB en la fase rica en PB). Además, se encontró que los parámetros de interacción no se afectaron por los pesos moleculares del PS o del PB. Este comportamiento se extrapoló para concentraciones de polímero mayores de 40%, asumiendo que la partición del St es independiente de la concentración de polímero, del grado de ramificación y del entrecruzamiento [Kruse (1974)].

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1 | 3 |
| 1.1. INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| 1.2. SÍNTESIS INDUSTRIAL | 6 |
| 1.2.1. Proceso en Masa..... | 8 |
| 1.3. RELACIONES ENTRE LA RECETA DE SÍNTESIS, LAS CONDICIONES DE REACCIÓN, Y LA RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES..... | 14 |
| 1.4. PROPIEDADES MECÁNICAS Y SU RELACIÓN CON LAS VARIABLES MORFOLÓGICAS..... | 20 |
| 1.5. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE DISPERSA..... | 23 |
| 1.6. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR..... | 26 |
| 1.7. CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA..... | 33 |
| 1.8. FORMACIÓN DEL COPOLÍMERO DE INJERTO..... | 36 |
| 1.9. MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DEL HIPS... | 39 |

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1. Propiedades Mecánicas del HIPS Correspondientes a la Formulación que se utiliza en la Industria del “Packaging” (Martin M. F. “Modern Styrenic Polymers and Styrenic Copolymers”)..... | 5 |
| Tabla 1.2. Mecanismo Cinético Global..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Morfologías típicas de partículas de HIPS [Katime <i>et al.</i> (1995)]. | 4 |
| Figura 1.2. Polimerización en masa de St en presencia de PB. | 8 |
| Figura 1.3. Diagrama de flujo para el proceso de obtención de HIPS en masa. | 9 |
| Figura 1.4. Diagrama de fases para el sistema PS/St/PB y vector de reacción. Punto A: comienzo de la polimerización; B: separación de fases; y C: período de inversión de fases. | 13 |
| Figura 1.5. Cambio en la viscosidad durante la polimerización del St en presencia de PB. | 13 |
| Figura 1.6. Relación estructura-propiedades en el HIPS (Martin M. F. “Modern Styrenic Polymers and Styrenic Copolymers”). | 16 |
| Figura 1.7. Etapas del mecanismo de deformación y fractura en HIPS. | 21 |
| Figura 1.8. Micrografía de HIPS por TEM de una muestra bimodal [Okamoto <i>et al.</i> (1991)]. | 22 |
| Figura 1.9. Micrografía de HIPS por TEM de una muestra fracturada [Takashi <i>et al.</i> (2000)]. | 22 |
| Figura 1.10. Mecanismo de formación del CI. | 37 |

En el proceso de producción del HIPS, las diferentes recetas y condiciones de síntesis dan lugar a una variedad de tamaños de partículas y de morfologías, tales como “salame”, “core-shell”, etc., y a distintas estructuras moleculares de las especies presentes (PB residual, PS libre, y CI). Esto resulta en considerables variaciones de las propiedades de procesamiento (propiedades reológicas, índice de fluidez) y de uso final (resistencia al impacto, brillo, translucidez) [Katime *et al.* (1995), Dagi *et al.* (1995), Okamoto *et al.* (1991), Choi *et al.* (2000), Ramsteiner *et al.* (2002), Soto *et al.* (2004)].

La medición de la distribución de tamaños de partículas (DTP) y de la morfología en el HIPS fue considerada en varios trabajos [Maestrini *et al.* (1992), Hall (1982, 1988), Keskkula *et al.* (1978), Anzaldi *et al.* (1994), Bucknall (1978), Kramer (1982)]. Los

métodos más empleados fueron: 1) la separación de la fase dispersa mediante disolución selectiva de la matriz del PS seguida de la caracterización de las partículas por SEM; y 2) la caracterización del material mediante TEM o SEM. Los métodos de disolución tienen limitaciones e inconvenientes relacionados al efecto del solvente elegido y al grado de entrecruzamiento de las partículas que originan distorsiones tanto en el tamaño de las partículas como así también en su morfología.

CAPÍTULO 2**POLIMERIZACIÓN DISCONTINUA EN MASA DE ESTIRENO EN PRESENCIA
DE POLIBUTADIENO. EXPERIMENTOS Y CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA
MACROMOLECULAR****2.1. INTRODUCCIÓN****2.1.1. Motivación y Objetivos**

Los sistemas poliméricos heterogéneos son de gran importancia desde el punto de vista comercial debido a la posibilidad de obtener, mediante la combinación de dos o más materiales, propiedades superiores a las de cada componente por separado.

En el caso del HIPS, la polimerización del St tiene lugar en presencia de PB o de una goma de Bd (copolímero en bloques St-Bd, SBR, etc). En la primera etapa de la reacción el proceso es homogéneo. Luego, debido a la incompatibilidad entre el PS producido y el PB se produce la separación de fases. El reparto de las distintas especies dependerá de aspectos termodinámicos, del transporte de materia entre las fases y de la reacción química.

Desde el punto de vista termodinámico, la partición de las especies depende de la composición, de la estructura molecular de los componentes poliméricos y de la temperatura.

La transferencia de materia dependerá de la fluidodinámica del sistema y de los gradientes de potenciales químicos de las especies entre las fases. En general, es función de propiedades físicas, tales como: composición, temperatura y grado de agitación.

En el período heterogéneo, el St polimeriza en dos fases prácticamente incompatibles [Johnston (1978)]. La velocidad global de reacción en el sistema será igual a la suma de las velocidades en cada fase, las que a su vez dependen de la partición de las distintas especies presentes.

Los modelos cinéticos desarrollados hasta el presente consideraron al proceso homogéneo y han permitido predecir la evolución de la conversión, de las concentraciones globales de las especies y de las distribuciones de pesos moleculares de los componentes del HIPS, como así también de las diferentes topologías del CI [Estenoz y Meira (1993), Estenoz *et al.* (1996, a y b), Estenoz *et al.* (1998), Estenoz *et al.* (1999)]. A pesar de los buenos resultados encontrados, esta suposición de homogeneidad limita la posibilidad de predicción de varias características que afectan significativamente el comportamiento de este material como ser los volúmenes de fases y la distribución de tamaños y estructura interna de las partículas.

En este Capítulo, se presenta un modelo matemático que simula la polimerización batch de St en presencia de PB para la producción de HIPS mediante el proceso heterogéneo en masa. El modelo sigue la polimerización en dos fases; y calcula en cada fase las distintas variables de reacción y la estructura molecular de los tres componentes poliméricos: PS libre, PB residual y CI. Se presentan además, las reacciones de polimerización en masa del St en presencia de PB realizadas a dos temperaturas diferentes (90 y 120 °C) y en presencia de un iniciador químico. También se muestran los resultados

de la caracterización de las muestras tomadas a lo largo de las reacciones. Se describe además, un experimento realizado a fin de determinar la evolución de los volúmenes de fases. El objetivo del desarrollo de las tareas experimentales es convalidar el modelo matemático que se presenta en el Apéndice A y se describe en este Capítulo, y ajustar las expresiones de Arrhenius de las constantes cinéticas involucradas.

2.1.2. Obtención del HIPS

El proceso industrial para la obtención del HIPS involucra básicamente las siguientes etapas: disolución de la goma, prepolimerización, finalización, y devolatilización. En la etapa de disolución, la goma se disuelve en el monómero a relativamente baja temperatura (70 °C aproximadamente) con la finalidad de minimizar la polimerización térmica. Luego, la prepolimerización prosigue a temperaturas más elevadas como ser 90 ó 120 °C, bajo condiciones de muy buena agitación y hasta alcanzar una conversión de aproximadamente 30%. Durante esta etapa tienen lugar los procesos de separación y de inversión de fases. Entre la separación de fases y la inversión de fases la fase continua es la fase rica en PB, mientras que la dispersa es la fase rica en PS. Durante la inversión de fases (que ocurre entre un 10 y un 20% de conversión dependiendo de las condiciones iniciales de reacción), el sistema es co-continuo; y posteriormente la fase continua es la fase rica en PS. Luego de la inversión de fases la morfología de las partículas desarrolladas básicamente no cambia [Fisher y Hellmann (1995)].

El CI que se produce ya en la primera etapa de la polimerización, reduce la tensión interfacial, promueve la inversión de fases, y controla el tamaño de las partículas. El tiempo de vida medio del iniciador es tal que este reactivo generalmente se consume prácticamente durante la prepolimerización. Durante esta etapa las reacciones de injerto a

la goma ocurren principalmente por ataque de un iniciador radical primario sobre el H alílico de las unidades repetitivas del Bd. En la finalización, la temperatura aumenta hasta alcanzar aproximadamente 150 °C, y la agitación del sistema se interrumpe de modo de no dañar las partículas desarrolladas durante la prepolimerización. La conversión en esta etapa en general alcanza el 75%. Durante la finalización los radicales primarios son principalmente generados por iniciación térmica del monómero, y la viscosidad aumenta. En la etapa final de devolatilización, la temperatura se incrementa a 220 - 240 °C, y se aplica vacío para eliminar el solvente y el monómero residual. Se producen reacciones de entrecruzamiento debido a las altas temperaturas y a la baja concentración de monómero.

2.2. TRABAJO EXPERIMENTAL

2.2.1. Determinación de los Volúmenes de Fases

Se realizaron experimentos *ad-hoc* a través de los cuales se determinaron de manera indirecta los volúmenes de las dos fases presentes durante el proceso de obtención del HIPS y en etapas próximas al período de inversión de fases. El CI no se incluyó a fin de poder separar las fases. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente para evitar la polimerización térmica del St. Se prepararon mezclas de PS/St/PB. El monómero St empleado corresponde a un grado técnico, y fue provisto por Petrobras Energía S.A. (Planta Pto. San Martín, Argentina). Manteniendo la cantidad de PB constante (aproximadamente 6% en peso), se fueron variando las proporciones de PS y de St de manera de emular la evolución de la conversión a lo largo de la reacción. Las conversiones porcentuales emuladas fueron de 5, 10, 15, 20 y 25. Se trabajó a bajas conversiones debido a las elevadas viscosidades de las mezclas. Los pesos moleculares del PS utilizado fueron:

$\bar{M}_{n,PS} = 67,960$ y $\bar{M}_{w,PS} = 171,500$, correspondiente al grado HF 555 (Petrobras Energía S. A., Planta Zárate). La goma que se usó fue medium-*cis*-1,4 PB (Intene Enichem, Italy) de peso molecular: $\bar{M}_{n,PB} = 141,000$ y $\bar{M}_{w,PB} = 283,000$. Las mezclas fueron agitadas por 12 hs hasta alcanzar el equilibrio en un balón de vidrio a temperatura ambiente. De cada preparación se extrajo una alícuota (10 mL) y se la colocó en tubos de centrifuga. Luego, las muestras fueron centrifugadas a 6000 rpm por un período de 2 a 4 hs hasta que se notara una interfaz bien nítida. El St utilizado fue previamente destilado en vacío y posteriormente lavado con una solución de KOH.

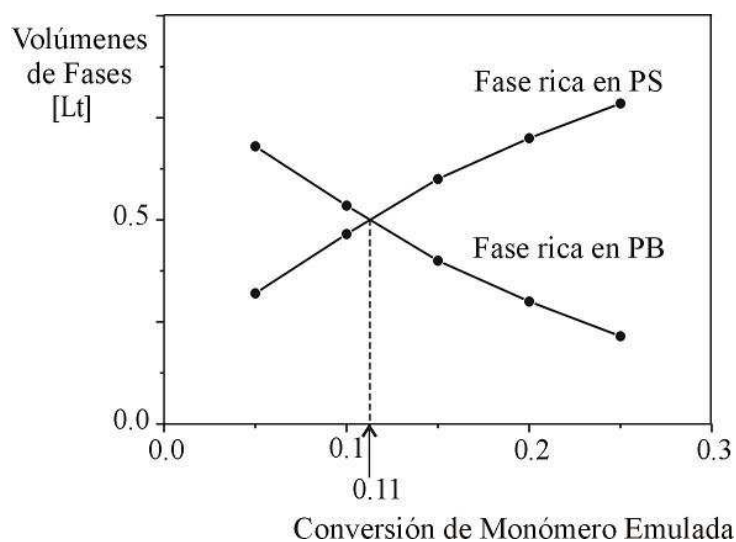


Figura 2.1. Determinación experimental de la condición de igualdad de volúmenes, a partir de mezclas de PB-St-PS que emulan 5 diferentes conversiones.

En la Fig. 2.1 se presentan las evoluciones de los volúmenes de fases en función de la conversión del St emulada. La condición de igualdad de volúmenes se produjo a una conversión de monómero de aproximadamente 11%, y corresponde aproximadamente al punto de inversión de fases [Fisher y Hellmann (1996)].

2.2.2. Síntesis

Experimentos 1 y 2. Reacciones en masa a 90 °C (1) y a 120 °C (2)

Los procesos de síntesis de HIPS se llevaron a cabo en masa a escala piloto. Se realizaron dos polimerizaciones batch de St en presencia de PB. El reactor empleado fue de acero inoxidable con 2 L de capacidad y se muestra en la Fig. 2.2. Consta de un sistema de agitación constituido por una hélice tipo turbina ubicada al final del eje y perpendicular al mismo y una camisa de calentamiento con aceite térmico provisto por un baño termostatzado (modelo Haake) con ajuste de temperatura y bomba de recirculación externa para enviar el aceite a la camisa del reactor. El enfriamiento se logró mediante un serpentín de acero inoxidable para enfriamiento por el que circula agua a temperatura promedio de 25 °C.

Se utilizó PB y St (tomados del mismo stock que los empleados en el experimento de las mezclas de PB/St/PS), en una relación de aproximadamente 5% en peso de PB respecto al monómero y tolueno (E. M. Science, Darmstadt, Germany). El solvente se agregó en un porcentaje de aproximadamente un 10% en volumen, para reducir los problemas de transferencia de calor generados por el aumento progresivo de la viscosidad. El monómero fue previamente destilado de manera de: a) eliminar las posibles impurezas presentes, como por ejemplo agua e inhibidores (catecoles y quinonas) que se utilizan en concentraciones de 0.00001-0.1% para evitar la polimerización del monómero; y/o b) pequeñas cantidades de PS producidas a partir del St, por el consumo de estos inhibidores. La eliminación del PS es necesaria porque originaría una conversión errónea por exceso. La destilación del monómero se llevó a cabo en un destilador rotavapor 150 Büchi de 1 L conectado a un sistema de vacío para prevenir la polimerización por iniciación térmica. El

vacío se obtuvo mediante una bomba marca Sindelvac, con motor de 0.5 HP y sello de aceite, capaz de producir una presión residual de 0.001 mm de Hg. Además, se utilizó una trampa de aire líquido para evitar la succión de los monómeros a la bomba. El calentamiento fue provisto por un baño de agua termostatzado con control de temperatura. La temperatura de destilación fue de aproximadamente 40 °C. El equipo se aisló de la luz para evitar así la polimerización por iniciación por radiación. El destilado se colectó en un balón y se almacenó bajo atmósfera inerte de nitrógeno (N_2) y a baja temperatura.

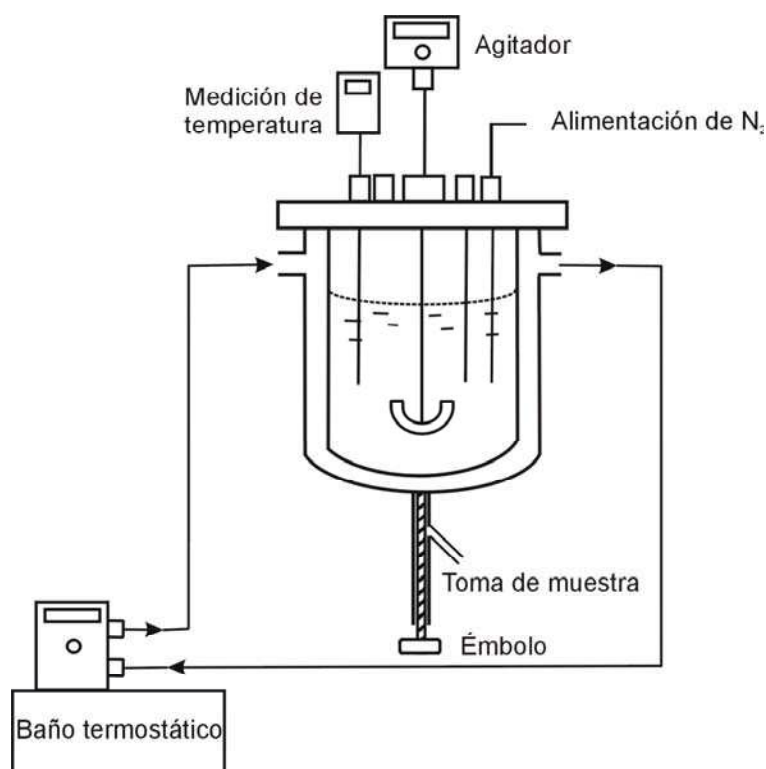


Figura 2.2. Esquema del reactor empleado.

El iniciador químico que se utilizó para ambas reacciones fue el peróxido de

benzoilo (BPO) (Riedel-de Haën, grado analítico, de pureza superior al 98%). El iniciador y los solventes se utilizaron sin purificación previa.

Las reacciones se realizaron de la manera que se describe a continuación. Primero se disolvió el PB en el St mediante agitación por 12 hs a temperatura ambiente dentro de un matraz aforado de 1 L de capacidad. Luego se le adicionó aproximadamente un 10% de solvente hasta alcanzar el volumen de 1 L. A la solución resultante se la introdujo en el reactor. Luego de agregarse los reactivos se purgó con nitrógeno hasta quedar una atmósfera inerte, para evitar la formación de peróxidos por la presencia de oxígeno, y se procedió a su calentamiento. Cuando la temperatura dentro del reactor alcanzó los 70 °C se incorporó el BPO a la solución. Las recetas de reacción empleadas para las dos polimerizaciones se muestran en la Tabla 2.1. Las concentraciones iniciales de monómero, de las unidades repetitivas de Bd, y del iniciador para ambas reacciones fueron: $[St]^0 = 7.46 \text{ mol/L}$, $[B^*]^0 = 0.86 \text{ mol/L}$, $[I_2]^0 = 0.0027 \text{ mol/L}$.

Tabla 2.1. Recetas y Condiciones Experimentales

| | Experimento 1 | Experimento 2 |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| St | 777.27 g; (85.695% p/p) | 776.58 g; (85.675% p/p) |
| Tolueno | 82.55 g; (9.10% p/p) | 82.64 g; (9.12% p/p) |
| Iniciador (BPO) | 0.5886 g; (0.065% p/p) | 0.5890 g; (0.065% p/p) |
| PB | 46.62 g; (5.14% p/p) | 46.62 g; (5.14% p/p) |
| Temperatura | 90 °C* | 120 °C* |
| Velocidad de Agitación | 125 rpm | 125 rpm |

* con un período inicial de calentamiento durante la prepolimerización a 1 °C/min, comenzando de 70 °C.

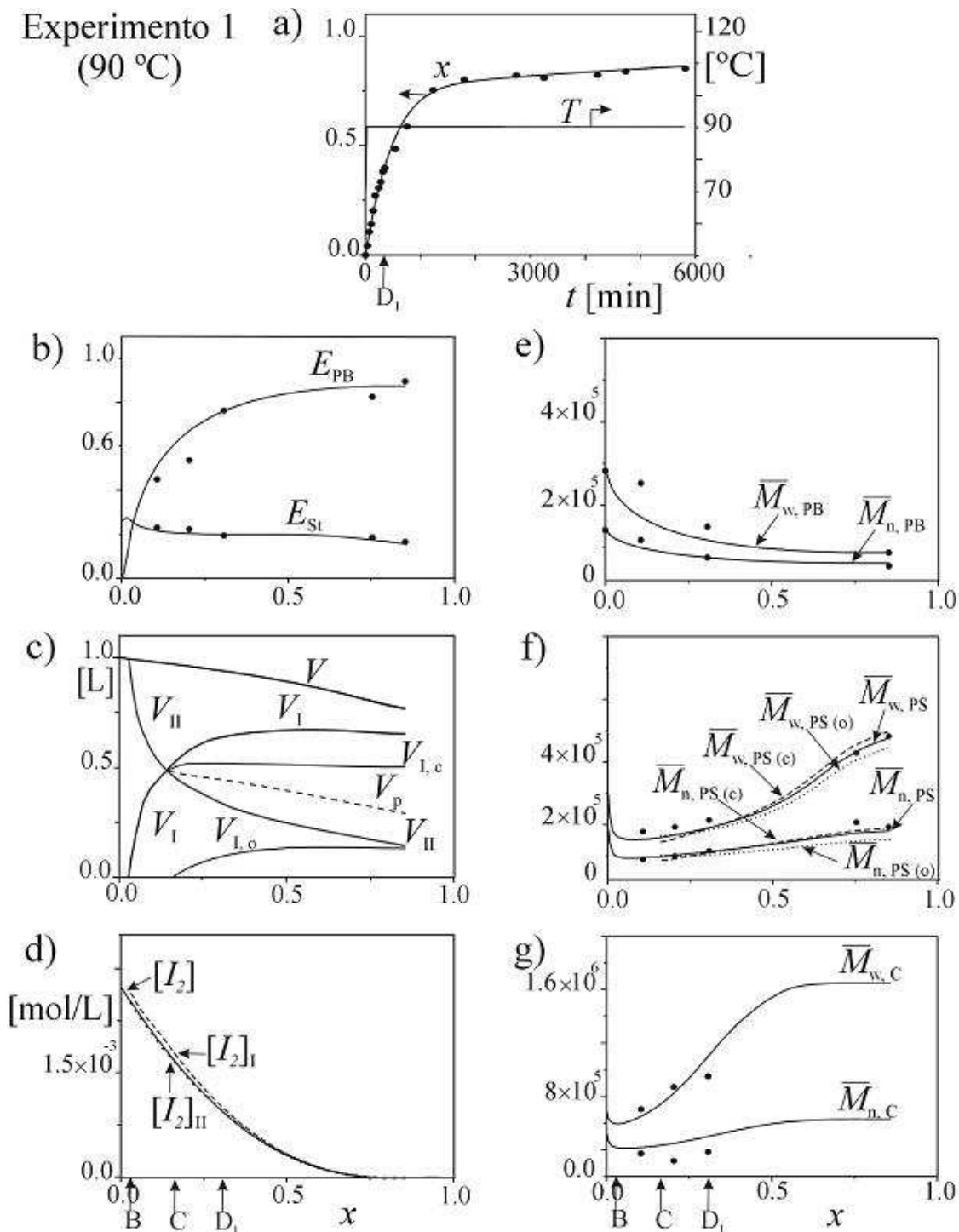


Figura 2.3. Experimento 1. Evoluciones de las variables medidas y predichas. B y C representan los puntos de separación e inversión de fases. D_1 representa el final de la prepolimerización. a) Temperatura y conversión. b) Eficiencias de injerto del St y PB. c) Volúmenes de fases. d) Concentración de iniciador. e) Pesos moleculares del PB residual. f) Pesos moleculares del PS libre global, en fase continua, y en la región de las oclusiones. g) Pesos moleculares del CI.

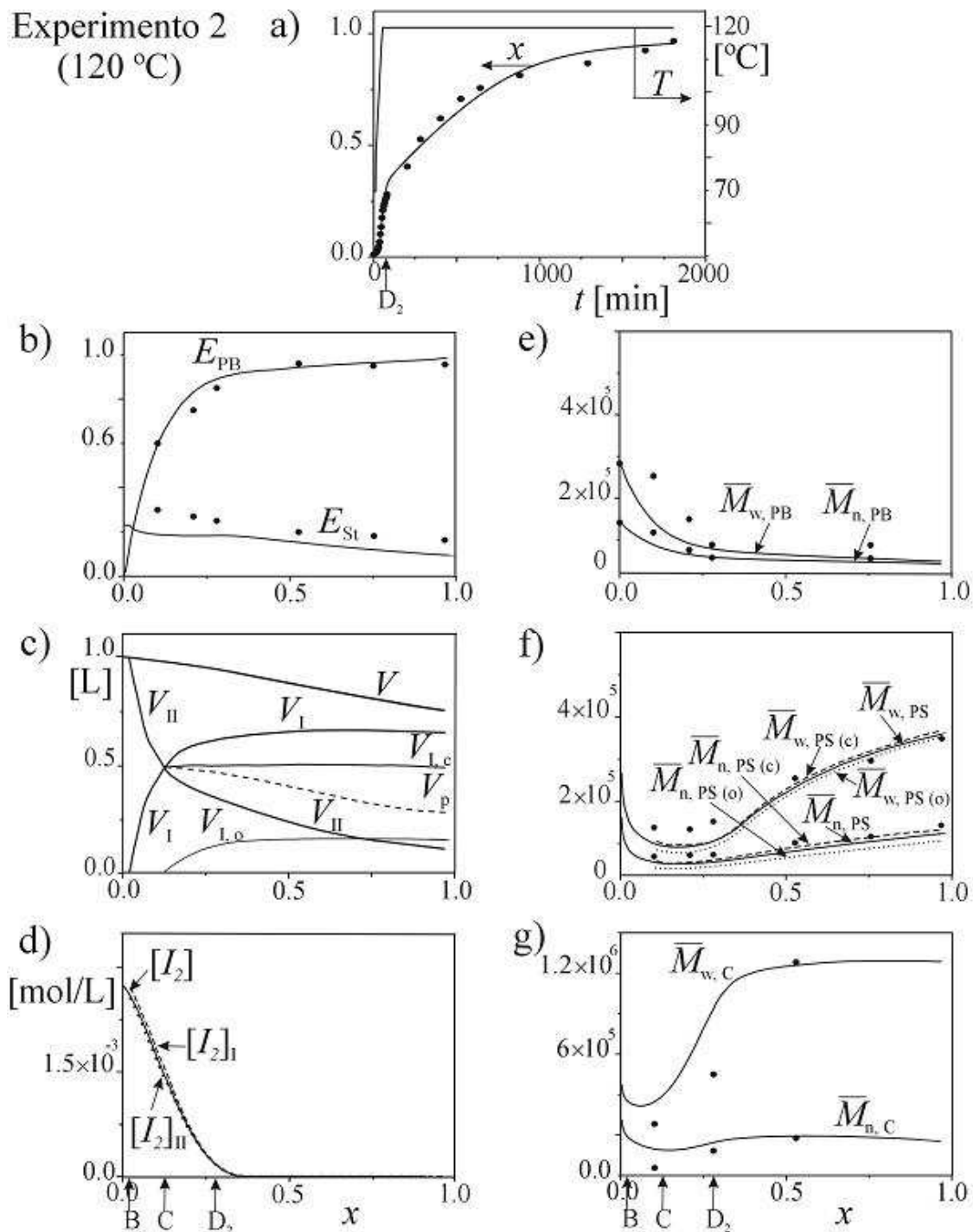


Figura 2.4. Experimento 2. Evoluciones de las variables medidas y predichas. B y C representan los puntos de separación e inversión de fases. D_2 representa el final de la prepolimerización. a) Temperatura y conversión. b) Eficiencias de injerto del St y PB. c) Volúmenes de fases. d) Concentración de iniciador. e) Pesos moleculares del PB residual. f) Pesos moleculares del PS libre global, en fase continua, y en la región de las oclusiones. g) Pesos moleculares del CI.

Durante la prepolimerización, la temperatura se incrementó de 70 °C a 90 °C para el caso del Experimento 1 y de 70 °C a 120 °C para el Experimento 2, ambos a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Los perfiles de temperatura aplicados se muestran en las Fig. 2.3a) y 2.4a). La velocidad de agitación en ambos experimentos fue de 125 rpm y se mantuvo constante durante toda la prepolimerización. Se tomaron muestras (20 mL aprox.) a intervalos de tiempo preestablecidos.

Como se aprecia en la Fig. 2.2, la toma de muestra se efectuó por la parte inferior del reactor a través de un émbolo que permite la salida de la mezcla reaccionante por el orificio indicado. A las muestras extraídas se las introdujo en un baño frío (mezcla de alcohol isopropílico + aire líquido) para disminuir la temperatura y “detener” así la reacción y se les agregaron gotas de una solución de hidroquinona (pureza 99%) en metanol (Dorwl, A.C.S., pureza 99.8%) al 5% en peso como inhibidor.

Una vez finalizada la prepolimerización (esto es, cuando la conversión alcanza el valor de 30% aproximadamente), se colocó el prepolímero en tubos de vidrio de 1 cm de diámetro interno. Los tubos fueron cerrados y colocados en un baño isotérmico que se encontraba a la misma temperatura de la prepolimerización para continuar con la etapa de finalización. A tiempos diferentes los tubos se extrajeron del baño y se colocaron en el baño frío. La etapa de finalización concluyó a las 97 hs para el Experimento 1 y a las 29 hs para el Experimento 2.

2.2.3. Técnicas de Separación y Determinaciones Gravimétricas

A continuación se describen las técnicas aplicadas para la caracterización de las muestras obtenidas en los Experimentos 1 y 2.

La conversión se determinó por gravimetría. Al polímero presente en las muestras extraídas, se lo precipitó en metanol. Luego se lo secó hasta peso constante en una estufa de vacío (Heraeus VT5042 EKP, máx. 400 °C) y a temperatura ambiente para evitar el entrecruzamiento del PB. Para el cálculo de la conversión se le restó la masa pesada de polímero seco, la masa de PB original.

La eficiencia de injerto del St, también se midió por gravimetría. A tales efectos, se extrajeron aproximadamente 0.3 g de las muestras de reacción secadas previamente, y se los colocaron en tubos de centrífuga con 10 mL de MEK (Sintorgan, pureza 99%). Se agitaron los tubos por 12 hs y luego se centrifugaron a 7000 rpm por 2 hs a 10 °C en una ultracentrífuga (Du Pont Instrument, Sorvall RC-5B Refrigerated Superspeed Centrifuge, Velocidad máx. 25000 rev/min, Rango de temperatura -20/+40 °C). Se extrajo la porción soluble y a la insoluble se le adicionó nuevamente 10 mL de MEK repitiéndose el procedimiento dos veces. Cada muestra se hizo por triplicado. Los tubos de centrífuga se secaron bajo vacío hasta peso constante obteniéndose la masa total de insolubles (G_{res}) constituida por copolímero + PB residual. Las soluciones que contienen el PS libre se juntaron y se les adicionó metanol para precipitar el polímero que también se secó hasta peso constante. La masa de PS injertado (G_{GS}) se determinó restando de la fracción de insolubles la masa de PB inicial (G_{PB}^0) es decir:

$$G_{\text{GS}} = G_{\text{res}} - G_{\text{PB}}^0 \quad (2.1)$$

Luego, la eficiencia de injerto del St resultó:

$$E_{\text{St}} = \frac{G_{\text{GS}}}{G_{\text{PS}} + G_{\text{GS}}} \quad (2.2)$$

donde G_{PS} es la masa del PS medida gravimétricamente.

En muchos casos la determinación de la eficiencia de injerto mediante esta técnica de extracción por solventes presenta errores por exceso debido a que no siempre es posible extraer todo el PS libre presente en las oclusiones. Además, se debe tener en cuenta que a bajas conversiones, las determinaciones de la eficiencia de injerto adolecen de un gran error relativo porque resultan de la diferencia de valores pequeños y similares de masas medidas.

La masa de PB, del copolímero y la eficiencia de injerto del PB (definida como la relación entre la masa de PB injertada y la masa de PB inicial) se determinaron a partir de una segunda extracción por solvente sobre la parte insoluble constituida por la fase gomosa. En este procedimiento a las muestras de insolubles que se encontraban en los tubos de centrifuga, se les agregó 10 mL de éter de petróleo (Fisher Scientific) con hidroquinona (0.035 g en 50 mL). Luego se agitó, se centrifugó de manera similar a la descrita con anterioridad y se repitió el procedimiento dos veces más.

La fracción soluble que contenía al PB se precipitó en metanol y se secó con vacío. El PB injertado se determinó restando el residual (fracción soluble) de la masa inicial de PB correspondiente a esa alícuota. Luego, la eficiencia de injerto se calculó según:

$$E_{PB} = \frac{G_{PB}^0 - G_{PB}}{G_{PB}^0} \quad (2.3)$$

donde G_{PB} es la masa de PB residual que queda después de la extracción con éter de petróleo.

Debido a la pequeña cantidad de masa de PB residual que fue extraída (solo unos pocos miligramos por muestra) se espera que se produzcan errores apreciables en las determinaciones.

Dado que los experimentos involucraron elevadas temperaturas y se condujeron hasta altas conversiones, en las muestras correspondientes a la etapa de finalización se determinó además, la presencia de gel, el cual se observa fundamentalmente para altas conversiones. A tales efectos, se tomó la muestra total de HIPS y se la disolvió en THF, luego se la filtró a través de una membrana de tamaño de poro de 2 μm . Las muestras que presentaron contenido de gel fueron descartadas.

Los resultados experimentales de las mediciones gravimétricas se presentan en las Figs. 2.3 y 2.4 mediante símbolos. La etapa de prepolimerización se detuvo a una conversión de 31% correspondiente a un tiempo de 245 min para el Experimento 1 (punto D₁ en Fig. 2.3); y a una conversión de 28% correspondiente a un tiempo de 80 min para el Experimento 2 (punto D₂ en Fig. 2.4).

Las conversiones y las eficiencias de injerto se presentan en las Figs. 2.3a)-b) y 2.4a)-b), respectivamente. A pesar del tiempo de reacción más corto en el Experimento 2, su mayor temperatura produjo una conversión final de 97% contra 85% del Experimento 1. La eficiencia de injerto del St disminuye con la conversión debido al consumo de iniciador. Este efecto es más importante en el Experimento 2 por la mayor temperatura empleada. Las eficiencias de injerto del PB indican que al final de la reacción el PB se transformó casi íntegramente en CI.

2.2.4. Determinación de los Pesos Moleculares

Los pesos moleculares se determinaron por CLE. Para ello se utilizó un cromatógrafo Waters 1515, compuesto por una bomba isocrática con un inyector manual Rheodyne, acoplado a un set de columnas de μ -StyragelTM (series HR1 a HR6 con límites de exclusión entre 10^2 y 10^7 g/mol) y a un viscosímetro (Viscotex Modelo 200) con sensores de índice de refracción (RD) y de viscosidad intrínseca (SV) junto con un software Unical v. 4.01 (ver Fig. 2.5). El solvente carrier utilizado fue THF con un caudal de 1.0 mL/min. La temperatura del sistema fue de 25 °C. El volumen de las muestras inyectadas fue 0.25 mL, con una concentración nominal de 1.0 mg/mL.

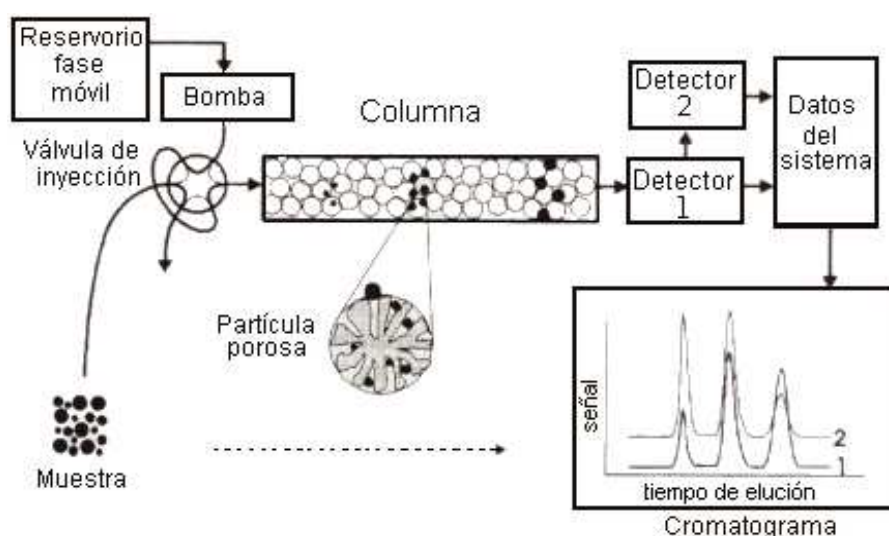


Figura 2.5. Esquema del equipo de CLE.

El concepto de calibración universal de Grubisic *et al.* (1967) fue generalizado para polímeros complejos por Hamielec y Ouano (1978). Una alternativa ampliamente utilizada es construir la curva de calibración universal con patrones comerciales angostos y lineales de PS. Para ello, se consideran las siguientes hipótesis simplificadoras: i) ensanchamiento instrumental y secundario despreciables y ii) igual distribución de microestructuras en los

patrones y en las muestras. La calibración universal, $\log([\eta]M) = f(V_e)$ donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, permite transformar los volúmenes de elución (V_e) en los pesos moleculares (M). En este caso, dicha calibración se realizó utilizando estándares de PS de pesos moleculares conocidos (Waters Associates). Las medidas son los cromatogramas de la viscosidad específica instantánea (η_{sp}) y de la masa instantánea (c). De la relación de estas señales, se obtiene la viscosidad intrínseca instantánea ($[\eta] = \eta_{sp} / c$). Con esta medida de viscosidad intrínseca y la ecuación de la calibración universal se obtienen los pesos moleculares medios del PS libre y del PB residual.

La “calibración universal” resultó ser:

$$\log\{[\eta]M\} = 18.82804 - 0.33507 V_e. \quad (2.4)$$

Para la determinación de la DPM en el CI se asume el caso ideal y composición química uniforme. Las ecuaciones para los detectores RD y SV se pueden escribir como [Meira *et al.* (2004)]:

$$n(V) = k_{RD}^* G(V_e) \quad (2.5)$$

$$\eta_{SV}(V) = k_{SV} [\eta](V_e) \quad (2.6)$$

donde k_{RD}^* es el producto de la ganancia del detector por el índice de refracción específico representativo del CI, η_{SV} y k_{SV} representan la señal y la ganancia del detector de viscosidad específica y $[\eta](V_e)$ es la variación de la viscosidad intrínseca del CI con el volumen de elución.

A partir de las mediciones y con la ec. (2.6) se calcula $[\eta](V_e)$. Con esta última y la

calibración universal [ec.(2.4)] se obtiene $M(V_e)$. Finalmente con esta relación y $G(V_e)$ hallada a través de la ec. (2.5) se obtiene la DPM del CI, expresada como $G(M)$ o $G(\log M)$.

En las experiencias realizadas, para conversiones mayores al 60%, los pesos moleculares medios del CI no pudieron ser determinados debido a la imposibilidad de disolver el copolímero obtenido de las extracciones.

La Tabla 2.2 muestra (en letra “negrita”) los resultados de los pesos moleculares medios y otras variables medidas para las dos muestras tomadas al final de la prepolimerización correspondientes a los Experimentos 1 y 2, y a conversiones similares.

Tabla 2.2. Resultados Experimentales y Teóricos al Final de la Prepolimerización para los Experimentos 1 y 2.

| | Exp. 1 (a 245 min) | | | Exp. 2 (a 80 min) | | |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------|---------------|-------------------|-----------------|---------------|
| | Medida | Modelo Heterog. | Modelo Homog. | Medida | Modelo Heterog. | Modelo Homog. |
| x | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.28 | 0.31 | 0.31 |
| E_{St} | 0.19 | 0.20 | 0.20 | 0.25 | 0.18 | 0.16 |
| E_{PB} | 0.76 | 0.76 | 0.74 | 0.85 | 0.91 | 0.88 |
| PB: $\bar{M}_{n,PB}$ [g/mol] | 75,000 | 75,500 | 80,000 | 55,000 | 56,000 | 57,000 |
| $\bar{M}_{w,PB} / \bar{M}_{n,PB}$ | 1.99 | 1.55 | 1.43 | 1.58 | 1.32 | 1.29 |
| PS: $\bar{M}_{n,PS}$ [g/mol] | 117,000 | 114,000 | 114,500 | 75,000 | 60,000 | 62,100 |
| $\bar{M}_{w,PS} / \bar{M}_{n,PS}$ | 1.84 | 1.67 | 1.51 | 2.07 | 2.00 | 1.92 |
| CI: $\bar{M}_{n,C}$ [g/mol] | 385,000 | 499,000 | 480,000 | 322,000 | 376,000 | 290,000 |
| $\bar{M}_{w,C} / \bar{M}_{n,C}$ | 2.47 | 2.20 | 1.94 | 2.17 | 2.98 | 2.21 |

En las Figs. 2.3e)-g) y 2.4e)-g) se representan los pesos moleculares medios del PB

residual, del PS libre y del CI a lo largo de las reacciones. Los pesos moleculares medios del PB residual decaen, debido a la mayor probabilidad de injerto de las cadenas largas respecto a las cadenas cortas. En el Experimento 2, los pesos moleculares del PS libre y los del CI son menores que en el Experimento 1, debido a las reacciones de transferencia al monómero y a la goma que ocurren en mayor medida a altas temperaturas. Los pesos moleculares medios del PS libre fueron medidos para conversiones mayores al 10%; y crecen constantemente, esto se debe al consumo del iniciador y al incremento del efecto gel. Además, para conversiones mayores a un 10%, los pesos moleculares del CI se incrementan debido al proceso de “injerto sobre injerto” que aumenta con el avance de la reacción.

2.2.5. Determinación de los Tamaños de Partícula Promedios

Se utilizaron las técnicas de DLS y SEM para determinar el tamaño medio de las partículas gomosas de las muestras sintetizadas.

Consideremos una breve descripción de la técnica de DLS. En esta técnica, una luz láser monocromática incide sobre una dispersión diluida de partículas y un fotómetro colocado a un ángulo fijo θ_r detecta la luz dispersada por las partículas. El movimiento browniano de las mismas las acerca o aleja del detector, e induce fluctuaciones temporales en la intensidad de la luz dispersada (Fig. 2.6). La medición viene dada por la función de autocorrelación de las fluctuaciones de la intensidad de luz dispersada. Dicha función de autocorrelación se indica mediante $G_{\theta_r}(\tau_j)$, donde τ_j es el tiempo de decaimiento discreto. Luego, a partir de esta función, se puede calcular independientemente la DTP y/o el diámetro promedio de DLS, \bar{D}_{DLS} [Pecora (1985); Chu (1991)]. Una desventaja que

presenta la medición por DLS respecto a las técnicas de SEM y TEM es que en microscopia se mide el diámetro de las partículas secas (diámetro real), mientras que en DLS se determina el diámetro hidrodinámico de las mismas ya que las partículas se ven hinchadas en menor o mayor medida dependiendo del solvente empleado. En los látex se sabe que produce estimaciones rápidas y confiables de los diámetros de partícula promedio, pero dan lugar a estimaciones bastante inexactas de la DTP [Kourti (1989); Lloset *et al.* (1996); Gugliotta *et al.* (2000)].

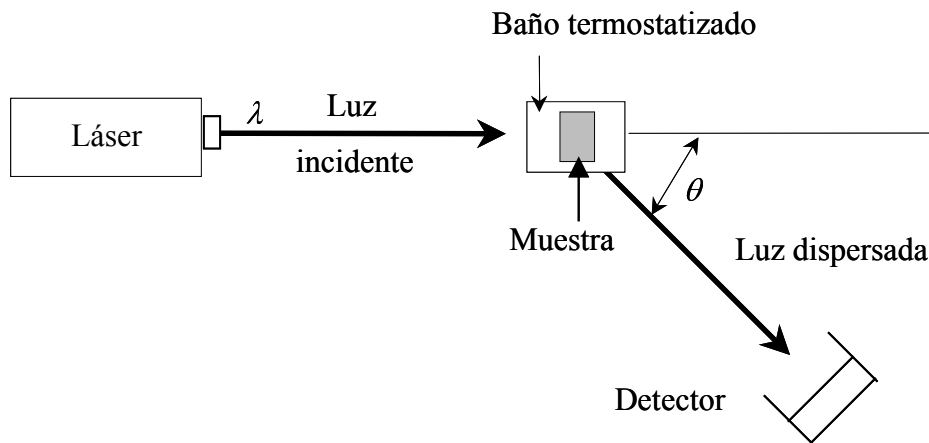


Figura 2.6. Esquema del equipo de dispersión de luz.

Respecto de la caracterización de la DTP, las microscopias TEM y SEM constituyen las principales técnicas de referencia para observar y caracterizar a este tipo de material. Sin embargo, estas técnicas muestran varias desventajas tales como las que se indican a continuación. a) Las mediciones son costosas y requieren de mucho tiempo. b) La preparación de la muestra es compleja, ya que las partículas deben ser aisladas de su medio de dispersión, en algunos casos se necesitan tratamientos especiales para evitar la distorsión de las partículas, y se puede requerir un recubrimiento con oro para evitar el daño por el haz de electrones. En el caso de TEM, la muestra a analizar debe tener un

grosor determinado por lo que en algunos casos se requiere de técnicas de ultramicrotomía o crío-ultramicrotomía. También es necesario diferenciar las partículas a analizar del resto de la matriz por lo que deben usarse previamente técnicas de contraste. En el caso del HIPS se utiliza tetróxido de osmio (OsO_4) como agente de teñido [técnica desarrollada por Kato (1967)]. c) La evaluación de la DTP puede involucrar el recuento de cientos de partículas. Entre estas dos técnicas microscópicas (SEM y TEM) la mayor diferencia es que por TEM se puede observar además del tamaño la estructura interna de las partículas.

2.2.5.1. Medición por SEM

El equipo de SEM empleado fue un JEOL-JSM 35C. Para la preparación de las muestras, una gota de suspensión diluida que contenía a las partículas gomosas presentes en el HIPS previamente sintetizado, se secó sobre un portamuestras de vidrio, y se usó un evaporador Veeco para cubrir a las partículas con un film delgado de oro.

Las suspensiones para ser analizadas por SEM se prepararon de las siguientes tres maneras:

Preparación 1:

En primer lugar se extrajo de la muestra total de HIPS de mayor conversión correspondiente al Experimento 1, la fase continua constituida por el PS libre, para lo cual se le adicionó 10 mL de MEK a la muestra total (la MEK disuelve al PS pero no a la goma) y se agitó durante 2 hs. Luego se centrifugó a 6000 rpm por 2 hs y se extrajo la fracción soluble, se repitió este procedimiento y luego las partículas fueron re-suspendidas en MEK. Finalmente la suspensión fue sometida a ultrasonido para obtener una mejor separación de las partículas. El solvente elegido fue MEK debido a que varios trabajos han demostrado

que produce un menor grado de hinchamiento de las partículas gomosas respecto a otros y además evita el aglomeramiento de las mismas [Halls *et al.* (1982), Anzaldi *et al.* (1994)].

La micrografía de la muestra se observa en la Fig. 2.7. Como puede apreciarse las partículas se encuentran “pegoteadas” por lo que no fue posible obtener un diámetro de partícula medio. Por este motivo se desarrollaron técnicas de tratamiento previas al análisis con la finalidad de dar mayor rigidez a las partículas por entrecruzamiento de la goma mediante temperatura o agregado de iniciador.

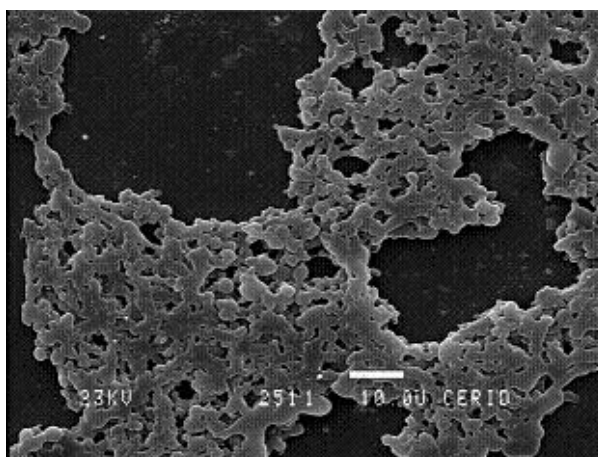


Figura 2.7. Micrografía de la muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 1.

Preparación 2:

Se efectuó un tratamiento térmico consistente en someter a la misma muestra que se utilizó en la preparación 1, a 280 °C en atmósfera de N₂ durante diferentes tiempos. Se procedió luego a la extracción de la fase gomosa por centrifugación y las partículas fueron re-suspendidas en MEK siguiendo el mismo procedimiento de la preparación 1. Las partículas se observan en la Fig. 2.8.

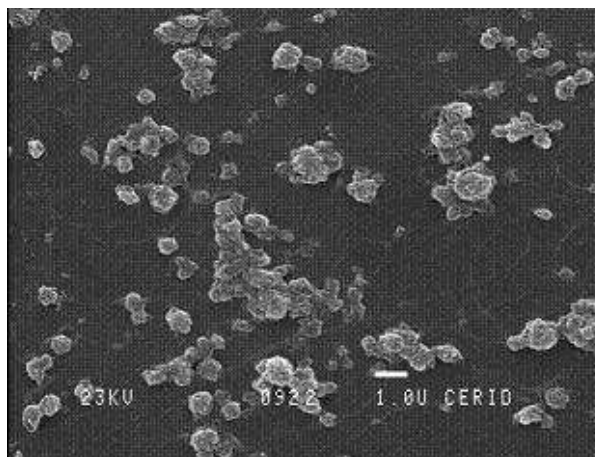


Figura 2.8. Micrografía de una muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 2.

Preparación 3:

En este caso se realizó un tratamiento químico en el cual la muestra se disolvió en una solución de TBPO en tolueno. La muestra fue la misma utilizada para la preparación 1 y 2. Se calentó a 90 °C durante 5 hs en un reactor de vidrio encamisado de 1 L de capacidad, con un baño termostático para regular la temperatura de reacción, un agitador de paletas de acero inoxidable, y entradas para el burbujeo continuo de nitrógeno, toma de muestras, y alimentación o carga. Luego se precipitó al polímero con metanol, se lo secó en estufa de vacío y se procedió de igual manera que para la preparación 1, extrayéndose la matriz de PS, y suspendiendo finalmente a las partículas en MEK. En la Fig. 2.9 se observa la micrografía obtenida de la muestra.

El microscopio se calibró con un látex estándar de PS de SPI Supplies, de diámetro nominal 1.1 μm . Como se observa en las Figs. 2.6 y 2.7, con los tratamientos anteriores se logró mayor separación entre las partículas, incluso en el caso de la preparación 3 mejor que con la preparación 2. Sin embargo, las partículas aún no pudieron ser completamente

aisladas, perdiendo así su identidad e imposibilitando su recuento y medición de sus diámetros. Se puede observar que las partículas presentan tamaños de diámetros menores a $1\ \mu\text{m}$.

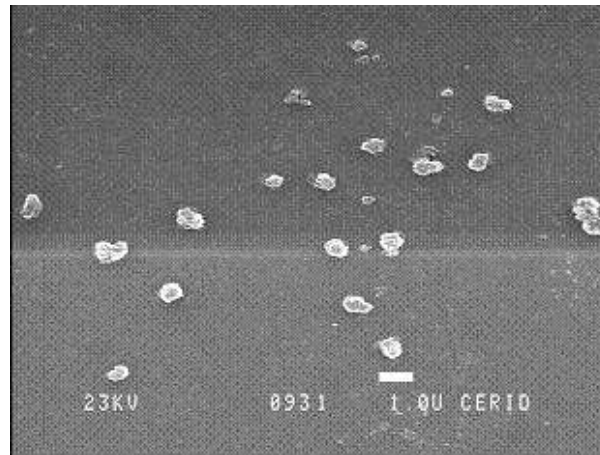


Figura 2.9. Micrografía de una muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 3.

2.2.5.2. Medición por DLS

Las mediciones de DLS se efectuaron en un fotómetro de dispersión de luz Brookhaven con un láser de He-Ne (632.8 nm) polarizado verticalmente, y un correlador digital (Modelo BI-2000 AT). Las mediciones se llevaron a cabo a $25\ ^\circ\text{C}$, y a un ángulo de detección de $90\ ^\circ$. Para evitar la dispersión múltiple, la concentración de las partículas se ajustó hasta obtener alrededor de 2×10^5 cuentas/segundo; y con tiempos de medición variables entre 100 y 200 segundos [Vega *et al.* (2003)].

Se prepararon suspensiones diluidas de las partículas gomosas en MEK y se observaron las muestras por DLS.

Se hicieron mediciones a diferentes tiempos luego de haber sido preparadas las muestras. La primera medición se realizó inmediatamente después de preparadas las suspensiones, y las otras mediciones se realizaron dejando las suspensiones en reposo, luego de 1 h, 2 hs y 24 hs. En la mayoría de los casos no hubo reproducibilidad en el valor obtenido del diámetro medio de las partículas, siendo su variación considerable por lo que no se pudo arribar a ninguna conclusión. Una de las causas podría ser que el medio es muy inestable produciendo el aglomerado de las partículas.

Se esperaría que los diámetros medios estimados a partir de estas mediciones sean mayores a los obtenidos por SEM, debido a que las partículas se encuentran hinchadas por el solvente.

2.3. MODELO MATEMÁTICO PARA EL PROCESO HETEROGÉNEO

Como se mencionó anteriormente, la polimerización de St en presencia de PB en masa es un proceso heterogéneo ya que a partir de muy bajas conversiones el sistema está constituido por dos fases: una rica en PS y otra gomosa. El CI producido *in situ* actúa como agente compatibilizante entre las dos fases. Al principio de la polimerización el proceso es homogéneo siendo la única fase existente rica en PB. A medida que avanza la reacción y debido a la incompatibilidad de ambos polímeros (PS y PB) ocurre la separación de fases, la fase rica en PS es la dispersa y la fase gomosa es la continua. Luego de la inversión de fases esto se invierte siendo la fase rica en PS la continua. Las partículas desarrolladas luego de la inversión de fases son en sí mismas heterogéneas presentando oclusiones de PS.

La reacción tiene lugar vía radicales libres y dependiendo de las condiciones

procede por descomposición térmica del monómero o por iniciación química.

2.3.1. Consideraciones Básicas

El HIPS está constituido por tres componentes: el PS libre, el CI y el PB residual. En la Fig. 2.10 se presentan algunos de los mecanismos que generan los diferentes tipos de moléculas de polímeros inactivos durante el proceso de obtención del HIPS. Por ejemplo, el homopolímero de PS puede producirse por reacción de terminación por combinación de dos homorradicales [Fig. 2.10a)]. Una reacción de entrecruzamiento puro puede producirse con dos radicales primarios de goma (PB o copolímero). Cuando estos radicales son radicales primarios de PB, se genera un PB entrecruzado [Fig. 2.10b)]. Un radical de copolímero puede ser desactivado por un radical de PS (terminación 1) o por otro radical de copolímero (terminación 2) [Fig. 2.10c) y d)]. En el primer caso, se produce una nueva rama de St injertada a través de uno de sus extremos sobre una cadena de Bd. En el segundo, la nueva rama de St se injerta entre dos cadenas de Bd correspondientes a distintas moléculas preexistentes. Otros mecanismos no mostrados en la Fig. 2.10 son los de transferencia (al monómero, al agente de transferencia, o a la goma) de homorradical de St o de radical de copolímero, para originar PS o CI respectivamente.

El modelo de polimerización se basa en el mecanismo cinético que se describe en la Tabla 2.3. Este mecanismo es una extensión del propuesto por Brydon *et al.* (1973), y tiene en cuenta las reacciones de iniciación térmica y química, de propagación, de transferencia a la goma, al monómero y al agente de transferencia, de terminación por combinación y el entrecruzamiento entre los radicales primarios del Bd. La nomenclatura que se utiliza es la misma que la descrita en el Cap. 1 excepto en que para la cinética detallada cada especie de CI o PB se ha distinguido de la siguiente manera:

$P(s,b)$: representa una molécula de copolímero con s unidades repetitivas de St y b unidades repetitivas de Bd; también representa al PB cuando $s = 0$.

$P_0(s,b)$: es un radical primario de goma, generado por un ataque a una unidad de Bd sin reaccionar del $P(s,b)$.

$P_n(s,b)$: indica a un radical con n unidades de St en su cadena activa, producido a partir de $P_0(s,b)$.

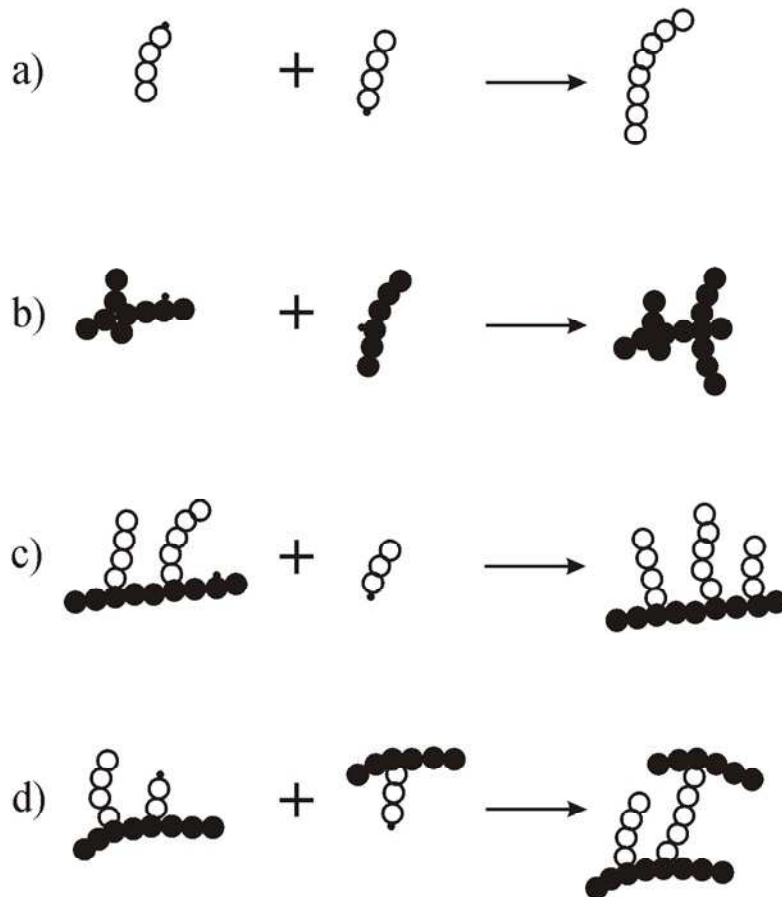


Figura 2.10. Posibles Mecanismos para la obtención de a) PS; b) PB entrecruzado; c) CI por terminación 1; d) CI por terminación 2 (●: unidad de Bd, ○: unidad de St, •: radical libre).

Tabla 2.3. Mecanismo Cinético

| Cinética Global ($n, m = 1, 2, 3, \dots$) | Cinética Detallada ($s, s_1, s_2 = 0, 1, 2, \dots$) ; ($b, b_1, n, m = 1, 2, 3, \dots$) |
|---|--|
| <i>Iniciación Química:</i> | |
| $I_2 \xrightarrow{k_d} 2I^\cdot$ | $I_2 \xrightarrow{k_d} 2I^\cdot$ |
| $I^\cdot + St \xrightarrow{k_{i1}} S_i^\cdot$ | $I^\cdot + St \xrightarrow{k_{i1}} S_i^\cdot$ |
| $I^\cdot + P \xrightarrow{k_{i2}} P_0^\cdot$ | $I^\cdot + P(s, b) \xrightarrow{k_{i2}} P_0^\cdot(s, b)$ |
| <i>Iniciación Térmica:</i> | |
| $3St \xrightarrow{k_{i0}} 2S_i^\cdot$ | $3St \xrightarrow{k_{i0}} 2S_i^\cdot$ |
| <i>Propagación:</i> | |
| $S_n^\cdot + St \xrightarrow{k_p} S_{n+1}^\cdot$ | $S_n^\cdot + St \xrightarrow{k_p} S_{n+1}^\cdot$ |
| $P_0^\cdot + St \xrightarrow{k_{p0}} P_1^\cdot$ | $P_0^\cdot(s, b) + St \xrightarrow{k_{p0}} P_1^\cdot(s, b)$ |
| $P_n^\cdot + St \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^\cdot$ | $P_n^\cdot(s, b) + St \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^\cdot(s, b)$ |
| <i>Transferencia al Monómero:</i> | |
| $S_n^\cdot + St \xrightarrow{k_{fm}} S_n + S_i^\cdot$ | $S_n^\cdot + St \xrightarrow{k_{fm}} S_n + S_i^\cdot$ |
| $P_n^\cdot + St \xrightarrow{k_{fm}} P + S_i^\cdot$ | $P_n^\cdot(s - n, b) + St \xrightarrow{k_{fm}} P(s, b) + S_i^\cdot$ |
| $P_0^\cdot + St \xrightarrow{k'_{fm}} P + S_i^\cdot$ | $P_0^\cdot(s, b) + St \xrightarrow{k'_{fm}} P(s, b) + S_i^\cdot$ |
| <i>Transferencia al PB o al Copolímero:</i> | |
| $S_n^\cdot + P \xrightarrow{k_{fg}} S_n + P_0^\cdot$ | $S_n^\cdot + P(s, b) \xrightarrow{k_{fg}} S_n + P_0^\cdot(s, b)$ |
| $P_n^\cdot + P \xrightarrow{k_{fg}} P + P_0^\cdot$ | $P_n^\cdot(s - n, b) + P(s_1, b_1) \xrightarrow{k_{fg}} P(s, b) + P_0^\cdot(s_1, b_1)$ |
| <i>Transferencia al Modificador (X):</i> | |
| $X + S_n^\cdot \xrightarrow{k_{fx}} S_i^\cdot + S_n$ | $X + S_n^\cdot \xrightarrow{k_{fx}} S_i^\cdot + S_n$ |
| $X + P_n^\cdot \xrightarrow{k_{fx}} S_i^\cdot + P$ | $X + P_n^\cdot(s - n, b) \xrightarrow{k_{fx}} S_i^\cdot + P(s, b)$ |
| $X + P_0^\cdot \xrightarrow{k'_{fx}} S_i^\cdot + P$ | $X + P_0^\cdot(s, b) \xrightarrow{k'_{fx}} S_i^\cdot + P(s, b)$ |
| <i>Terminación por Combinación:</i> | |
| $S_n^\cdot + S_m^\cdot \xrightarrow{k_{tc}} S_{n+m}$ | $S_n^\cdot + S_m^\cdot \xrightarrow{k_{tc}} S_{n+m}$ |
| $P_n^\cdot + S_n^\cdot \xrightarrow{k_{tc}} P$ | $P_{m-n}(s - m, b) + S_n^\cdot \xrightarrow{k_{tc}} P(s, b)$ |
| $P_m^\cdot + P_n^\cdot \xrightarrow{k_{tc}} P$ | $P_{m-n}(s - s_1 - m, b - b_1) + P_n^\cdot(s_1, b_1) \xrightarrow{k_{tc}} P(s, b)$ |
| $P_0^\cdot + P_n^\cdot \xrightarrow{k''_{tc}} P$ | $P_0^\cdot(s - s_1 - n, b - b_1) + P_n^\cdot(s_1, b_1) \xrightarrow{k''_{tc}} P(s, b)$ |
| $P_0^\cdot + S_n^\cdot \xrightarrow{k''_{tc}} P$ | $P_0^\cdot(s - n, b) + S_n^\cdot \xrightarrow{k''_{tc}} P(s, b)$ |
| $P_0^\cdot + P_0^\cdot \xrightarrow{k'_{tc}} P$ | $P_0^\cdot(s - s_1, b - b_1) + P_0^\cdot(s_1, b_1) \xrightarrow{k'_{tc}} P(s, b)$ |

En el mecanismo propuesto se ha despreciado: a) la propagación de los radicales libres con los dobles enlaces de las unidades Bd para producir puntos de ramificación tetrafuncionales; b) la terminación intramolecular y terminación por desproporción; c) los mecanismos de oxidación y degradación del polímero debido a las altas temperaturas; y d) la transferencia intramolecular de los radicales libres [Estenoz *et al.* (1999)].

Se adoptan además, las siguientes simplificaciones: a) la reactividad de los radicales S_i coincide con los genéricos S_n ; b) la reacción por propagación, transferencia de cadena, y terminación por combinación no son afectadas por la longitud de cadena; y c) todas las unidades Bd exhiben la misma reactividad promedio.

2.3.2. La Polimerización en Dos Fases

Excepto por el período homogéneo inicial que finaliza en el punto de separación de fases, el modelo calcula los volúmenes y la estructura molecular en 2 fases. A efectos de modelar el proceso de polimerización en dos fases, se han considerado las siguientes hipótesis:

- a) En cada fase, la mezcla de reacción es perfectamente agitada.
- b) El monómero St, las cadenas de St, y las cadenas de Bd se particionan entre las fases de acuerdo al diagrama ternario de la Fig. 2.11 [tomado de la literatura, Kruse (1974)].
- c) El equilibrio de la Fig. 2.11 no se ve afectado por la temperatura, los pesos moleculares del PS y del PB, o la presencia del CI y de solvente [Ludwico y Rosen (1976), White y Patel (1975), Kruse (1974)].

-
- d) El iniciador se distribuye entre las fases de acuerdo a un coeficiente de partición definido como la relación entre las concentraciones molares en la fase rica en PS y en la fase gomosa. Dicho coeficiente varía con la conversión según una función obtenida a partir de datos de la literatura [Ludwico y Rosen (1975)], y no es afectado por la temperatura ni por las masas molares.
- e) La inversión de fases se produce cuando se igualan los volúmenes de ambas fases [Fisher y Hellmann (1996)].
- f) Durante la inversión de fases, pequeñas gotas de solución de PS en St quedan atrapadas en las partículas, desarrollándose así la morfología “salame”. Luego de la inversión de fases, y debido al aumento en la viscosidad de la mezcla reaccionante (y por lo tanto la limitada movilidad de las grandes moléculas de los polímeros), la transferencia de masa de los polímeros entre las fases se detiene. Así, todo el PS libre producido en la fase gomosa se acumula en las partículas y pasa a formar parte de las oclusiones, mientras que el PS generado en la fase rica en PS se acumula en dicha fase.
- g) Para el cálculo se supone aditividad de volúmenes. Los volúmenes de fases se obtienen por simple adición de los volúmenes de las especies químicas, y el volumen total por adición de los volúmenes de las fases.
- h) El “efecto gel” es función de la fracción volumétrica de polímero en cada fase [Friis y Hamielec (1976)].
- i) La polimerización térmica que puede tener lugar durante el período inicial de disolución es despreciable.

El modelo matemático se presenta en el Apéndice A. Además de las recetas y las condiciones de reacción el modelo requiere como entrada la distribución de pesos moleculares del PB inicial. Dado que las reacciones presentadas en este Capítulo se realizaron en ausencia de modificador, para las simulaciones $[X] = 0$. Poco después del punto de separación de fases la incompatibilidad observada en el diagrama de la Fig. 2.11 determina que todas las cadenas de PS producidas, tanto las libres como las injertadas permanecen en la fase rica en PS (indicada por el subíndice I), mientras que todas las cadenas de PB (libres como injertadas) permanecen en la fase rica en PB (subíndice II). En cada fase se calcula: i) los volúmenes; ii) las concentraciones de reactivos y productos; y iii) las distribuciones de pesos moleculares y los pesos moleculares medios del PS libre, del PB residual, y del CI.

Durante el período homogéneo inicial, sólo existe una fase rica en PB (II), y las ecuaciones del modelo que representan a esta etapa son las siguientes: (A.1)-(A.17), (A.32)-(A.39), (A.44), (A.50), (A.52) y (A.59). Entre el punto de separación y el punto de inversión de fases, se deben resolver las ecuaciones (A.1)-(A.28), (A.32)-(A.39), (A.44), (A.45), (A.50), (A.52) y (A.59). Luego de la inversión de fases las ecuaciones son las siguientes: (A.1)-(A.19), (A.22)-(A.39), (A.46)-(A.47), (A.50), (A.52) y (A.59). Las ecuaciones diferenciales (A.1)-(A.6) se resuelven aplicando técnicas numéricas estándares apropiadas para ecuaciones diferenciales denominadas “stiff”. Para el cálculo de las ecuaciones diferenciales (A.44), (A.45), (A.46), (A.47), (A.50) y (A.59) se emplean métodos de diferencia finita. Dichas ecuaciones permiten predecir las distribuciones para el PS libre (total y en cada región rica en PS), el PB residual, y el CI. El programa se escribió en lenguaje FORTRAN 95 para una PC Pentium III.

En la Tabla 2.4 se presentan los parámetros adoptados en el modelo. La eficiencia

del iniciador (f), y las expresiones de Arrhenius para las constantes k_{i0} , k_{i1} , k_{i2} , k_{i3} , k_d , k_p , k'_{tc} , k''_{tc} se tomaron directamente de la literatura. Las constantes de transferencia se ajustaron dentro de los rangos publicados en la literatura, del siguiente modo: a) la constante de transferencia al monómero (k_{fm}) se ajustó con los valores experimentales de los pesos moleculares medios del PS libre; y b) la constante de transferencia a la goma (k_{fg}) se ajustó con los valores experimentales de la eficiencia de injerto del St.

Para la variación del coeficiente de partición del iniciador (K_{I_2}) con la conversión se empleó una relación lineal basada en datos publicados por Ludwico *et al.* (1975). La función se muestra en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Parámetros del Modelo

| | | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|---|--|
| f | | 0.5 | González <i>et al.</i> (1996) |
| k_d | $[s^{-1}]$ | $9.1 \times 10^{13} e^{-29508/RT}$ | González <i>et al.</i> (1996) |
| $k_{tc} = k'_{tc} = k''_{tc}$ | $\left[\frac{L}{mol\ s}\right]$ | $1.7 \times 10^9 e^{-(1667.3/RT) - 2(C_1\psi_i + C_2\psi_i^2 + C_3\psi_i^3)}$ (*) | Friis y Hamielec (1976) |
| $k_p = k_{i1} = k_{i3}$ (**) | $\left[\frac{L}{mol\ s}\right]$ | $1.0 \times 10^7 e^{-7067/RT}$ | Villalobos <i>et al.</i> (1991) |
| k_{i0} | $\left[\frac{L^2}{mol^2\ s}\right]$ | $1.1 \times 10^5 e^{-27340/RT}$ | Peng (1990); Yoon y Choi (1995) |
| $k_{fm} = k'_{fm}$ | $\left[\frac{L}{mol\ s}\right]$ | $4.414 \times 10^{14} e^{-13532/T}$ | Ajustada en esta Tesis |
| k_{i2} | $\left[\frac{L}{mol\ s}\right]$ | $2.0 \times 10^6 e^{-7067/RT}$ | Estenoz <i>et al.</i> (1996a) |
| k_{fg} | $\left[\frac{L}{mol\ s}\right]$ | $1.0487 \times 10^{11} e^{-9424.2/T}$ | Ajustada en esta Tesis |
| $K_{I_2}^{-1}$ | — | $0.948 + 2.76 \times 10^{-3} x$ | Ajustada a partir de datos de Ludwico <i>et al.</i> (1975) |

(*) $C_1 = 2.57 - 0.00505 T$; $C_2 = 9.56 - 0.0176 T$; $C_3 = -3.03 + 0.00785 T$; ψ_i = fracción volumétrica de polímero en fase i .

(**) Igualdad sugerida por Chern y Poehlein (1987).

El coeficiente de partición del monómero definido como la relación entre las

fracciones másicas del St en la fase rica en PS y en la fase gomosa [ec. (A.19)], se estimó a partir del diagrama de la Fig. 2.11, a cada instante de tiempo durante toda la reacción. Para el período entre el punto de separación de fases y la condición de incompatibilidad total entre las cadenas de polímeros PS y PB, los coeficientes de partición de los homopolímeros [definidos en las ecuaciones (A.20) y (A.21) como la relación entre las fracciones másicas en la fase rica en PS y en la fase gomosa], se estimaron a partir del diagrama de la Fig. 2.11.

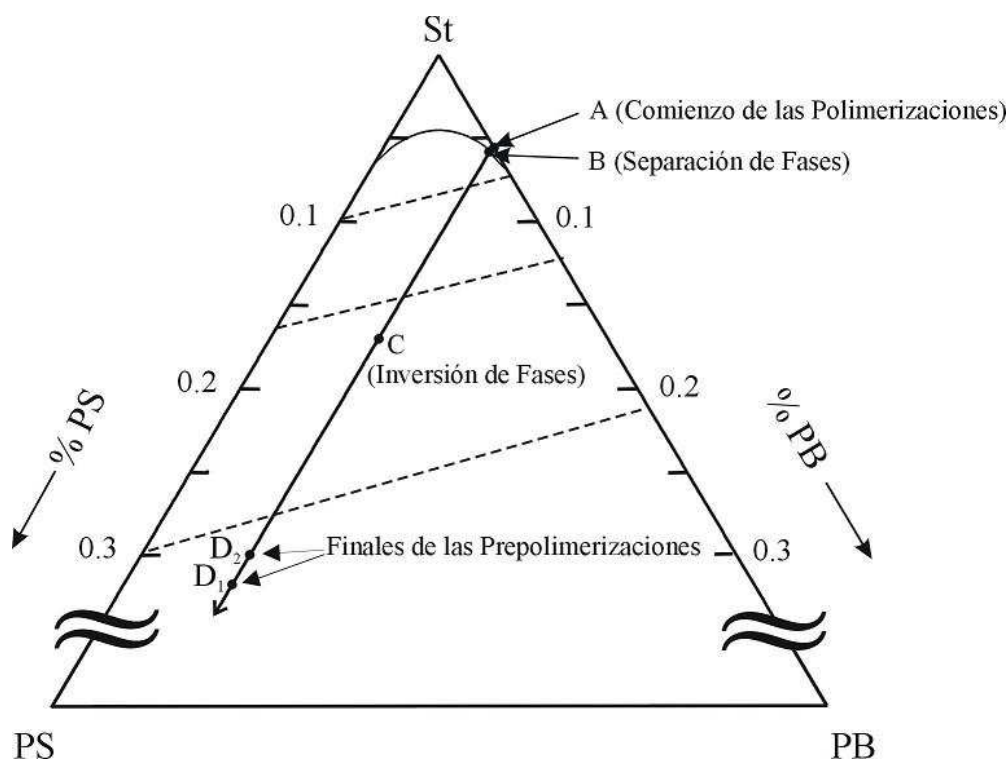


Figura 2.11. Diagrama de fases para el sistema St-PB-PS [adoptado de Kruse (1974)]. Se muestra el camino de reacción para los Experimentos 1 y 2.

2.3.3. Resultados de la Simulación

Se simulan los Experimentos 1 y 2 descritos con anterioridad, cuyas recetas de reacción se presentaron en la Tabla 2.1. El vector de reacción simulado se representa en la

Fig. 2.11 por una línea continua paralela al eje PS-St. La curva sólida representa la línea binodal por arriba de la cual el sistema es homogéneo, mientras que las líneas de punto representan las denominadas “tie-lines”. El punto A representa el comienzo de la polimerización. La separación de fases, punto B, ocurre a una conversión de aproximadamente 2%. La inversión de fases (punto C) se calculó teniendo en cuenta la condición de igualdad de volúmenes. De acuerdo con el modelo, esta condición para ambas reacciones se verifica a una conversión de $x \cong 13\%$. Los puntos D₁ y D₂ representan el final de la etapa de prepolimerización para los Experimentos 1 y 2 respectivamente.

Las principales predicciones del modelo al final de la prepolimerización se presentan en la Tabla 2.2. Las evoluciones teóricas de las variables para los Experimentos 1 y 2 se muestran en las Figs. 2.3 y 2.4, respectivamente. En dichas tabla y figuras los resultados teóricos se comparan con las mediciones, y en general se observa una razonable concordancia con los datos experimentales.

En las Figs. 2.3a)-b) y 2.4a)-b) se muestran las evoluciones de las conversiones y de las eficiencias de injerto de St y de PB.

En las Figs. 2.3c) y 2.4c) se representan las predicciones para los volúmenes de fases. El volumen total (V) cae suavemente a lo largo de la reacción debido a la contracción volumétrica del sistema. De acuerdo al modelo, la condición de igualdad de volúmenes ocurre a aproximadamente un 13% de conversión en ambos experimentos; y este valor es próximo al valor de su estimación indirecta realizada a temperatura ambiente, que se presenta en la Fig. 2.1 (11%). Sin embargo, esta verificación no es evidencia suficiente de la inversión de fases, requiriéndose medidas adicionales como por ejemplo de viscosidad [Soto *et al.* (2002)]. Luego de la separación de fases, el volumen de la fase rica

en PB disminuye mientras que la fase rica en PS aumenta como consecuencia de la migración de las cadenas de PS desde la fase rica en PB a la fase rica en PS. Sin embargo, el volumen de partícula (V_p) aumenta debido a la contribución del volumen de las oclusiones. Al final de las reacciones, el volumen de las oclusiones es de aproximadamente 50% del volumen de partícula para el Experimento 1 y aproximadamente 40% para el Experimento 2.

Las evoluciones de las concentraciones de iniciador predichas se muestran en las Figs. 2.3d) y 2.4d). Luego de la separación de fases, el iniciador se particiona entre las dos fases. Para el Experimento 1 el iniciador se consume casi totalmente cuando la conversión es de 68% y para el Experimento 2 cuando es de 32%, debido a las diferentes temperaturas empleadas.

En las Figs. 2.3e) y 2.4e) puede observarse que $\bar{M}_{w,PB}$ cae más rápidamente que $\bar{M}_{n,PB}$, debido a la mayor probabilidad de las cadenas largas de PB de ser injertadas. Las predicciones para los pesos moleculares del PS libre que se observan en las Figs. 2.3f) y 2.4f) muestran una caída inicial, la cual no se puede apreciar en las mediciones que fueron tomadas a conversiones mayores al 10%. La razón de los altos pesos iniciales del PS libre se debe a las menores temperaturas de reacción durante la rampa de calentamiento en la etapa de prepolimerización. Así, a bajas temperaturas, la probabilidad de terminación por combinación es mayor que la probabilidad de terminación por transferencia de cadena. Entre la separación de fases y la inversión de fases, el PS libre es producido en ambas fases, pero sólo se acumula en la fase rica en PS. Si bien no se muestran en las Figs. 2.3f) y 2.4f), los pesos moleculares producidos en la fase rica en PB entre la separación de fases y la inversión de fases son mayores que los producidos en la fase rica en PS, debido al mayor

efecto gel y además, a la mayor afinidad que presenta el iniciador por la fase rica en PS. Luego de la inversión de fases, el PS libre se acumula en dos regiones: la fase continua, [que se indica con el subíndice (c)], y las oclusioniones en las partículas [que se indica con el subíndice (o)]. De acuerdo con el modelo, los pesos moleculares del PS libre en a las oclusioniones de las partículas son menores que aquellos de la región continua; y este resultado es concordante con la observación hecha por Fisher y Hellmann (1996). En las mediciones hechas por CLE, sólo los pesos moleculares medios del PS libre total pudieron ser determinados, y sus correspondientes predicciones teóricas son representadas por $\bar{M}_{n,PS}$ y $\bar{M}_{w,PS}$ en las Figs. 2.3f) y 2.4f). Finalmente y de acuerdo con el modelo, los pesos moleculares del copolímero exhiben un mínimo. La caída inicial se debe a la mayor probabilidad de injerto de las cadenas grandes de PB que origina un mayor consumo de las mismas, mientras que el posterior aumento de los pesos moleculares se debe al proceso de injerto sobre injerto [Fig. 2.3g) y 2.4g)].

Finalmente se realizó una simulación del proceso mediante el modelo “homogéneo” a fin de comparar los resultados. Las predicciones del modelo homogéneo fueron hechas por el mismo modelo heterogéneo simplemente poniendo todos los coeficientes de partición (del iniciador, del monómero, de las cadenas de PS y de las cadenas de PB) iguales a 1 durante todo el proceso. En la Tabla 2.2 se presentan los resultados del modelo homogéneo para las variables globales del polímero al final de la etapa de prepolimerización en ambos experimentos. Como era de esperar, el modelo homogéneo predice polidispersidades más bajas para el PS libre. En el producto final estas diferencias se incrementan y por ejemplo en el Experimento 2, la polidispersidad es 2.70 para el modelo homogéneo y 2.91 para el heterogéneo.

2.4. CONCLUSIONES

Se ha presentado un modelo heterogéneo que calcula la estructura molecular detallada y los volúmenes de fases a lo largo de proceso batch en masa para la obtención de HIPS. A pesar que el modelo es incapaz de predecir los diámetros de las partículas y de las oclusiones, es un primer paso hacia tal objetivo. En general, se observa una buena concordancia entre las predicciones teóricas y las mediciones y sólo pequeños ajustes fueron necesarios en algunos parámetros del modelo. Algunas predicciones teóricas no pudieron ser experimentalmente verificadas, pero ellas están (al menos cualitativamente) en concordancia con publicaciones previas [Estenoz *et al.* (1993; 1996; 1998; 1999)]. Un ejemplo de esto son los bajos pesos moleculares del PS ocluido con respecto a los pesos moleculares del PS de la región continua de la fase rica en PS. Esto determina que la polidispersidad del PS libre global sea mayor que la de la polimerización equivalente homogénea. [Estenoz *et al.* (1996, 1998)].

Se asumió que la inversión de fases ocurre cuando se igualan los volúmenes de fases. La determinación exacta de la inversión de fases es tanto experimental como teóricamente compleja. Sin embargo, una buena predicción de la inversión de fases parece crucial para una adecuada estimación de la morfología de las partículas. Otra hipótesis importante que asume el modelo es que el volumen de las oclusiones en el punto de inversión de fases es igual a cero. Esto podría ser relajado como por ejemplo adoptando un volumen de oclusiones inicial conformado por las ramas de PS pertenecientes a moléculas de copolímero que contienen una sola rama [Fisher y Hellmann (1996)].

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 2 POLIMERIZACIÓN EN MASA DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE POLIBUTADIENO. EXPERIMENTOS Y CÁLCULO DE LA ESTRUCTURA MACROMOLECULAR..... | 44 |
| 2.1. INTRODUCCIÓN..... | 44 |
| 2.1.1. Motivación y Objetivos | 44 |
| 2.1.2. Obtención del HIPS | 46 |
| 2.2. TRABAJO EXPERIMENTAL..... | 47 |
| 2.2.1. Determinación de los Volúmenes de Fases | 47 |
| 2.2.2. Síntesis..... | 49 |
| 2.2.3. Técnicas de Separación y Determinaciones Gravimétricas..... | 54 |
| 2.2.4. Determinación de los Pesos Moleculares | 58 |
| 2.2.5. Determinación de los Tamaños de Partículas Promedios..... | 61 |
| 2.2.5.1. Medición por SEM | 63 |
| 2.2.5.2. Medición por DLS | 66 |
| 2.3. MODELO MATEMÁTICO PARA EL PROCESO HETEROGÉNEO | 67 |
| 2.3.1. Consideraciones Básicas | 68 |
| 2.3.2. La Polimerización en Dos Fases..... | 71 |
| 2.3.3. Resultados de la Simulación y Discusión..... | 75 |
| 2.4. CONCLUSIONES..... | 79 |

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1. Recetas y Condiciones Experimentales | 51 |
| Tabla 2.2. Resultados Experimentales y teóricos al Final de la Prepolimerización para los Experimentos 1 y 2 | 60 |
| Tabla 2.3. Mecanismo Cinético | 70 |
| Tabla 2.4. Parámetros del Modelo | 74 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Determinación experimental de la condición de igualdad de volúmenes, a partir de mezclas de PB-St-PS que emulan 5 diferentes conversiones..... | 48 |
| Figura 2.2. Esquema del reactor empleado. | 50 |
| Figura 2.3. Experimento 1: variables medidas y predichas. B y C representan los puntos de separación e inversión de fases. D ₁ representa el final de la prepolimerización. a) Evolución de la temperatura y de la conversión. b) Eficiencias de injerto del St y PB. c) Evolución de los volúmenes de fases. d) Evolución predicha de la concentración de iniciador. e) Pesos moleculares del PB residual. f) Pesos moleculares del PS libre, global en fase continua, y en la región de las oclusiones. g) Pesos moleculares del CI..... | 52 |
| Figura 2.4. Experimento 2: variables medidas y predichas. B y C representan los puntos de separación e inversión de fases. D ₂ representa el final de la prepolimerización. a) Evolución de la temperatura y de la conversión. b) Eficiencias de injerto del St y PB. c) Evolución de los volúmenes de fases. d) Evolución predicha de la concentración de iniciador. e) Pesos moleculares del PB residual. f) Pesos moleculares del PS libre, global en fase continua, y en la región de las oclusiones. g) Pesos moleculares del CI..... | 53 |
| Figura 2.5. Esquema del equipo viscosimétrico..... | 58 |
| Figura 2.6. Esquema del equipo de dispersión de luz. | 62 |
| Figura 2.7. Micrografía de la muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 1. | 64 |
| Figura 2.8. Micrografía de una muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 2. | 65 |
| Figura 2.9. Micrografía de una muestra de HIPS ($x = 85\%$, Experimento 1) con la preparación 3. | 66 |
| Figura 2.10. Posibles Mecanismos para la obtención de a) PS; b) PB entrecruzado; c) CI por terminación 1; d) CI por terminación 2 (●: unidad de Bd, ○: unidad de St, •: radical libre). | 69 |
| Figura 2.11. Diagrama de fases para el sistema St-PB-PS [adoptado de Kruse (1974)]. Se muestra el camino de reacción para los Experimentos 1 y 2..... | 75 |

CAPÍTULO 3**ESTRUCTURA MOLECULAR SEGÚN UN PROCESO EN MASA Y UN PROCESO EN SOLUCIÓN EQUIVALENTE. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INJERTO POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE EXCLUSIÓN****3.1. INTRODUCCIÓN****3.1.1. Motivación y Objetivos**

La determinación de la estructura molecular del PS libre, PB residual, y CI de St-Bd contenidos en el HIPS resulta de gran interés por su efecto sobre las propiedades mecánicas del producto final. Otra característica relevante y que constituye una prueba común efectuada al polímero es la eficiencia de injerto del St que se definió con anterioridad.

En este Capítulo se estudian los siguientes aspectos del proceso relacionados con las características finales del HIPS:

- I) El efecto de la homogeneidad/heterogeneidad del sistema sobre la estructura molecular desarrollada en la etapa de la prepolimerización. A tales efectos se lleva a cabo una polimerización isotérmica en masa (heterogénea) y se compara teórica y experimentalmente con otra equivalente en solución (homogénea), tomada de la literatura [Estenoz *et al.* (1999)].

- II) La estimación en forma teórico-experimental de la eficiencia de injerto del St en el HIPS combinando las predicciones teóricas de un modelo matemático con mediciones cromatográficas del polímero total.

Respecto al punto I) se realizó una polimerización en masa (heterogénea) isotérmica a 70 °C en condiciones equivalentes a otra en solución presentada en la literatura [Estenoz *et al.* (1999)] y se procedió a la caracterización de las muestras tomadas a lo largo de la reacción. Se midió la conversión, la eficiencia de injerto del St y la distribución de pesos moleculares de los tres componentes del HIPS.

Respecto al punto II), se aplicó el procedimiento desarrollado por Estenoz *et al.* (2002), que permite estimar la eficiencia de injerto a partir de mediciones por CLE del HIPS total en combinación con modelos matemáticos para la polimerización y para el fraccionamiento cromatográfico. Este método es rápido y relativamente preciso en comparación con el de extracción por solventes que es la técnica comúnmente más usada. Si bien con la técnica de extracción por solventes se obtienen resultados reproducibles, en muchos casos existen errores relacionados a la imposibilidad de extraer completamente el homopolímero. Otras técnicas usadas en polímeros de injerto, son la precipitación de polímero selectiva a partir de solución diluida y la cromatografía de capa delgada, pero han mostrado tener limitaciones, especialmente en muestras de alto peso molecular.

A fin de emplear el procedimiento de Estenoz *et al.* (2002), se extendió el modelo matemático desarrollado en el Cap. 2 para predecir las distribuciones de pesos moleculares de las distintas topologías de copolímero (caracterizadas por el número de ramas). A partir de dichas distribuciones se pueden predecir los cromatogramas másicos para cada topología. A tales efectos se asume un fraccionamiento ideal con una calibración conocida de pesos moleculares para cada topología y se utiliza la ecuación de Zimm-Stockmayer

(ec. 1.3, Cap. 1) para calcular los valores de g . El cromatograma del CI se obtiene luego por suma de los cromatogramas de las topologías individuales.

3.2. TRABAJO EXPERIMENTAL

3.2.1. Síntesis

Experimento 3. Reacción en masa a 70 °C

Se llevó a cabo una polimerización batch isotérmica a 70 °C. Como el objetivo de este procedimiento era sólo estudiar la etapa de prepolimerización, la reacción se detuvo cuando la conversión alcanzó un 30% aproximadamente. El iniciador químico que se usó en este caso fue TBPO (Akzo Chemicals, Itupeba, Brasil). Los demás reactivos utilizados, (St, PB, tolueno) se tomaron del mismo stock que para los Experimentos 1 y 2 (Cap. 2). El reactor utilizado fue el mismo que se describió en el Cap. 2 y el procedimiento llevado a cabo para el desarrollo de la síntesis fue también similar. Se disolvió el PB en el St agitándolo por 12 hs a temperatura ambiente en un matraz aforado de 1 L de capacidad, se le adicionó el solvente y luego a la solución resultante se la introdujo en el reactor. Cuando la temperatura en el reactor alcanzó los 70 °C se incorporó el iniciador a la solución. La reacción se realizó en condiciones equivalentes a una reacción en solución tomada de la literatura [Estenoz *et al.* (1999)]. Así, se usó la misma temperatura y velocidad de agitación e idéntica relación inicial entre las masas de reactivos (esto es la proporción de monómero, de goma, y de iniciador). Las condiciones experimentales y las concentraciones iniciales de los reactivos tanto para el proceso en masa como en solución se muestran en la Tabla 3.1.

En las condiciones empleadas (baja temperatura y bajas conversiones) no se esperan que estén presentes las reacciones de entrecruzamientos.

Las muestras fueron tomadas a lo largo de la reacción a aproximadamente las mismas conversiones que en Estenoz *et al.* (1999). En dicho trabajo las muestras analizadas correspondieron a conversiones de St de 9, 13, y 18%.

Tabla 3.1. Experimento 3. Recetas Empleadas en las Reacciones y Condiciones Experimentales.

| | <i>Solución</i> ^a | <i>Masa</i> |
|------------------------------|------------------------------|-------------|
| $[St]^0$ (mol/L) | 2.93 | 7.67 |
| $[B^*]^0$ (mol/L) | 0.127 | 0.333 |
| $[I_2]^0$ TBPO (mol/L) | 0.00187 | 0.00490 |
| Temperatura (°C) | 70 | |
| Velocidad de agitación (rpm) | 125 | |

^a Datos obtenidos de Estenoz *et al.* (1999).

3.2.2. Caracterización

A continuación se describen las técnicas aplicadas para las determinaciones de las muestras obtenidas del Experimento 3.

- a) La conversión y la eficiencia de injerto del PB se determinaron por gravimetría con procedimientos iguales a los descritos en el Cap. 2.
- b) La eficiencia de injerto del St se midió por gravimetría con un procedimiento similar al presentado en el Cap. 2 y por CLE en combinación con el modelo de polimerización y de fraccionamiento.

Para el caso de la determinación por CLE, fue necesaria la detección UV del HIPS total.

- c) Las distribuciones de pesos moleculares y los pesos moleculares medios del PS libre, del PB original y residual, y del CI se determinaron por CLE.

Las distribuciones de los pesos moleculares del PB original, del PS libre, del CI y del PB residual fueron determinados por CLE usando el detector Viscotek Modelo 200 (que contiene un sensor de viscosidad y un refractómetro diferencial configurados en paralelo). El procedimiento para la determinación de los pesos moleculares fue el mismo que el descrito en el Cap. 2, utilizando la misma calibración universal.

Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado.

Para el análisis por UV del HIPS total, se efectuó lo siguiente: se precipitó el polímero total tomado de la reacción con metanol y se lo secó con vacío, luego se disolvió el polímero seco en THF, una vez disuelto se inyectaron las muestras en el cromatógrafo Waters 1515 acoplado a un sensor UV a 254 nm (Waters 440). El solvente utilizado fue THF a un caudal de 1 mL/min y a 25 °C. El volumen de inyección fue 0.25 mL, y la concentración nominal de polímero 1.0 mg/mL. La calibración se obtuvo a partir de inyecciones de una serie de patrones comerciales angostos de PS (seis en total), resultando: $\log(M_{ps}) = 11.265 - 0.1516 V_e$. En este caso se aplicó la calibración directa, los estándares utilizados fueron de la misma naturaleza química que el polímero analizado. A la longitud de onda analizada se considera despreciable la absorbancia del PB, por lo que del polímero sólo se analizan las unidades de St totales (suma del PS libre y del injertado).

3.2.3. Resultados Experimentales de la Polimerización

Los resultados experimentales se observan en las Tablas 3.2 y 3.3 (indicados en letra “negrita”) y en las Figs. 3.1 (en símbolos) y 3.2 (en trazo discontinuo) para las tres muestras analizadas correspondientes a diferentes tiempos de reacción. Además, se muestran los resultados obtenidos en el proceso en solución equivalente [Estenoz *et al.* (1999)], a fines comparativos.

Como se observa en la Fig. 3.1a), la conversión a cada tiempo, es mayor en el proceso en masa debido a que los reactivos (monómero e iniciador) se encuentran en mayor concentración.

En la Fig. 3.1b) se comparan las eficiencias de injerto del St y del PB medidas gravimétricamente tanto en masa como en solución. Con respecto a la eficiencia de St es levemente mayor en el proceso en masa que en solución al comienzo de la polimerización, pero al final terminan siendo prácticamente iguales en ambos casos. Las eficiencias de injerto del PB medidas para el proceso en masa son menores que las correspondientes al proceso en solución. Este resultado es de esperar, teniendo en cuenta la menor afinidad de iniciador por la fase gomosa. Las mayores eficiencias de injerto de St obtenidas en el proceso en masa pueden explicarse debido a que los pesos moleculares de las ramas de St [que son similares a los pesos moleculares del PS libre, Estenoz *et al.* (1999)] son mayores en este caso por el efecto gel, lo cual compensa a la menor concentración de iniciador en la fase gomosa. Sin embargo, los métodos gravimétricos empleados para la determinación de las eficiencias suelen ser imprecisos fundamentalmente con los productos obtenidos por procesos en masa. El PS libre que forma parte de las oclusiones de las partículas de HIPS es difícil de extraer completamente dando errores por exceso; y las masas del PB extraído

por esta técnica son usualmente muy bajas originando grandes errores en las determinaciones.

Tabla 3.2. Resultados Obtenidos para los Procesos en Solución y en Masa.

| Variables | | Medida | Modelo | Medida | Modelo | Medida | Modelo | |
|--|-------|-----------------------|--------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| T | (min) | Solución ^a | 480 | | 720 | | 960 | |
| | | Masa | 225 | | 350 | | 475 | |
| x | — | Solución ^a | 8.82 | 9.72 | 13.39 | 13.56 | 17.60 | 16.88 |
| | | Masa | 8.53 | 8.42 | 13.40 | 13.17 | 17.80 | 17.67 |
| G_{PS} | [g] | Solución ^a | 12.61 | 13.78 | 19.22 | 19.2 | 24.73 | 23.74 |
| | | Masa | 53.82 | 51.43 (g) 49.71 (c) 1.72 (o) | 84.35 | 71.33 (g) 63.71 (c) 7.62 (o) | 123.74 | 116.4 (g) 94.95 (c) 21.45 (o) |
| PS: $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ [g/mol] | | Solución ^a | 68.3 | 70.5 | 72.5 | 72.8 | 74.2 | 75 |
| | | Masa | 134 | 139.3 (g) 136.5 (c) 148 (o) | 137 | 139.9 (g) 138 (c) 144.6 (o) | 142 | 143.4 (g) 141 (c) 147.7 (o) |
| $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ [g/mol] | | Solución ^a | 132 | 110 | 129 | 114 | 132 | 118 |
| | | Masa | 280 | 226.4 (g) 217.8 (c) 239.6 (o) | 256 | 229.8 (g) 222.3 (c) 234.3 (o) | 276 | 230.9 (g) 227.5 (c) 232.5 (o) |
| \bar{M}_w/\bar{M}_n | — | Solución ^a | 1.93 | 1.56 | 1.78 | 1.57 | 1.78 | 1.57 |
| | | Masa | 2.08 | 1.63 (g) 1.6 (c) 1.62 (o) | 1.875 | 1.64 (g) 1.61 (c) 1.62 (o) | 1.82 | 1.61 (g) 1.61 (c) 1.57 (o) |
| PB: $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ [g/mol] | | Solución ^a | 91.9 | 84.5 | 81.4 | 75.7 | 70.7 | 70 |
| | | Masa | 115 | 103.6 | 107 | 99.4 | 82.2 | 95.3 |
| $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ [g/mol] | | Solución ^a | 210 | 157 | 167 | 135 | 131 | 122 |
| | | Masa | 248 | 220 | 243 | 185.3 | 208 | 178.9 |
| \bar{M}_w/\bar{M}_n | — | Solución ^a | 2.29 | 1.85 | 2.05 | 1.78 | 1.85 | 1.74 |
| | | Masa | 2.17 | 2.12 | 2.44 | 1.86 | 1.82 | 1.88 |
| CI: $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ [g/mol] | | Solución ^a | 346 | 336 | 287 | 345 | 290 | 357 |
| | | Masa | 370 | 452 | 416 | 466.1 | 516 | 480 |
| $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ [g/mol] | | Solución ^a | 654 | 525 | 572 | 558 | 577 | 594 |
| | | Masa | 480 | 642 | 597 | 696 | 720 | 747 |
| \bar{M}_w/\bar{M}_n | — | Solución ^a | 1.89 | 1.56 | 1.99 | 1.62 | 1.99 | 1.66 |
| | | Masa | 1.3 | 1.42 | 1.44 | 1.5 | 1.51 | 1.56 |

^a Datos obtenidos de Estenoz *et al.* (1999).

(g): global.

(c): fase continua.

(o): región oclusión.

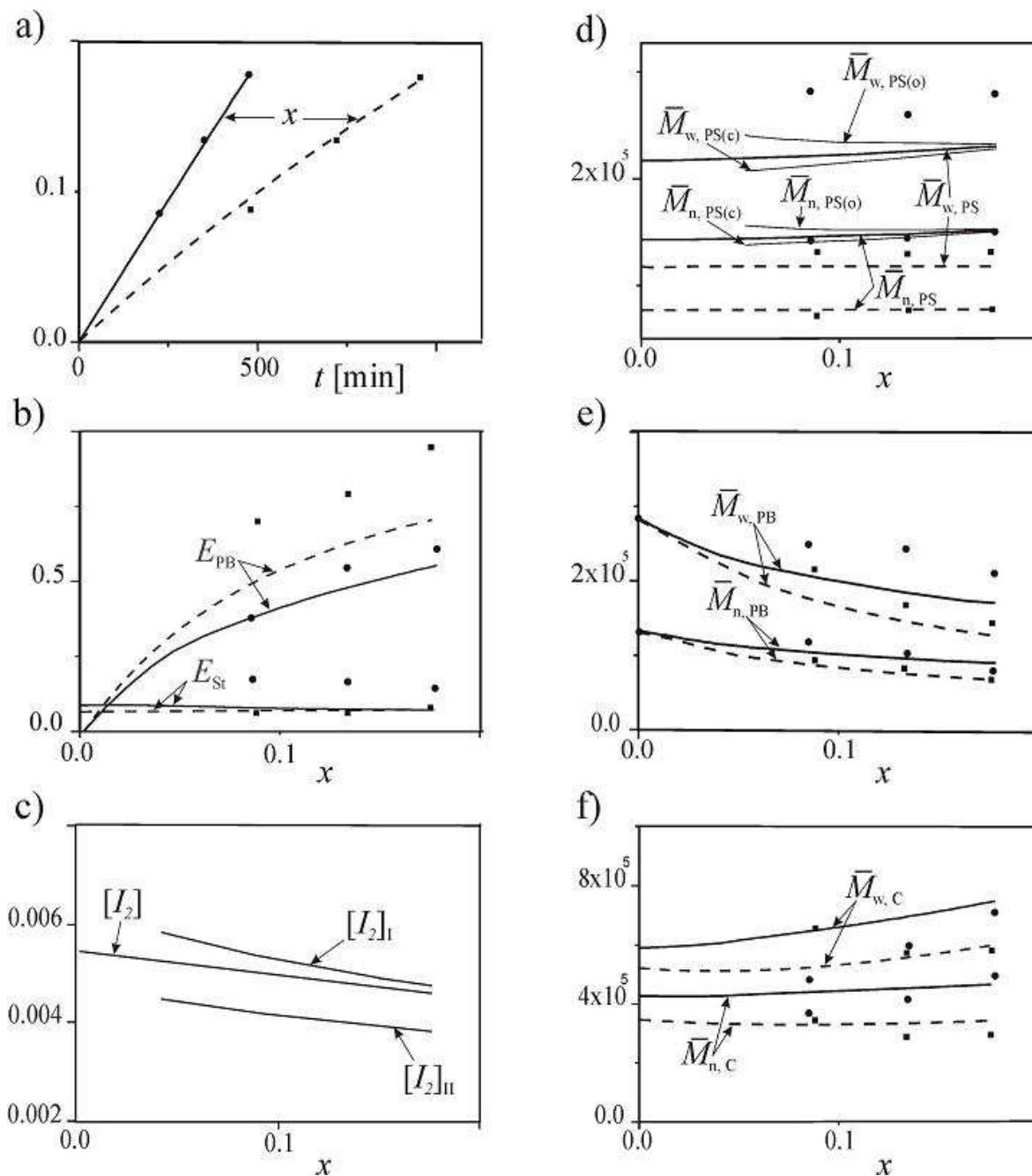


Figura 3.1. Evolución de las principales variables para el proceso en masa (en trazo continuo) con sus correspondientes mediciones (●) y para el proceso en solución (en trazo discontinuo) con sus correspondientes mediciones (■). a) Conversión; b) eficiencias de injerto; c) concentración del iniciador; d) pesos moleculares medios del PS libre global, del PS en la fase continua (c), y del PS en la región oclusión (o); e)-f) pesos moleculares medios para el PB residual y para el copolímero.

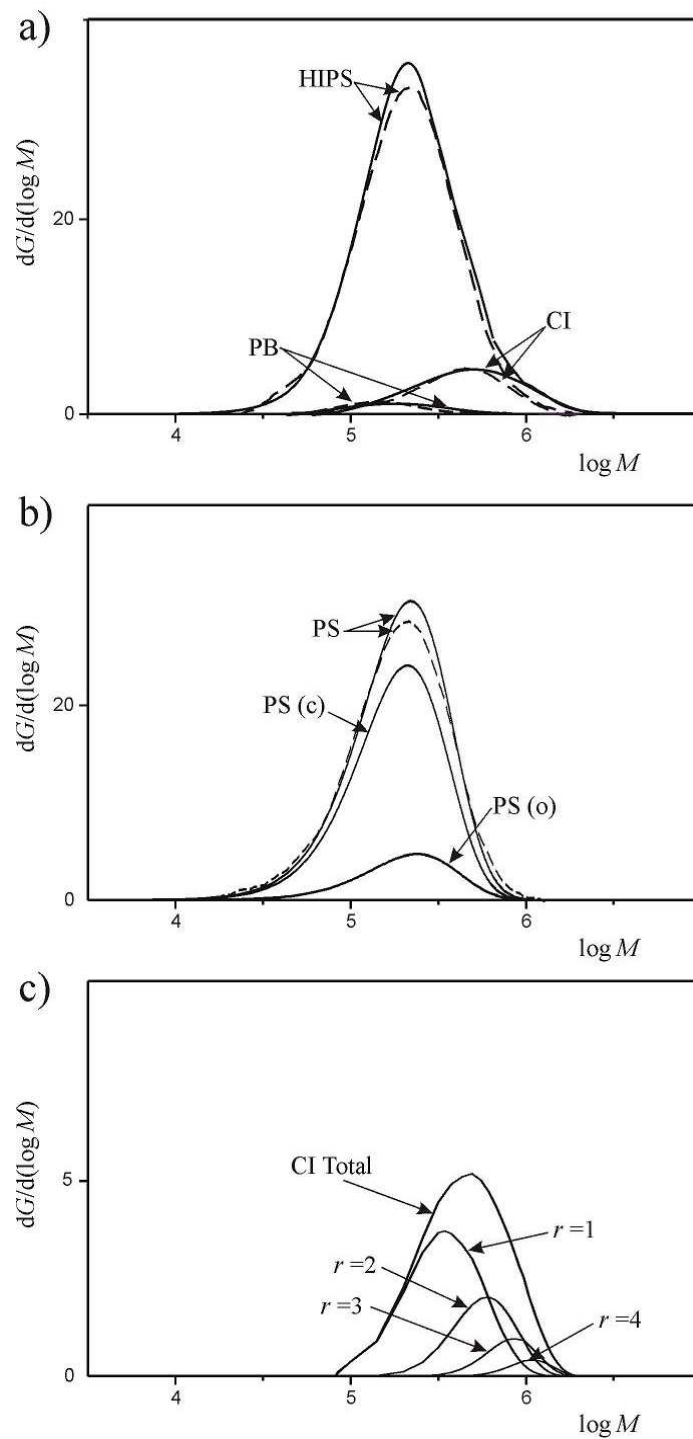


Figura 3.2. Mediciones (en trazo discontinuo) y predicciones teóricas (en trazo continuo) de la muestra correspondiente a $t = 475$ min. a) DPM del HIPS total, del PB residual, y del CI. b) DPM para el PS libre global, para el PS en la fase continua y para el PS en la región oclusión. c) DPMs del CI total y de las principales topologías predichas por el modelo de polimerización.

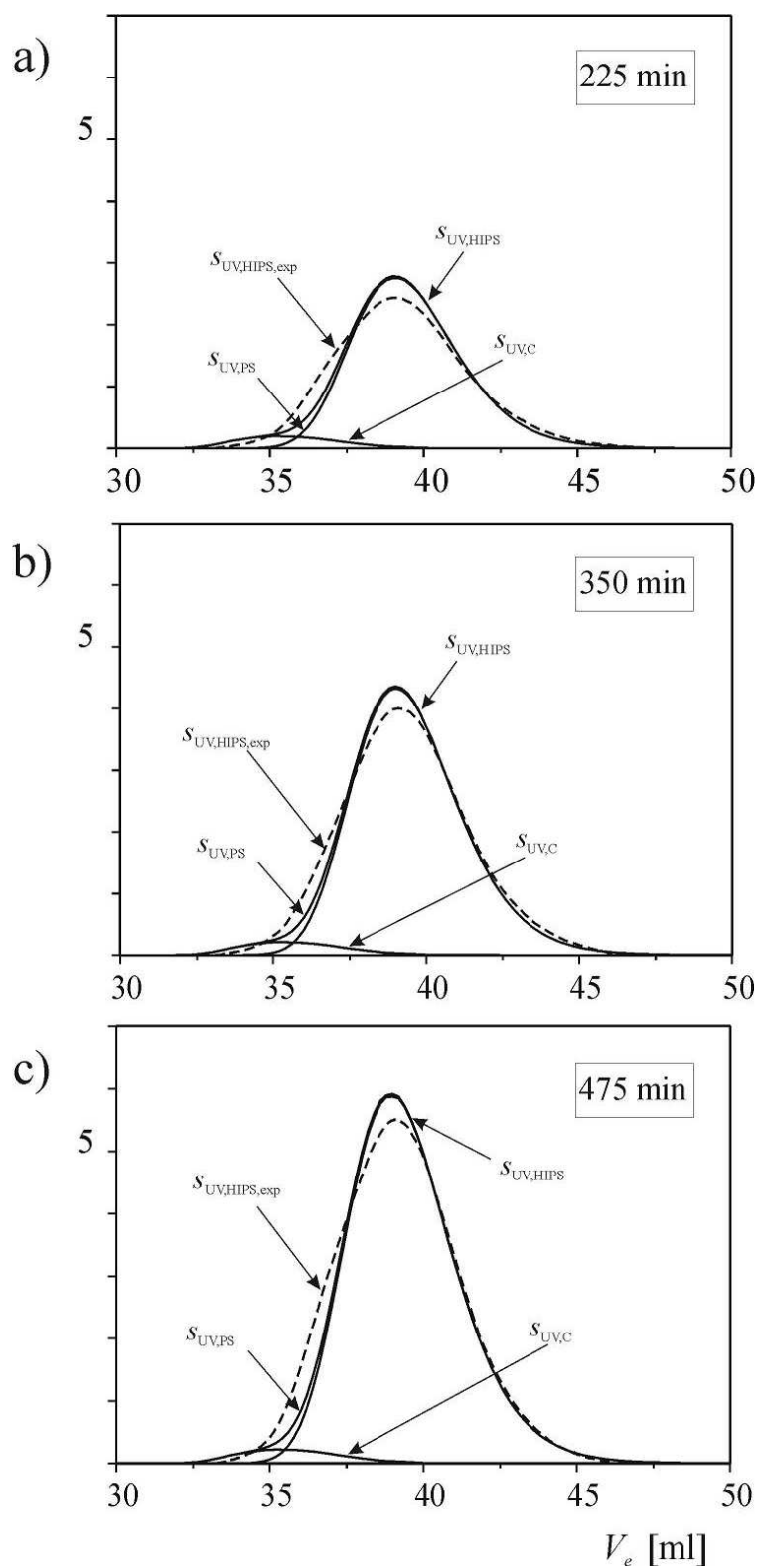


Figura 3.3. Cromatogramas UV del HIPS total correspondiente a las tres muestras de reacción (en trazo discontinuo). Las líneas continuas representan los cromatogramas predichos del PS injertado, del PS libre, y del HIPS total.

Como se aprecia en la Fig. 3.1d) y 3.1f), los pesos moleculares medios del PS libre y del CI en masa son mayores que en solución debido al efecto gel.

En la Fig. 3.1e) se representan las evoluciones de los pesos moleculares del PB residual. Se observan mayores descensos en los pesos moleculares en el proceso en solución, lo cual está en concordancia con las mayores eficiencias de injerto medidas.

Tabla 3.3. Valores Obtenidos para las Eficiencias de Injerto.

| | | Medida | Modelo | Medida | Modelo | Medida | Modelo | |
|----------|-------|-----------------------|--|--------|--|--------|--|-------|
| t | (min) | Solución ^a | 480 | | 720 | | 960 | |
| | | Masa | 225 | | 350 | | 475 | |
| E_{St} | [%] | Solución ^a | 6.25^b–6.9^c | 6.93 | 5.85^b–7.2^c | 7.17 | 7.80^b–7.4^c | 7.40 |
| | | Masa | 18.1^b–7.65^c | 7.62 | 16.9^b–6.45^c | 6.42 | 15.2^b–5.68^c | 5.65 |
| E_{PB} | [%] | Solución ^a | 70.26 | 58.70 | 79.24 | 67.63 | 94.77 | 73.04 |
| | | Masa | 47 | 42.64 | 60.2 | 52.28 | 69.7 | 53.33 |

^a Datos obtenidos de Estenoz *et al.* (1999).

^b Mediciones gravimétricas.

^c Análisis por CLE con detección UV.

En la Fig. 3.2a)-b) se representan las DPMs medidas del HIPS total y de sus componentes individuales para la muestra analizada correspondiente a la mayor conversión ($x = 17.67\%$). Para realizar estas distribuciones, los cromatogramas del HIPS, del PB residual, del CI, y del PS libre fueron ponderados con las masas de cada fracción medidas gravimétricamente, de modo que las áreas bajo los mismos representan dichas masas. Como se puede apreciar en la figura, el HIPS total es básicamente PS libre en la zona de bajos pesos moleculares, y CI en la de altos pesos moleculares. El PB residual aparece a pesos moleculares más bajos que el PS libre. Si bien en la figura no se representa la suma

de las DPMs experimentales de los componentes individuales del HIPS por simplificación, esta prácticamente coincide con la DPM experimental del HIPS total.

La Fig. 3.3 muestra en líneas de trazo los cromatogramas UV correspondientes a las tres muestras analizadas a diferentes tiempos de reacción. Como se observa, las áreas bajo los cromatogramas son proporcionales a las medidas de la conversión del monómero.

3.3. MODELADO MATEMÁTICO

3.3.1. Modelo de Polimerización

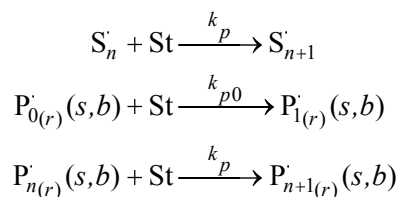
En este Capítulo se extiende el modelo desarrollado en el Cap. 2 para el proceso en masa de obtención del HIPS con el objeto de calcular la estructura molecular detallada de cada una de las topologías de copolímero caracterizadas por el número de ramas.

El modelo se basa en el Mecanismo Cinético de la Tabla 3.4, el cual es una extensión del descrito en la Tabla 2.3.

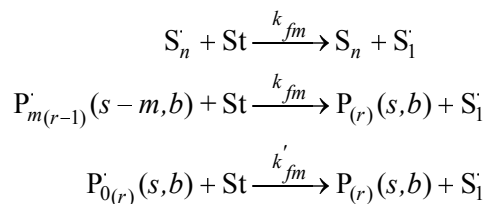
Tabla 3.4. Mecanismo Cinético Extendido

| Cinética Detallada |
|--|
| ($s, s_1, s_2 = 0, 1, 2, \dots$) ; ($b, b_1, n, m = 1, 2, 3, \dots$) |
| <i>Iniciación Química:</i> |
| $I_2 \xrightarrow{k_d} 2I$ |
| $I + St \xrightarrow{k_{i1}} S_1$ |
| $I + P_{(r)}(s, b) \xrightarrow{k_{i2}} P_{0(r)}(s, b)$ |
| <i>Iniciación Térmica:</i> |
| $3St \xrightarrow{k_{i0}} 2S_1$ |

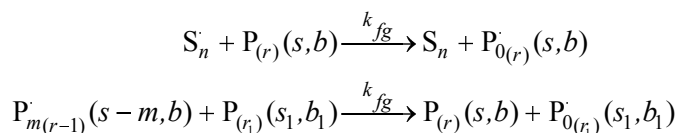
Propagación:



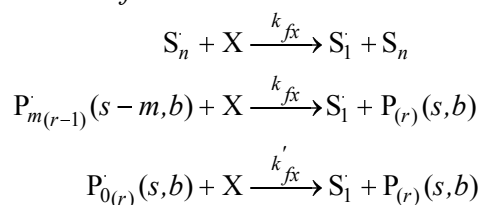
Transferencia al Monómero:



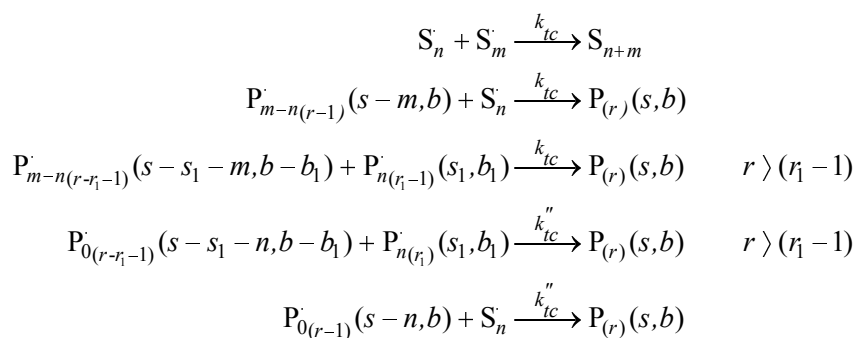
Transferencia al PB o al Copolímero:



Transferencia al Modificador:



Terminación por Combinación:



Las moléculas de copolímero son clasificadas en 1, 2, topologías. Cada especie o topología de copolímero r se caracteriza por el número de puntos de ramificación trifuncionales por molécula. Por ejemplo para representar una molécula de copolímero de

topología r , con s unidades repetitivas de St y b unidades repetitivas de Bd, se usa la terminología $P_r(s,b)$, (en el caso del PB, $r = s = 0$); $P_0(s,b)_{(r)}$ es un radical de goma primario generado a partir de la especie $P_{(r)}(s,b)$; $P_n(s,b)_{(r)}$ es un radical producido a partir de $P_0(s,b)_{(r)}$ con una rama en crecimiento que contiene n unidades repetitivas de St. Notar que el entrecruzamiento a la goma producido por la reacción entre dos radicales primarios de goma $P_0(s,b)_{(r)}$ se ha despreciado, debido a que dicha reacción es sólo importante para altas temperaturas [Estenoz *et al.* (1996)].

Cabe aclarar que cada especie de copolímero $P_{(r)}(s,b)$, puede incluir distintas configuraciones químicas. Esto se ilustra en la Fig. 3.4, por ejemplo para una hipotética especie $P_{(4)}(14,15)$. En la Fig. 3.4a) se presenta el caso más común, que es el injerto tipo “T” generado cuando una rama de St se une a la cadena de PB. En la Fig. 3.4b), se muestra un injerto tipo “H”, en el cual el copolímero exhibe más de una cadena de Bd por molécula. Este injerto se produce cuando una rama de St se injerta entre dos cadenas de PB. Mientras que los injertos H sólo se forman por terminación por combinación entre radicales de copolímero, los injertos T se producen por transferencia o inhibición de los radicales de copolímero no primarios y por terminación por combinación entre un homorradical de PS y un radical de goma (primario o no primario). Se deduce fácilmente que el número total de ramificaciones trifuncionales por molécula es igual al número de cadenas de St y PB menos 1.

La estructura molecular de cada una de las distintas topologías de copolímeros puede calcularse a través de un balance de materia que tenga en cuenta la desaparición (debido al injerto) de especies inactivas presentes en el PB o en las distribuciones

bivariantes acumuladas, y la generación de nuevas especies vía reacciones de injerto. Teniendo en cuenta la cinética de la Tabla 3.4 y considerando polimerización heterogénea, se deriva el modelo que se presenta en el Apéndice B. En dicho modelo no se discriminan los injertos T y H sino que tiene en cuenta directamente los puntos de ramificación.

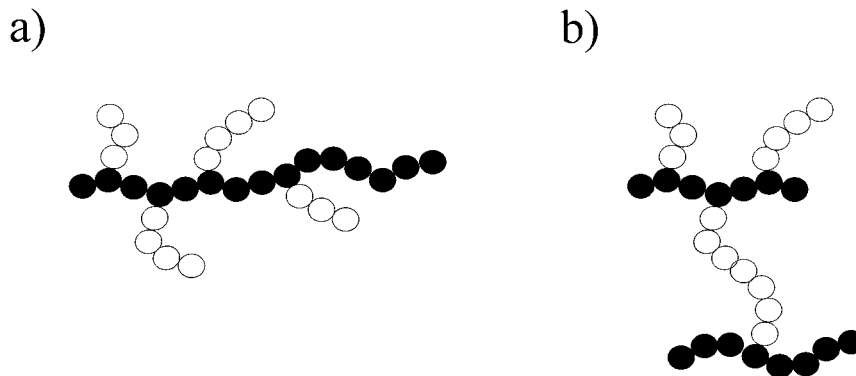


Figura 3.4. Dos posibles configuraciones de una molécula de copolímero de injerto de St-Bd, con $r = 4$ (puntos de ramificaciones trifuncionales), $s = 14$ unidades de St y $b = 15$ unidades de Bd.

Este modelo extendido permite predecir las distribuciones bivariantes para cada diferente topología del copolímero [$G_{C(r)}(s,b)$] presente en la fase rica en PB, además de las distribuciones univariantes de pesos moleculares del PS libre [$G_{PS}(s)$], del PB residual [$G_{PB}(b)$] y las distribuciones bivariantes del copolímero total [$G_C(s,b)$], cuyas ecuaciones fueron presentadas en el Apéndice A.

3.3.2. Simulación del Modelo de Polimerización

Se simuló la polimerización que se describe en el punto 3.2.1 correspondiente al Experimento 3, la cual consiste en una polimerización batch de St en presencia de *cis*-1,4

PB en masa, usando TBPO como iniciador y en ausencia de modificador.

Para la resolución numérica del modelo matemático se procedió de la misma forma que se describió en el Cap. 2, se empleó el mismo diagrama ternario de equilibrio para el sistema St-PS-PB a 25 °C [Kruse (1974)] y se usaron los mismos parámetros con excepción del coeficiente de partición del TBPO y su variación con la conversión. Por tal motivo, se incorporó al modelo una nueva función para el coeficiente de partición. Para su cálculo se usaron los datos experimentales de García *et al.* (2002), quienes determinaron el coeficiente de reparto a bajas conversiones de monómero (entre 9 y 20%) y analizaron los efectos de la conversión, de la concentración de iniciador y del peso molecular del PS sobre dicho coeficiente. En base a los valores experimentales informados en García *et al.* (2002) se determinó la siguiente relación lineal entre la inversa del coeficiente de partición del iniciador (K_{I_2}) y la conversión: $K_{I_2}^{-1} = 0.80541 + 2.192 \times 10^{-1} x$. El coeficiente de partición se definió en la ec. (A.18a) como la relación entre la concentración del iniciador en la fase rica en PB y la concentración del iniciador en la fase rica en PS. Como se puede apreciar el TBPO presenta mayor afinidad por la fase rica en PS. En la Fig. 3.5 se grafican los valores experimentales obtenidos (puntos), para la partición del iniciador y el ajuste correspondiente para dichos valores (línea de trazos continua).

Para calcular la DLCP de las diferentes topologías de copolímero se debe resolver la ec. (B.7) para todos los r 's. Sin embargo, debido a las limitaciones en la memoria de la computadora sólo se han calculado simultáneamente las topologías 1 a 12, mientras que las topologías de orden superior se agruparon calculándose conjuntamente como "otras". Su DLCP se calculó a partir de la diferencia entre la DLCP del copolímero total, que se

resuelve a partir de la ec. (A.59) y las sumas de las DLCPs de todas las topologías individuales, de 1 a 12 [ec. (B.7)].

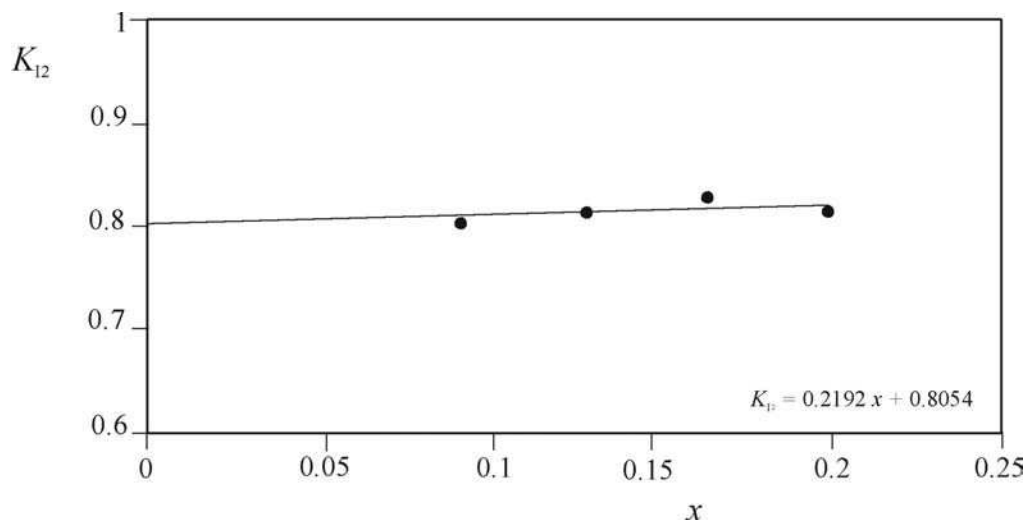


Figura 3.5. Partición del iniciador TBPO.

La DPM univariable correspondiente a cada especie puede obtenerse a partir de su respectiva DLCP. En el caso de los homopolímeros la obtención resulta sencilla debido a que las longitudes de cadenas s o b pueden transformarse en pesos moleculares a través de: $M_{PS} = sM_{St}$ para el PS y $M_{PB} = bM_{Bd}$ para el PB, siendo M_{St} y M_{Bd} los pesos moleculares del St y del Bd, respectivamente. Para el copolímero total y para cada una de las topologías, las variables independientes (s , b) pueden transformarse en M a través de $M = sM_{St} + bM_{Bd}$ donde M es el peso molecular de cada especie de copolímero. Entonces, luego de apropiadas sumatorias, se obtienen las DPMs univariadas $G_C(M)$ y $G_{C(r)}(M)$.

La distribución de largo de cadena en peso (DLCP) bivariable del HIPS [$G_{HIPS}(s,b)$], se obtiene sumando apropiadamente las distribuciones del PS libre, del PB residual y del copolímero total.

3.3.3. Eficiencia de Injerto por CLE combinado con un Modelo de Polimerización-Fraccionamiento

Idealmente la CLE fracciona de acuerdo al volumen hidrodinámico, por lo que a cada instante en la celda del detector existe una distribución de pesos moleculares, de composición química y de grado de ramificación. Este problema induce sesgos en la estimación de la DPM del CI. En la CLE real pueden también estar presentes otras fuentes de error como el fraccionamiento secundario, la dispersión axial, errores de los detectores y la degradación del polímero, pero estos problemas no serán considerados.

Con respecto a la técnica de CLE utilizada, se considera un modelo de fraccionamiento ideal (el fraccionamiento es exclusivamente por volumen hidrodinámico). El CI es tratado aquí como un homopolímero ramificado desde el punto de vista de su volumen hidrodinámico. Esto se justifica porque se utiliza un buen solvente, lo que reduce las interacciones intramoleculares entre las cadenas de St y de PB.

Como se indicó en el Capítulo 1, el concepto de calibración universal está basado en asumir que el producto $[\eta]M$ (para un solvente y temperatura dados) es proporcional al volumen hidrodinámico, independientemente de su estructura y de la topología del copolímero en consideración. Esta hipótesis, que sólo tiene cabida para los polímeros en condiciones de solvente theta (θ), se asume para todas las especies del CI. Se considera entonces que las mismas se fraccionan idealmente de acuerdo a una curva de calibración universal del tipo: $\log([\eta]M) = A - BV$, donde A y B, son constantes.

La eficiencia de injerto se estimó por CLE a partir de la detección UV del polímero total en combinación con predicciones teóricas siguiendo un tratamiento similar al propuesto por Estenoz *et al.* (2002). Los cromatogramas UV fueron simulados a través del

procedimiento descrito en el Apéndice C. Los datos requeridos para la implementación del modelo de CLE son: a) las DPMs de las diferentes topologías del copolímero, del PS libre, del PB residual, y del HIPS total predichas por el modelo de polimerización; b) el cromatograma UV medido del HIPS total [$s_{UV,HIPS}(V_e)_{exp}$]; c) las condiciones y la receta de reacción; d) la DPM del PB inicial; e) la conversión del monómero; f) la calibración del PS; g) el exponente ε (coeficiente empírico cuyo valor está comprendido entre $0,5 < \varepsilon < 1,5$) correspondiente a la siguiente relación:

$$g' = g^\varepsilon \quad (3.1)$$

y h) las constantes de Mark-Houwink para el PS, el PB, y para un copolímero en bloque de St-Bd homólogo lineal (el cual presenta valores similares de composición química media y de masa molar al CI analizado), en el mismo solvente utilizado y a la misma temperatura.

El cromatograma UV teórico del HIPS total [$s_{UV,HIPS}(V_e)$] se comparó con la medición correspondiente por CLE. A tal efecto, sólo fue necesario el ajuste de un simple parámetro del modelo $k_{i,1}/k_{i,2}$ (donde $k_{i,1}$ es la velocidad de reacción entre el radical primario de iniciador y el monómero, y $k_{i,2}$ es la velocidad de reacción entre el radical primario de iniciador y una unidad repetitiva de Bd contenida en el PB que no ha reaccionado o en el copolímero).

A continuación se describen los pasos a seguir para la implementación del método que permitió estimar la eficiencia de injerto:

- 1- Se adoptó un valor inicial para la relación $k_{i,1}/k_{i,2}$.
- 2- Para el PS libre, y a partir de los datos de los puntos c), e) y f) se calculó la DPM y los correspondientes cromatogramas UV [ec. (C.2)].

- 3- Para cada topología del copolímero, y a partir de los datos proporcionados en c) y e), se calculó la distribución de pesos moleculares $G_C(M)$.
- 4- Para cada topología del copolímero y de los resultados obtenidos en el punto 3 y los datos de f) y g), se calcularon los cromatogramas UV teóricos [ec. (C.8)].
- 5- Se calcularon los cromatogramas UV del CI total a partir de la suma de los cromatogramas UV individuales de todas las topologías del copolímero [ec. (C.9)].
- 6- Se calculó el cromatograma UV predicho del HIPS total, por adición de los cromatogramas UV obtenidos en 2 y 5 [ec. (C.1)].
- 7- Se comparó el cromatograma predicho en 6 con el cromatograma UV medido, modificando la relación $k_{i,1}/k_{i,2}$ e iterando hasta obtener una aceptable concordancia.
- 8- A partir de la simulación del modelo de polimerización se obtuvieron las masas predichas del PS libre (G_{PS}) y del PS injertado (G_{GS}), (estos valores corresponden a las áreas de los cromatogramas predichos para el PS libre y para el PS injertado).
- 9- Se calculó la eficiencia de injerto a partir de la relación $[G_{GS}/(G_{GS}+G_{PS})]$.

En el procedimiento se utilizaron las siguientes constantes de Mark-Houwink para el PS: $K_{PS} = 1.279 \times 10^{-4}$ y $\alpha_{PS} = 0.712$ y para el copolímero de PS-PB en bloque lineal

$K = 3.2 \times 10^{-4}$ y $\alpha = 0.693$. El exponente empírico adoptado para el CI fue: $\varepsilon = 2$ [Vega *et al.* (2001)].

Luego de varias iteraciones se encontró que el valor del parámetro del modelo correspondiente a la relación $k_{i,1}/k_{i,2}$ fue de 1.3, produciendo este valor el ajuste más aceptable.

Las predicciones del modelo de CLE se muestran en la Fig. 3.3 y en la Tabla 3.3. En la Fig. 3.3 se muestran los cromatogramas UV correspondientes a las tres muestras analizadas. En la Tabla 3.3 se presentan además, los valores de eficiencias de injerto del PB y se comparan las eficiencias de injerto del St obtenidas por los diferentes métodos.

Las eficiencias de injerto del St obtenidas por el método cromatográfico son menores que las obtenidas por gravimetría. Esto es razonable debido a los errores en exceso que produce la técnica gravimétrica.

3.3.4. Resultados de la Simulación

Las predicciones del modelo (modelo de polimerización) se presentan en las Tablas 3.2 y 3.3 y en las Figs. 3.1 y 3.2. En la Fig. 3.1 se comparan las predicciones obtenidas en ambos procesos, en solución [Estenoz *et al.* (1999)] (con trazo discontinuo) y en masa (con trazo continuo) para las tres conversiones analizadas.

En la Fig. 3.1b) se muestran las evoluciones de las eficiencias de injerto para los dos procesos. Las eficiencias de injerto del St son similares en ambos casos. Para el PB, las eficiencias de injerto son menores en el proceso en masa que en el proceso en solución equivalente.

La Fig. 3.1c) muestra las evoluciones de las concentraciones de iniciador predichas por el modelo en ambas fases junto con la concentración global. El iniciador se particiona de acuerdo al coeficiente calculado en el punto 3.3.2.

En la Fig. 3.1d) se muestran las evoluciones de los pesos moleculares medios del PS libre. Estos pesos moleculares son mayores en el proceso en masa que en solución debido al efecto gel. En el proceso en masa los pesos moleculares medios del PS libre aumentan a lo largo de la polimerización debido a la temperatura de reacción relativamente baja y constante. A bajas temperaturas, la probabilidad de terminación por combinación es mayor que la probabilidad de transferencia al monómero. Entre el período de separación de fases y el de inversión de fases, el PS libre se produce en las dos fases, pero sólo se acumula en la fase rica en PS. Luego de la inversión de fases, el PS libre se acumula en dos regiones, la fase continua y la región comprendida por las oclusiones. Los pesos moleculares medios producidos en la fase rica en PB son mayores que en la fase rica en PS como consecuencia del incremento del efecto gel y por esta razón los pesos moleculares medios del PS libre contenido en las oclusiones de las partículas ($\overline{M}_{n,PS(o)}$) son mayores que aquellos correspondientes a la región continua ($\overline{M}_{n,PS(c)}$). Otra contribución a este efecto es la partición del iniciador, la concentración de iniciador en la fase goma es menor que en la fase rica en PS [ver Fig. 3.1c)]. A medida que avanza la reacción, a conversiones cercanas al 20% los pesos moleculares del PS presente en la región oclusión se vuelven menores que los correspondientes a la fase continua y esto concuerda con los resultados de la simulación de los Experimentos 1 y 2. Esta inversión en los pesos moleculares no se observa en la Fig. 3.1d) porque la simulación se hizo hasta un 18% de conversión, correspondiente a la última muestra analizada.

De acuerdo al modelo, el período de inversión de fases (condición de igualdad de volúmenes) ocurre a un 6% de conversión. Esta inversión temprana se debe a que en este caso se trabajó con una relación inicial de goma/monómero muy por debajo de la que normalmente se utiliza en los procesos en masa (2.3% en lugar de 6%), para mantener la misma relación entre los reactivos que en el proceso en solución.

Los pesos moleculares medios del CI aumentan debido al proceso de injerto sobre injerto. En masa se obtienen mayores pesos moleculares debido al efecto gel [Fig.3.1f)].

La Fig. 3.2b) muestra las DPMs para el PS presente en la fase continua y en la región oclusión. La suma de ambas distribuciones produce la distribución del PS libre global. Esta distribución global se compara con la obtenida experimentalmente. La DPM del PS que constituye la región oclusión se encuentra levemente más corrida hacia la zona de pesos moleculares más altos respecto al PS de la fase continua y esto concuerda con los valores de pesos moleculares medios que se muestran en la Fig. 3.1d) y en la Tabla 3.2.

En la Fig. 3.2c), se representan las DPMs para el copolímero total y para las topologías mayoritarias (las topologías que no se muestran han resultado despreciables) correspondiente a la muestra obtenida a $t = 475$ min. La DPM para el copolímero total es la misma que se mostró en la Fig. 3.2a) pero en diferente escala para poder visualizarse mejor. Como es de esperar las topologías más grandes exhiben pesos moleculares medios más altos y por esta razón se esperaría en CLE, que si el fraccionamiento de acuerdo a los pesos moleculares es lo suficientemente bueno, podría ser simultáneamente fraccionado de acuerdo al número de ramas. A la conversión que se analizó, la primer topología resultó ser la más abundante.

3.4. CONCLUSIONES

En este Capítulo se compararon dos polimerizaciones equivalentes, una llevada a cabo en masa y la otra en solución. El objetivo fue determinar el efecto de la homogeneidad o heterogeneidad del sistema sobre las variables globales y sobre la estructura molecular de los componentes del HIPS. Los resultados experimentales sirvieron para convalidar el modelo, encontrándose una razonable concordancia en la mayoría de los casos, con excepción en los pesos moleculares medios del CI cuya discrepancia está asociada principalmente a la técnica de extracción por solventes (necesaria para separar cada uno de los componentes del HIPS para su posterior determinación por CLE). El CI luego de su separación puede encontrarse contaminado con el PS de las oclusiones y/o con el PB (que presentan masas molares más bajas), dando como resultado pesos moleculares más bajos y esto se verifica en ambos procesos, pero más fuertemente en el proceso en masa. Respecto a la estructura molecular obtenida en ambos casos (solución y masa) se evidenció claramente la gran influencia que presenta el efecto gel en los pesos moleculares, encontrándose incrementos del 100% para el PS libre e incrementos que alcanzan hasta el 80% (en la última muestra analizada) para el CI. Además, las polidispersiones obtenidas tanto experimentales como simuladas fueron mayores cuando se trabajó en masa.

Se aplicó además, un procedimiento que permite estimar la eficiencia de injerto del St a partir de mediciones cromatográficas. Este procedimiento había sido implementado para el caso de una polimerización en solución [Estenoz *et al.* (2002)] dando buenos resultados. En aquel trabajo se estudió el proceso en solución porque el proceso en solución asegura una separación cuantitativa del CI, al evitarse la contaminación por el PS ocluido. Esta técnica propuesta al aplicarse a procesos en masa provee mejores

estimaciones de los valores de eficiencias de injerto que el método estándar y tradicional de extracción por solventes y gravimetría debido a que la técnica cromatográfica analiza al polímero total disuelto, reduciendo así los errores asociados a las contaminaciones producidas por el método de extracción por solventes.

En este caso, la técnica desarrollada fue aplicada sólo a una muestra de la reacción correspondiente al Experimento 3. La principal limitación del método es que requiere un modelo detallado y al igual que lo presentado en el Cap. 2 depende de la calidad de las mediciones cromatográficas.

| | |
|--|-----|
| CAPÍTULO 3 COMPARACIÓN DE UN PROCESO EN MASA CON UNO EQUIVALENTE EN SOLUCIÓN EN LA OBTENCIÓN DE HIPS. CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE INJERTO | 80 |
| 3.1. INTRODUCCIÓN..... | 80 |
| 3.1.1. Motivación y Objetivos | 80 |
| La determinación de la estructura molecular del PS libre, PB residual, y CI de St-Bd contenidos en el HIPS resulta de gran interés por su efecto sobre las propiedades mecánicas del producto final. Otra característica relevante y que constituye una prueba común efectuada al polímero es la eficiencia de injerto del St que se definió con anterioridad..... | 80 |
| 3.2. TRABAJO EXPERIMENTAL..... | 82 |
| 3.2.1. Síntesis..... | 82 |
| 3.2.2. Caracterización | 83 |
| 3.2.3. Resultados de la Polimerización..... | 85 |
| 3.3. MODELADO MATEMÁTICO | 90 |
| 3.3.1. Modelo de Polimerización..... | 91 |
| 3.3.2. Simulación del Modelo de Polimerización..... | 94 |
| 3.3.3. Eficiencia de Injerto por CLE combinado con un Modelo de Polimerización-Fraccionamiento | 97 |
| 3.3.4. Resultados de la Simulación y Discusión..... | 100 |
| 3.4. CONCLUSIONES..... | 103 |

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1 Recetas Empleadas en las Reacciones y Condiciones Experimentales. | 83 |
| Tabla 3.2 Resultados Obtenidos para los Procesos en Solución y en Masa..... | 86 |
| 226.4 (g) 217.8 (c) 239.6 (o) | 86 |
| 229.8 (g) 222.3 (c) 234.3 (o) | 86 |
| 230.9 (g) 227.5 (c) 232.5 (o) | 86 |
| Tabla 3.3 Valores Obtenidos para las Eficiencias de Injerto. | 90 |
| Tabla 3.4 Mecanismo Cinético Extendido | 91 |

- FIGURA 3.1.** EVOLUCIÓN DE LAS PRINCIPALES VARIABLES PARA EL PROCESO EN MASA (EN TRAZO CONTINUO) CON SUS CORRESPONDIENTES MEDICIONES (●) Y PARA EL PROCESO EN SOLUCIÓN (EN TRAZO DISCONTINUO) CON SUS CORRESPONDIENTES MEDICIONES (■). A) CONVERSIÓN; B) EFICIENCIAS DE INJERTO; C) CONCENTRACIÓN DEL INICIADOR; D) PESOS MOLECULARES MEDIOS DEL PS LIBRE GLOBAL, DEL PS EN LA FASE CONTINUA (C), Y DEL PS EN LA REGIÓN OCLUSIÓN (O); E)-F) PESOS MOLECULARES MEDIOS PARA EL PB RESIDUAL Y PARA EL COPOLÍMERO. 87
- FIGURA 3.2.** MEDICIONES (EN TRAZO DISCONTINUO) Y PREDICCIONES TEÓRICAS (EN TRAZO CONTINUO) DE LA MUESTRA CORRESPONDIENTE A $T = 475$ MIN. A) DPM DEL HIPS TOTAL, DEL PB RESIDUAL, Y DEL CI. B) DPM PARA EL PS LIBRE GLOBAL, PARA EL PS EN LA FASE CONTINUA Y PARA EL PS EN LA REGIÓN OCLUSIÓN. C) DPMS DEL CI TOTAL Y DE LAS PRINCIPALES TOPOLOGÍAS PREDICHAS POR EL MODELO DE POLIMERIZACIÓN. 88
- FIGURA 3.3.** CROMATOGRAMAS UV DEL HIPS TOTAL CORRESPONDIENTE A LAS TRES MUESTRAS DE REACCIÓN (EN TRAZO DISCONTINUO). LAS LÍNEAS CONTINUAS REPRESENTAN LOS CROMATOGRAMAS PREDICHOS DEL PS INJERTADO, DEL PS LIBRE, Y DEL HIPS TOTAL. 89
- FIGURA 3.4.** DOS POSIBLES CONFIGURACIONES DE UNA MOLÉCULA DE COPOLÍMERO DE INJERTO DE ST-BD, CON $R = 4$ (PUNTOS DE RAMIFICACIONES TRIFUNCIONALES), $S = 14$ UNIDADES DE ST Y $B = 15$ UNIDADES DE BD. 94
- FIGURA 3.5.** PARTICIÓN DEL INICIADOR TBPO. 96

CAPÍTULO 4**DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE PARTICIÓN DEL MODIFICADOR Y MONÓMERO, Y SU INCORPORACIÓN AL MODELO DE POLIMERIZACIÓN. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MODIFICADOR EN LA ESTRUCTURA MOLECULAR****4.1. INTRODUCCIÓN****4.1.1. Motivación y Objetivos**

En las polimerizaciones heterogéneas, es de vital importancia conocer la concentración de las especies en cada una de las fases reaccionantes, porque la velocidad global de polimerización será la suma de las velocidades de polimerización en cada una de ellas.

En el proceso del HIPS, la polimerización del St tiene lugar en presencia de PB, y la incompatibilidad entre ambos polímeros (PS-PB) genera la separación de fases. A partir de la separación de fases, las especies presentes se distribuirán entre las fases de acuerdo a la mayor o menor afinidad por cada una de ellas.

Los coeficientes de reparto de las distintas especies se requieren para predecir las propiedades moleculares y correlacionarlas con las propiedades mecánicas y morfológicas de estos materiales.

En las polimerizaciones vía radicales libres, existen publicaciones sobre el control de los pesos moleculares que han utilizado como variables manipuladas a las concentraciones del iniciador, a la temperatura de reacción y a la concentración de un “modificador” o agente de transferencia de cadena. En las plantas industriales se emplean también modificadores para producir grados comerciales de menor peso molecular y mayor índice de fluidez.

Desde el punto de vista químico, los modificadores intervienen en las reacciones de transferencia de cadena. Como en general la constante de transferencia al modificador es mayor que la constante de propagación o crecimiento, pequeñas cantidades de este componente son suficientes para impedir el crecimiento de largas cadenas. La adición de modificadores puede afectar la velocidad de polimerización. Se utilizan comúnmente mercaptanos, debido a que presentan valores muy altos de los coeficientes de transferencia de cadena (es decir, la relación entre las constantes de transferencia y de propagación, k_{fx}/k_p). Es necesario conocer entonces esta relación cuando se utilizan modificadores para el control de la DPM. Esta relación es conocida en polimerizaciones en solución; y para los mercaptanos más comunes (de 9 a 13 átomos de carbono). Los valores reportados en la literatura se encuentran en el rango de 15-25 (Brandrup e Immergut, 1975).

En este capítulo, se estudia teórica y experimentalmente el efecto del agregado de modificador sobre la estructura molecular del HIPS obtenido por el proceso heterogéneo en masa. A tales efectos, se determinaron experimentalmente los coeficientes de reparto del monómero St y de un modificador típico: el ter dodecil mercaptano (t-ddm), cuya estructura se muestra en la Fig. 4.1.

Se midió la distribución del modificador entre las fases a partir de mezclas de

PS/PB/St, variando las cantidades relativas de St y PS para emular diferentes conversiones. Se empleó una concentración constante de PB de aproximadamente 6% en peso respecto al St. Estas mezclas simulan la reacción de síntesis del HIPS, pero en ausencia del CI, el cual no puede introducirse porque actuaría como compatibilizante y dificultaría la separación de las fases. Se investigaron los efectos de la conversión, de la concentración de t-ddm y del peso molecular del PS sobre el coeficiente de partición. Las concentraciones de t-ddm en cada fase se determinaron por dos técnicas analíticas diferentes: la cromatografía gaseosa (GC) y la resonancia magnética nuclear (RMN).

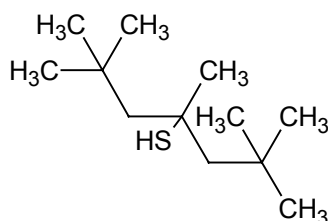


Figura 4.1. Estructura del t-ddm.

Para el monómero, se determinaron las concentraciones en cada fase por gravimetría y por RMN.

Los resultados experimentales de la partición de t-ddm se aplicaron en el modelo matemático desarrollado en capítulos anteriores.

Se llevó a cabo una polimerización en masa usando t-ddm para determinar el efecto del modificador en el proceso de obtención del HIPS y en sus características finales. Los

resultados teóricos y experimentales obtenidos se comparan además con los de una polimerización similar, pero en ausencia de modificador.

4.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL TER DODECIL MERCAPTANO

4.2.1. Consideraciones Básicas

Durante la polimerización, el agente de transferencia reacciona con una molécula activa de polímero y la desactiva perdiendo un átomo de hidrógeno. Así, se forma un radical libre primario que puede iniciar una nueva molécula de polímero.

Simbolizando al modificador como X, entonces en forma general, las reacciones involucradas son las que se expresan en el mecanismo cinético correspondiente a la Tabla 2.3 (Cap. 2).

4.2.2. Trabajo Experimental

El procedimiento experimental consistió de las siguientes etapas: a) purificación del monómero; b) preparación de las mezclas; c) medición por GC; y d) medición por RMN.

4.2.2.1. Purificación del Monómero

El objetivo de esta etapa fue la eliminación de especies indeseables que puedan estar presentes en el monómero como: a) pequeñas cantidades de PS producidas a partir del St; b) humedad presente; y c) inhibidores de la polimerización como catecoles y quinonas. Estos últimos compuestos impiden la polimerización por formación de compuestos

insaturados o radicales estables. Tanto el agua como los inhibidores pueden producir interferencias en las señales espectroscópicas. Además el agua puede afectar la estabilidad de los analitos.

El monómero se destiló como se describió en el Cap. 2.

4.2.2.2. Preparación de las Mezclas

El coeficiente de partición del modificador entre las fases PS/St y PB/St se determinó a partir de mezclas con diferente contenido de St y de PS, manteniendo una concentración constante de PB y en ausencia del CI.

Se prepararon mezclas de PS/St/PB/modificador con diferentes concentraciones de St y PS emulando conversiones de 7, 10, 12, 15 y 18%. No se pudo trabajar a “conversiones” mayores por la alta viscosidad resultante. Las mezclas se agitaron por 12 hs para asegurar una disolución completa de los polímeros. Luego, se les adicionaron los gramos de modificador y se continuó la agitación por 24 hs más para aproximar el sistema al estado estacionario. La agitación fue provista por un agitador tipo hélice a una velocidad agitación constante de 125 rpm.

El PB y el St utilizados corresponden al mismo stock que los empleados en la determinación de los volúmenes de fases (Cap. 2, punto 2.2.1). Respecto al PS, se utilizaron polímeros comerciales (de Petrobras Energía S.A) de diferentes pesos moleculares: el grado HF 555 de $\bar{M}_{w,PS} = 211,996$ y $\bar{M}_{n,PS} = 74,812$ y el grado HH 103 de $\bar{M}_{w,PS} = 288,365$ y $\bar{M}_{n,PS} = 134,503$. Los pesos moleculares se midieron por CLE. El tddm empleado fue Fluka AG, CH-9470 Buchs, de pureza 95% (GC). En la Tabla 4.1, se

muestran las cantidades agregadas en las diferentes mezclas 1-4 para la determinación de las concentraciones por GC. En las Tablas 4.2 y 4.3, se muestran las cantidades agregadas en la preparación de las diferentes mezclas (1a-5a) y 1b-5b) para la determinación por RMN. Como la determinación por cromatografía, es más sensible las mezclas se prepararon con menores concentraciones de t-ddm. El volumen total de cada mezcla fue de 100 mL aproximadamente. A la conversión empleada de 12% [3a (1)] se prepararon además, dos mezclas a dos concentraciones de t-ddm diferentes [3a (2), 3a (3)] con PS de grado HF 555 para determinar la influencia de la concentración sobre el coeficiente de reparto del modificador.

Tabla 4.1. Mezclas con PS Grado HH 103 (Determinación por GC).

| Muestra | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------|--------|--------|---------|---------|
| x | 0.07 | 0.10 | 0.15 | 0.18 |
| St (g) | 81.06 | 79.15 | 76.01 | 74.39 |
| PS (g) | 6.0717 | 7.9094 | 11.4172 | 13.3932 |
| PB (g) | 5.1573 | 5.1593 | 5.1581 | 5.1583 |
| X (g) | 0.0523 | 0.0498 | 0.0483 | 0.0499 |

Tabla 4.2. Mezclas con PS Grado HF 555 (Determinación por RMN).

| Muestra | 1a | 2a | 3a (1) | 3a (2) | 3a (3) | 4a | 5a |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| x | 0.07 | 0.10 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.15 | 0.18 |
| St (g) | 81.10 | 79.10 | 77.92 | 77.90 | 77.90 | 76.11 | 74.41 |
| PS (g) | 6.0740 | 7.9122 | 9.3461 | 9.3491 | 9.3500 | 11.4202 | 13.3960 |
| PB (g) | 5.1584 | 5.1590 | 5.1568 | 5.1577 | 5.1588 | 5.1577 | 5.1555 |
| X (g) | 0.7551 | 0.7358 | 0.7652 | 0.3714 | 1.0834 | 0.7272 | 0.7340 |

Tabla 4.3. Mezclas con PS Grado HH 103 (Determinación por RMN).

| Muestra | 1b | 2b | 3b | 4b | 5b |
|---------|--------|--------|--------|---------|---------|
| x | 0.07 | 0.10 | 0.12 | 0.15 | 0.18 |
| St (g) | 81.08 | 79.14 | 77.90 | 76.12 | 74.42 |
| PS (g) | 6.0715 | 7.9165 | 9.3426 | 11.4155 | 13.3950 |
| PB (g) | 5.1565 | 5.1581 | 5.1561 | 5.1584 | 5.1589 |
| X (g) | 0.7360 | 0.7510 | 0.7203 | 0.7426 | 0.7510 |

Separación de las fases

De cada mezcla, se tomó una alícuota y se la trasvasó a tubos graduados. Los tubos se centrifugaron a 6000 rpm a 10 °C en la ultracentrífuga descrita en el Cap. 2. La centrifugación se extendió hasta observarse visualmente una separación completa de las fases PS/St/t-ddm y PB/St/t-ddm, detectándose la interfaz como una línea bien nítida.

Con una jeringa se extrajo la fase superior, constituida por la solución de PB/St/t-ddm y se depositó en otro tubo limpio dejando sin extraer unos 5 mm por encima de la interfaz. El contenido de la interfaz se almacenó en un tercer tubo e incluyó el material ubicado a 5 mm por encima y por debajo de ésta.

Se midieron los siguientes volúmenes: el inicial de la mezcla y los de cada fase separada. Los tubos utilizados para almacenar la fase superior y la interfase luego de la extracción, fueron debidamente identificados.

Se repitió la centrifugación con los tubos conteniendo la fase inferior restante y superior, para verificar la ausencia de residuos de la interfaz.

En los casos en que se detectó poca eficiencia en la separación, se repitió el procedimiento de extracción.

4.2.2.3. Medición del t-ddm por GC

Las masas de t-ddm presentes en cada fase que corresponden a las muestras de la Tabla 4.1, se determinaron por GC utilizando un cromatógrafo gaseoso marca Hewlett Packard 5890 serie II con un detector de ionización de llama (FID). A continuación, se detallan las condiciones cromatográficas empleadas:

- Inyección: split abierto; temperatura: 250 °C.
- Columna: Econocap de Alltech, SE-30 megabore, largo: 30 m, diámetro: 0.53 mm, espesor: 1,2 µm.
- Horno: a 100 °C durante 1 min, luego se llevó hasta 150 °C a 10 °C/min y posteriormente a 250 °C a 20 °C/min.
- Detector: FID, temperatura: 260 °C.
- Presión en cabeza: 17 psi (N₂).

Antes de su inyección al cromatógrafo, las fases obtenidas de cada muestra fueron tratadas para eliminar el polímero presente en ellas (PS ó PB). El polímero perjudica las columnas, ya que puede quedar retenido y obstruirlas. El tratamiento propuesto consistió en lo siguiente:

- 1) Se tomó una alícuota exactamente medida de cada solución PS/St/t-ddm, PB/St/t-ddm y se le adicionó un volumen conocido de metanol (el cual precipita al polímero).

- 2) El precipitado se separó de la emulsión que conforman el St y el metanol y se midió el volumen resultante.
- 3) La emulsión se inyectó directamente al cromatógrafo.

El fundamento de este tratamiento fue considerar que todo el mercaptano permanecería en la emulsión y no sería precipitado con el polímero.

Cada muestra se inyectó por triplicado para corroborar la precisión de la técnica y la estabilidad de la matriz (St/metanol).

Para el cálculo de las concentraciones, se realizó una curva de calibrado mediante tres soluciones preparadas a partir de una solución madre de t-ddm en tolueno de 478 ppm (mg/L). Las soluciones se inyectaron por triplicado, obteniéndose la curva de la Fig. 4.2.

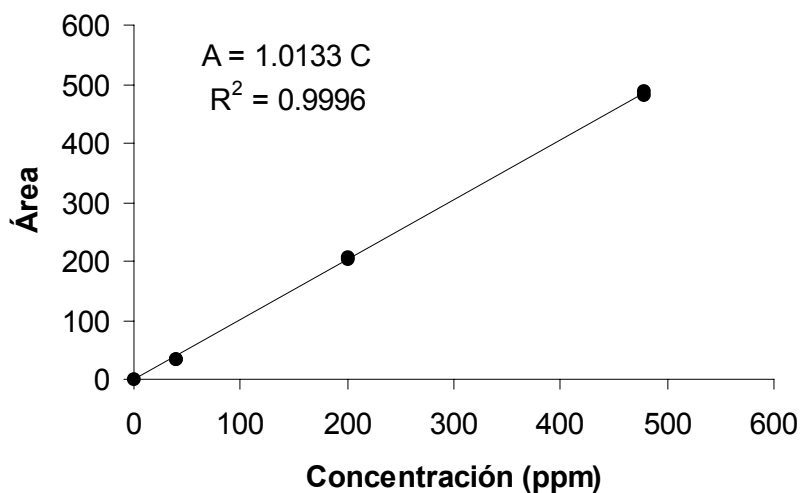


Figura 4.2. Curva de calibrado del t-ddm. Se representa el área vs. la concentración.

En la Tabla 4.4, se muestran los volúmenes de las alícuotas de cada una de las fases (V_{AI} y V_{AII}), la cantidad de metanol adicionado ($V_{MeOH, (I)}$ y $V_{MeOH, (II)}$) y el volumen de muestra resultante ($V_{I, res}$ y $V_{II, res}$) luego de la extracción del polímero precipitado.

Tabla 4.4. Medición del t-ddm por GC. Volúmenes Obtenidos luego de la Separación.

| Muestra | V_{AI} (mL) | V_{AII} (mL) | $V_{MeOH, (I)}$ (mL) | $V_{MeOH, (II)}$ (mL) | $V_{I, res}$ (mL) | $V_{II, res}$ (mL) |
|---------|---------------|----------------|----------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|
| 1 | 1.5 | 2.5 | 2.5 | 3.5 | 3.6 | 5.6 |
| 2 | 4 | 3.5 | 6 | 6 | 8.9 | 9 |
| 3 | 3 | 2 | 7.5 | 5 | 11.55 | 6.5 |
| 4 | 6.5 | 2.2 | 8.5 | 4.2 | 13.9 | 6 |

Los resultados de las concentraciones obtenidas por cromatografía para cada fase se muestran en la Tabla 4.5.

En base a las mediciones se calcularon los balances de masas globales teniendo en cuenta las diluciones para corroborar la técnica. En la Tabla 4.5, se muestran además, los gramos de t-ddm obtenidos de los balances.

Tabla 4.5. Concentraciones de t-ddm Obtenidas por GC.

| Muestra | $[X]^0$ (ppm) | $[X]_I$ (ppm) | $[X]_{II}$ (ppm) | $[X]_{II}/[X]_I$ | Masas de t-ddm totales (g) |
|---------|---------------|---------------|------------------|------------------|-------------------------------|
| 1 | 0.0523 | 0.0313 | 0.0368 | 1.176 | 0.0786 |
| 2 | 0.0499 | 0.0170 | 0.0338 | 1.988 | 0.0633 |
| 3 | 0.0483 | 0.0178 | 0.0326 | 1.831 | 0.0681 |
| 4 | 0.0499 | 0.0247 | 0.0363 | 1.469 | 0.0742 |

Si se comparan los valores de las masas de t-ddm obtenidas de los balances (Tabla

4.5) con la masa inicial de t-ddm (Tabla 4.1) se observan diferencias, indicando cierta imprecisión en los coeficientes de partición determinados por esta técnica. El error puede deberse a que al conformar el St y el metanol una emulsión, el t-ddm se particiona entre ambos.

4.2.2.4. Medición del t-ddm por RMN

La espectroscopia RMN constituye una de las técnicas analíticas más utilizadas para la elucidación estructural de moléculas, así como para llevar a cabo estudios de tipo dinámico, cinético y conformacional. Se trata de una técnica no destructiva cuyo campo de aplicación abarca la química orgánica, productos de síntesis, petroquímica, polímeros, estereoquímica, farmacología, etc.

Comparado con la espectroscopia infrarroja (IR), la RMN presenta algunas ventajas como picos más angostos, mayor precisión para el análisis cuantitativo, y además las muestras son más fáciles de preparar y de los espectros RMN se puede obtener una gran información respecto a la estructura molecular, por ejemplo:

- a) frecuencia de resonancia: naturaleza de los núcleos observados (H-1, C-13, F-19, P-3, etc.);
- b) número de señales: números de grupos de núcleos químicamente diferentes;
- c) intensidad de las señales: relativo al número de núcleos resonantes por grupo;
- d) multiplicidad de los acoplamientos: número de núcleos en la molécula, escalar acoplado al núcleo; y

e) corrimiento químico (ppm): naturaleza química de la estructura de los grupos observados.

En forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas RMN son (ver Fig. 4.3):

- 1.- Un imán superconductor.
- 2.- Un transmisor de radiofrecuencias (RF), capaz de emitir frecuencias precisas.
- 3.- Un receptor muy sensible capaz de detectar las señales débiles producidas por el núcleo en resonancia y las amplifique.
- 4.- Un detector que capte las señales.
- 5.- Un procesador de datos.

En esta técnica, el campo magnético aplicado se mantiene constante mientras un breve pulso de RF excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de RF cubre un amplio rango de frecuencias, los protones absorben individualmente la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar el estado del espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial, emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial. Un ordenador recoge los datos de intensidad vs. tiempo y los convierte en intensidad vs. frecuencia, esto es lo que se conoce como transformada de Fourier (FT - RMN).

En RMN-1H, el área bajo cada pico es directamente proporcional al número de

protones químicamente equivalentes que dan lugar a esa señal. Dichas áreas se muestran un trazo adicional denominado INTEGRAL, y permiten realizar un análisis cuantitativo de mezclas de sustancias de estructura conocida teniendo en cuenta el número de protones equivalentes que corresponden a cada señal. La cuantificación puede hacerse relativa a la concentración de alguno de los componentes de la mezcla, si esta es conocida o a la concentración de un componente extra agregado a la mezcla en una cantidad conocida (el “estándar interno”). Este compuesto debe cumplir con una serie de requisitos como por ejemplo proporcionar una señal limpia en el espectro, que no se superponga con las señales del analito que se desea cuantificar, y además debe ser soluble en el solvente elegido.

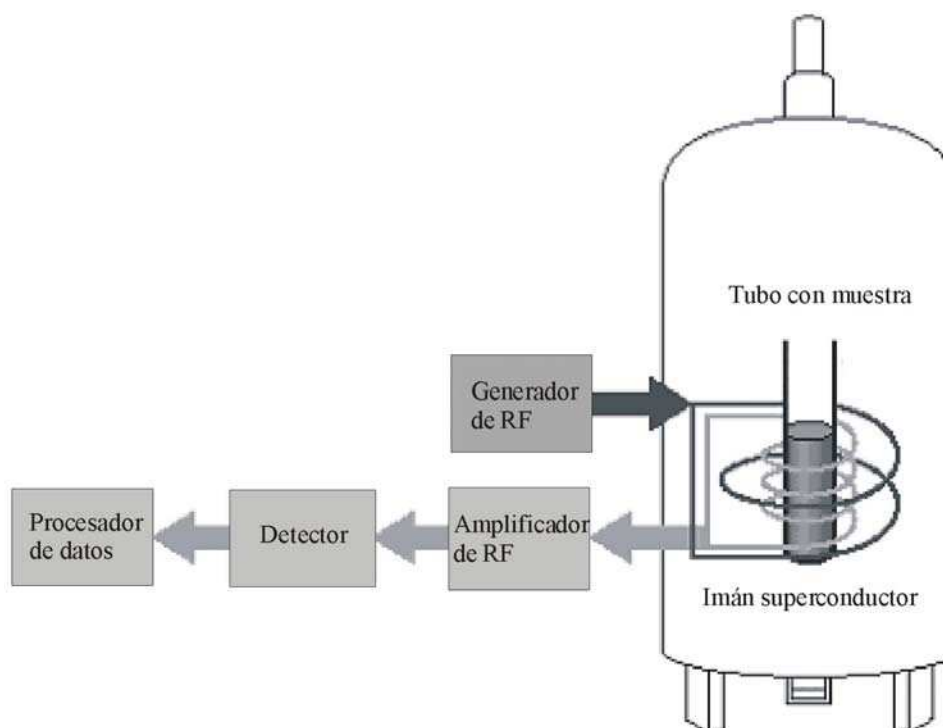


Figura 4.3. Esquema del equipo para medidas de RMN.

Para realizar los espectros, las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado (CDCl_3). Las muestras disueltas se colocaron en un tubo de vidrio que se situó dentro del

campo magnético del aparato. Se realizaron los espectros de todas las muestras representadas en las Tablas 4.2 y 4.3, y de las muestras testigos de St, PS, PB y t-ddm puros. El espectrómetro utilizado fue un Bruker AC200 (de 200 MHz) perteneciente al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

En las Figs 4.4, 4.6, 4.7 y 4.8, se muestran los espectros obtenidos de las muestras testigos.

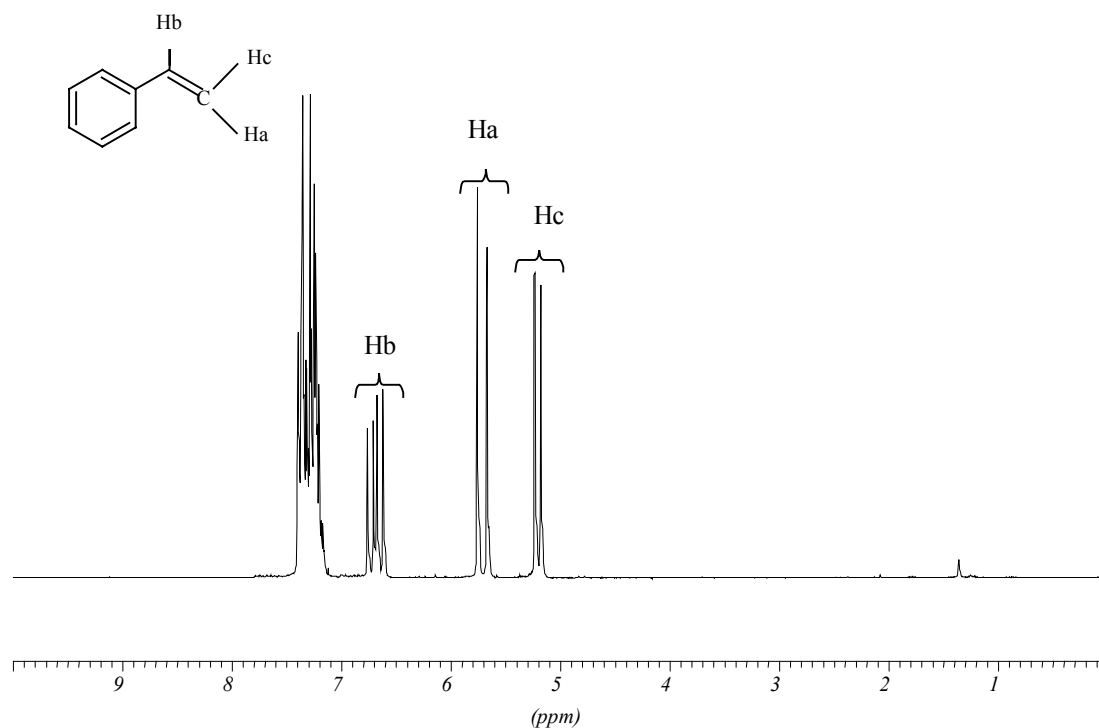


Figura 4.4. Espectro RMN-1H del St.

Para el St, se muestran además los acoplamientos producidos por los Hidrógenos indicados como a, b, y c (Fig. 4.5), los cuales no son equivalentes, ya que presentan diferentes constantes de acoplamiento.

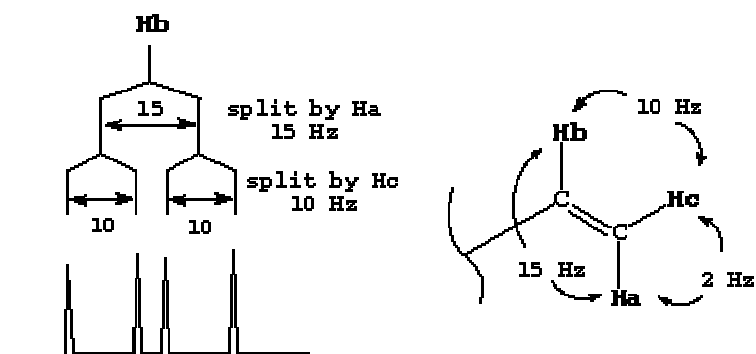


Figura 4.5. Acoplamiento de los Hidrógenos a, b y c del St.

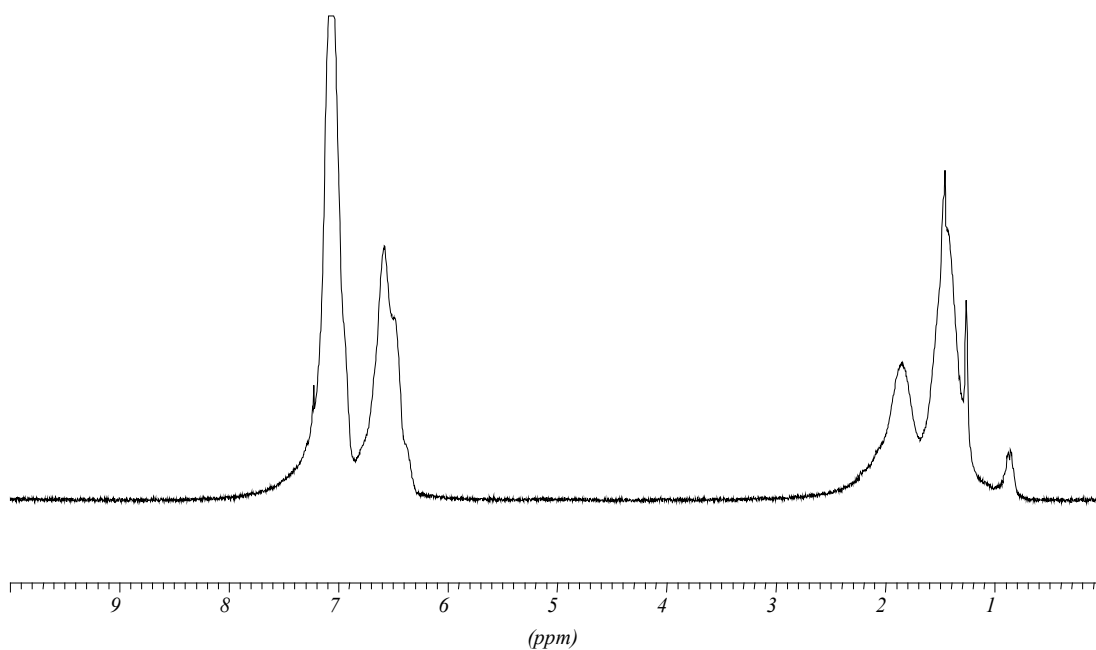


Figura 4.6. Espectro RMN- ^1H del PS.

Para la cuantificación en las mezclas, se integraron las curvas del St y del t-dm relativas al PB o al PS (cuyas concentraciones eran conocidas). Para ello, se asumió una

separación completa de estos polímeros en sus respectivas fases. El PS se cuantificó con la señal que aparece a 7.2 ppm correspondiente a los grupos aromáticos (Fig. 4.6) y el PB con la señal a 5.4 ppm correspondiente a los Hidrógenos de los dobles enlaces (ver Fig. 4.7).

En el espectro del t-ddm, la señal que aparece a un corrimiento de 1.3 ppm (ver Fig. 4.8) no corresponde a dicha molécula, por lo que se deduce que el patrón podría estar contaminado con impurezas. Para el análisis se tuvo en cuenta la señal que aparece a aproximadamente 0.8 ppm, que corresponde a los grupos metilos (18 protones en total).

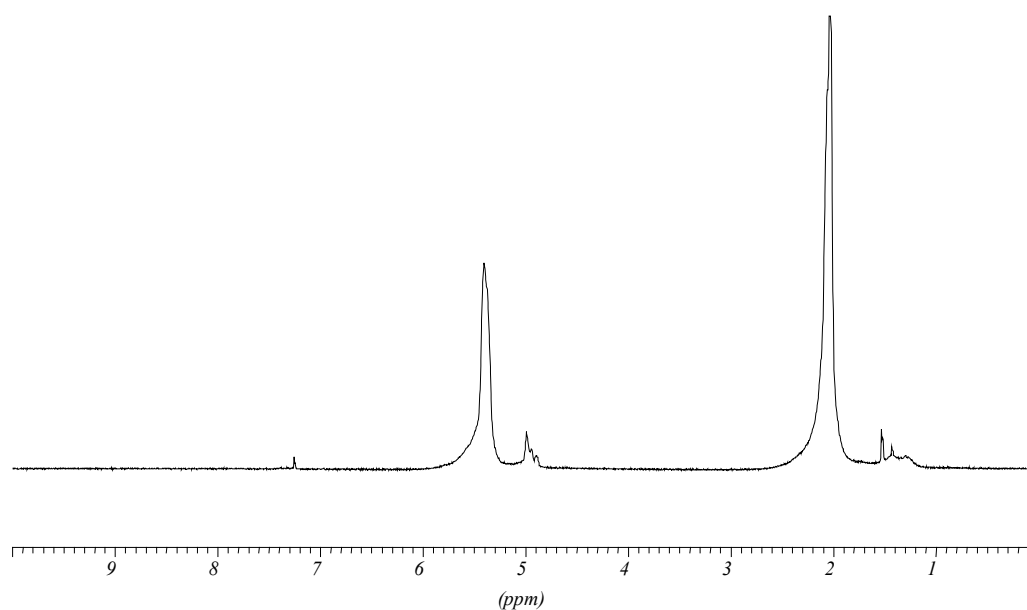


Figura 4.7. Espectro RMN-1H del PB.

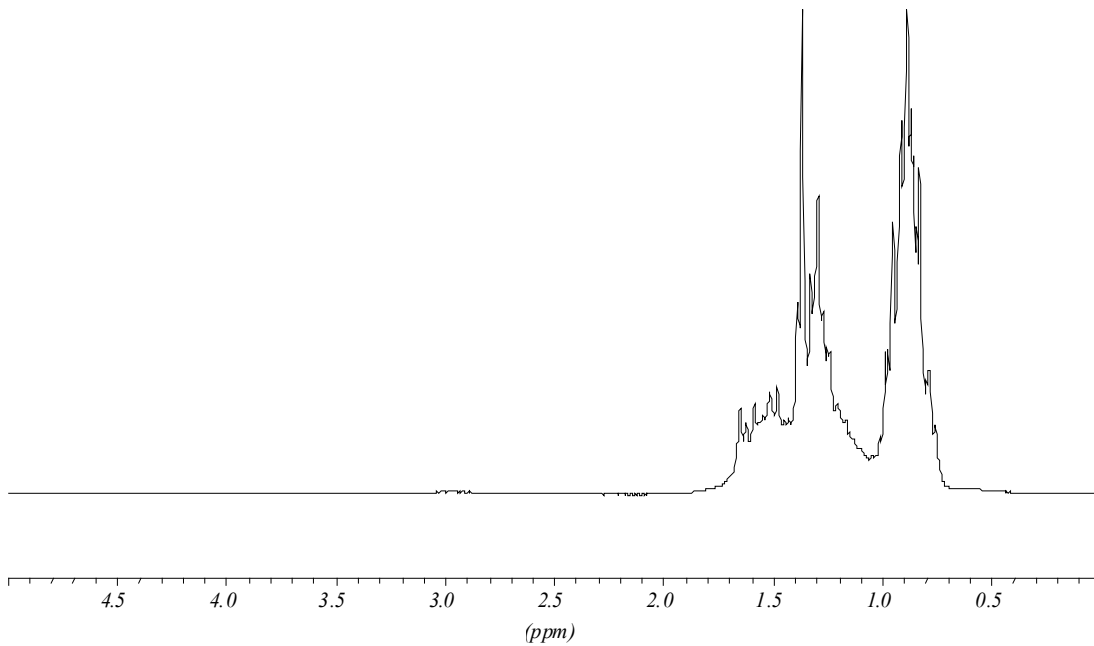


Figura 4.8. Espectro RMN-1H del t-ddm.

4.2.3. Cálculo del Coeficiente de Partición del t-ddm

El coeficiente de partición del modificador (X) en función de la conversión (x), se define de la siguiente manera:

$$K_X(x) = \frac{[X]_{II}}{[X]_I} = \frac{N_{XII}V_I}{N_{XI}V_{II}} \quad (4.1)$$

donde $[X]_{II}$ es la concentración molar del modificador en la fase gomosa y $[X]_I$ es la concentración del modificador en la fase rica en PS, o lo que es lo mismo la relación entre los moles de modificador de cada fase (N_{X_i}) sobre el volumen de dicha fase (V_i).

En la Tabla 4.6 se presentan las mediciones del t-ddm en cada fase y su concentración global inicial.

Tabla 4.6. Concentraciones del t-ddm Obtenidas por la Técnica de RMN.

| Muestra | $[X]^0$ (mol/L) | $[X]_I$ (mol/L) | $[X]_{II}$ (mol/L) | $[X]_{II}/[X]_I$ |
|---------|-----------------|-----------------|--------------------|------------------|
| 1a | 0.03769 | 0.03456 | 0.03389 | 0.9806 |
| 2a | 0.03647 | 0.03619 | 0.03567 | 0.9856 |
| 3a (1) | 0.03791 | 0.03654 | 0.03421 | 0.9362 |
| 3a (2) | 0.01840 | 0.01799 | 0.01678 | 0.9327 |
| 3a (3) | 0.05368 | 0.05279 | 0.05123 | 0.9704 |
| 4a | 0.03604 | 0.03572 | 0.03398 | 0.9513 |
| 5a | 0.03638 | 0.03438 | 0.03443 | 1.0015 |
| 1b | 0.03632 | 0.03510 | 0.03376 | 0.9618 |
| 2b | 0.03726 | 0.03715 | 0.03360 | 0.9045 |
| 3b | 0.03569 | 0.03419 | 0.03393 | 0.9925 |
| 4b | 0.03680 | 0.03631 | 0.03533 | 0.9730 |
| 5b | 0.03722 | 0.03702 | 0.03510 | 0.9430 |

Se observan valores del coeficiente de partición cercanos a 1, lo cual concuerda con la información bibliográfica obtenida del t-ddm para otros sistemas.

4.2.3.1 Efecto de la Concentración del Modificador

Como se mencionó antes, se prepararon mezclas utilizando PS grado HF 555, a tres concentraciones de t-ddm diferentes para determinar la influencia de esta variable sobre el coeficiente de reparto del modificador. Los resultados se muestran en la Fig. 4.9 (puntos) y en la Tabla 4.6.

Al aumentar la concentración de modificador de 0.0184 mol/L a 0.05368 mol/L, los coeficientes de reparto no experimentaron una variación apreciable y sus valores fueron

0.9327 para la concentración baja y 0.9704 para la más alta, que corresponden a una variación de un 5% aproximadamente al triplicar la concentración de modificador.

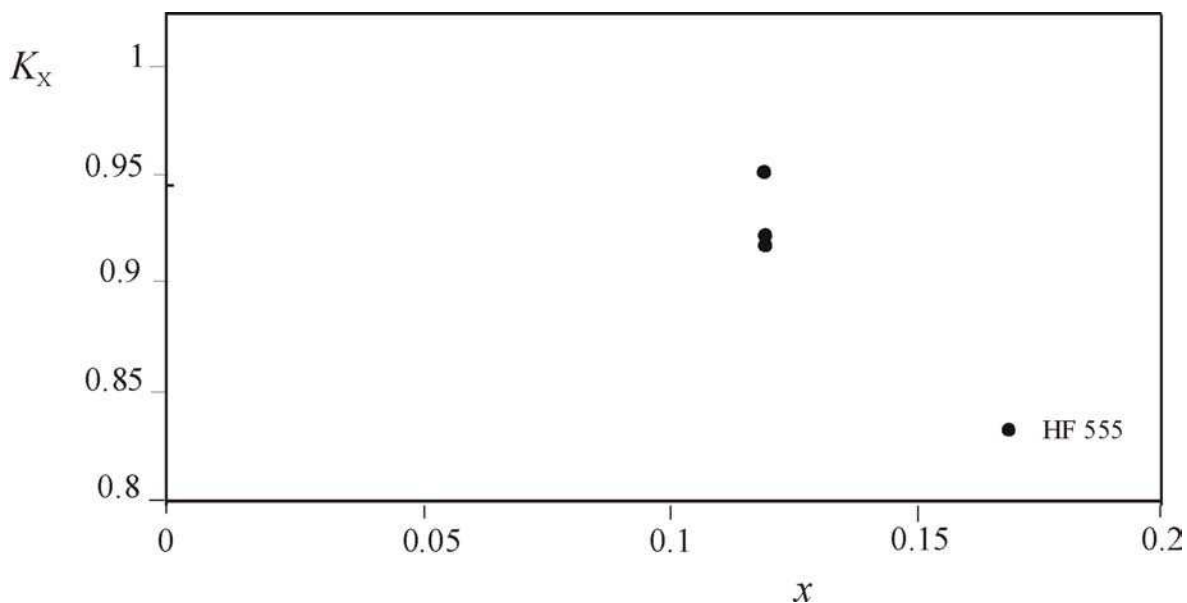


Figura 4.9. Coeficiente de partición del t-ddm. Efecto de la concentración del modificador.

En la literatura no se encontraron datos para los coeficientes de partición del t-ddm en mezclas PS/St/PB. En general, es de esperar que exista poca variación con la modificación de la concentración en el coeficiente del modificador y que su valor esté próximo a la unidad debido a la naturaleza orgánica similar que caracteriza a ambas fases incompatibles. No existe una diferencia importante de fuerza impulsora que justifique una preferencia del modificador hacia alguna de las fases. Los valores encontrados muestran una leve afinidad del modificador por la fase rica en PS (I).

4.2.3.2 Efecto de la Conversión

En la Fig. 4.10 se grafican los valores experimentales obtenidos (símbolos), para la partición del modificador y los ajustes correspondientes para dichos valores (líneas de trazos). En el rango de las conversiones analizadas, los valores del coeficiente de partición se mantuvieron aproximadamente constantes (ver Tabla 4.6 y Fig. 4.10). Se podría decir entonces que el coeficiente presenta el mismo comportamiento antes y después de la inversión de fases que según el experimento de análisis de volúmenes de fases (Cap. 2, 2.2.1), esto ocurre a un 11% de conversión, punto inferido por la igualdad de volúmenes de la fase rica en PS y de la fase gomosa, y determinado por interpolación de las dos curvas (Fig. 2.1).

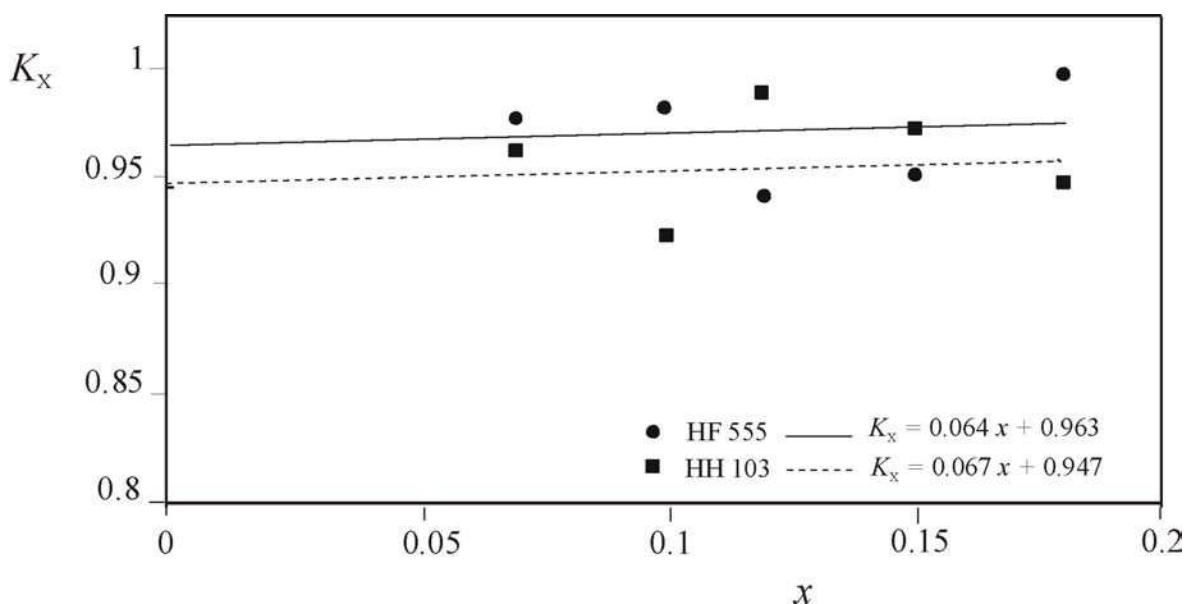


Figura 4.10. Coeficiente de partición del t-ddm. Efecto de la conversión del St.

4.2.3.3 Efecto del Peso Molecular del PS

El peso molecular del PS no modificó la partición del modificador entre las fases en el rango de conversiones estudiado (ver Tabla 4.6 y Fig. 4.10).

4.3. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL MONÓMERO

La concentración del monómero en cada fase se determinó por gravimetría y espectroscopia:

a) Gravimetría. En primer lugar, se pesó una cantidad determinada de cada solución PS/St o PB/St de las mezclas preparadas y separadas en el punto 4.2.2.2, en un vaso de precipitados previamente tarado, se precipitó el polímero con metanol y posteriormente se secó el precipitado bajo vacío hasta peso constante. El St presente en cada fase se determinó por diferencia entre la masa inicial de cada solución y la masa de polímero precipitado y seco.

b) Espectroscopia de RMN-1H. Se procedió del mismo modo que para la determinación del mercaptano, analizándose el pico correspondiente al hidrógeno Ha del St (ver Fig. 4.4) cuya señal se observa a un corrimiento de 5.7 ppm, aproximadamente.

Por ambas técnicas, se analizaron las mismas muestras que en el punto 4.2.2.2.

4.3.1. Cálculo del Coeficiente de Partición del St

El coeficiente de partición del monómero St en función de la conversión (x), se calcula a partir de:

$$K_{St}(x) = [St]_I / [St]_{II} \quad (4.2)$$

donde $[St]_I$ es la concentración del monómero St en la fase rica en PS y $[St]_{II}$ es la concentración del monómero St en la fase gomosa.

La Tabla 4.7 presenta la concentración global inicial del monómero y los resultados obtenidos de las concentraciones en cada fase por ambas técnicas (gravimetría y espectroscopia RMN).

Tabla 4.7. Concentraciones del St.

| Muestra | $[St]^0$ | $[St]_I^a$ | $[St]_{II}^a$ | $[St]_I/[St]_{II}^a$ | $[St]_I^b$ | $[St]_{II}^b$ | $[St]_I/[St]_{II}^b$ |
|---------|----------|------------|---------------|----------------------|------------|---------------|----------------------|
| 1a | 7.785 | 7.547 | 7.693 | 0.981 | 7.501 | 7.655 | 0.9799 |
| 2a | 7.604 | 7.552 | 7.682 | 0.983 | 7.523 | 7.673 | 0.9804 |
| 3a (1) | 7.491 | 7.381 | 7.547 | 0.978 | 7.401 | 7.498 | 0.9871 |
| 4a | 7.316 | 7.209 | 7.319 | 0.985 | 7.226 | 7.364 | 0.9813 |
| 5a | 7.154 | 6.903 | 6.994 | 0.987 | 7.002 | 7.122 | 0.9832 |
| 1b | 7.771 | 7.495 | 7.783 | 0.963 | 7.476 | 7.699 | 0.9710 |
| 2b | 7.615 | 7.134 | 7.581 | 0.941 | 7.201 | 7.570 | 0.9512 |
| 3b | 7.498 | 7.185 | 7.547 | 0.952 | 7.146 | 7.500 | 0.9528 |
| 4b | 7.327 | 7.078 | 7.388 | 0.958 | 7.103 | 7.405 | 0.9592 |
| 5b | 7.164 | 7.025 | 7.287 | 0.964 | 7.130 | 7.325 | 0.9734 |

^a Mediciones gravimétricas.

^b Análisis por espectroscopia RMN.

4.3.1.1. Efecto de la Conversión

En las siguientes Figuras, se muestran en símbolos los valores de coeficientes de partición en función de la conversión, obtenidos por gravimetría (Fig. 4.11) y por la técnica de RMN (Fig. 4.12) para las muestras 1-5a y 1-5b con diferentes pesos moleculares de PS (correspondientes a los grados HF 555 y HH 103). Se graficaron los ajustes (líneas de trazos) y se extrapolaron a cero, obteniéndose las funciones lineales correspondientes.

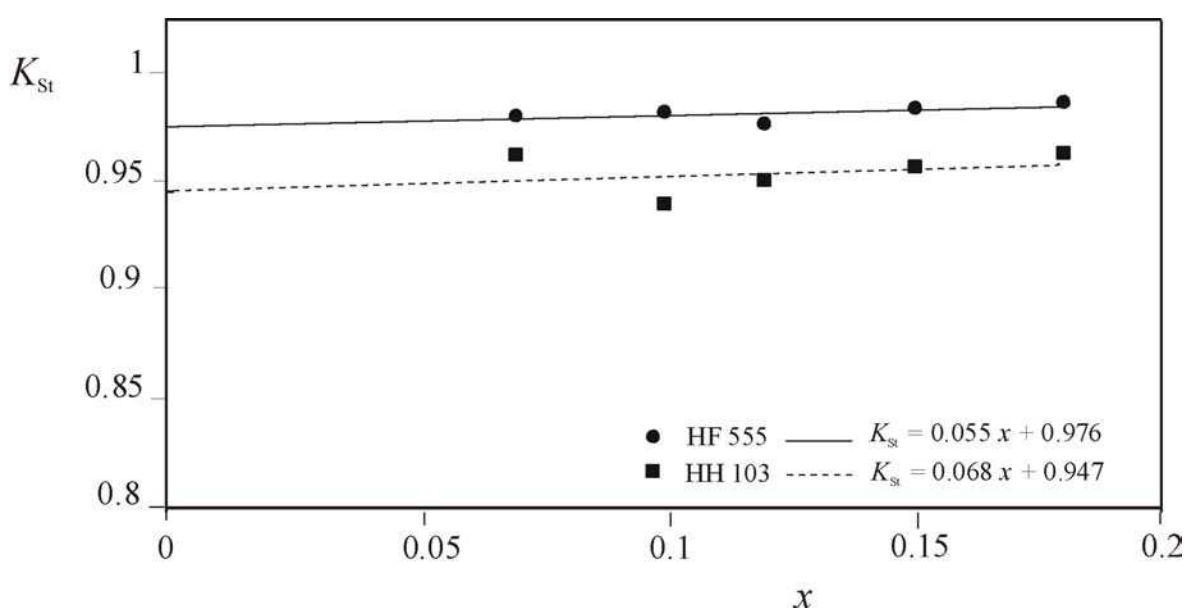


Figura 4.11. Coeficiente de partición del St para diferentes conversiones emuladas. Determinación gravimétrica.

Los valores de coeficientes de partición obtenidos por ambas técnicas presentan gran similitud entre sí, lo que expresa una buena exactitud de los resultados.

El coeficiente de partición del St determinado experimentalmente por ambas técnicas analíticas, se mantuvo prácticamente constante con la conversión en el intervalo estudiado (7 a 18% de conversión), ver Figs. 4.11 y 4.12 y Tablas 4.7 y 4.8. En todos los

casos, los valores numéricos fueron menores que la unidad, lo que confirma la afinidad que presenta el monómero por la fase gomosa con respecto a la fase PS. Estos resultados coinciden con los reportados por Ludwico y Rosen (1975), y por García *et al.* (2002) quienes encontraron un leve incremento del coeficiente con la conversión y también valores inferiores a uno.

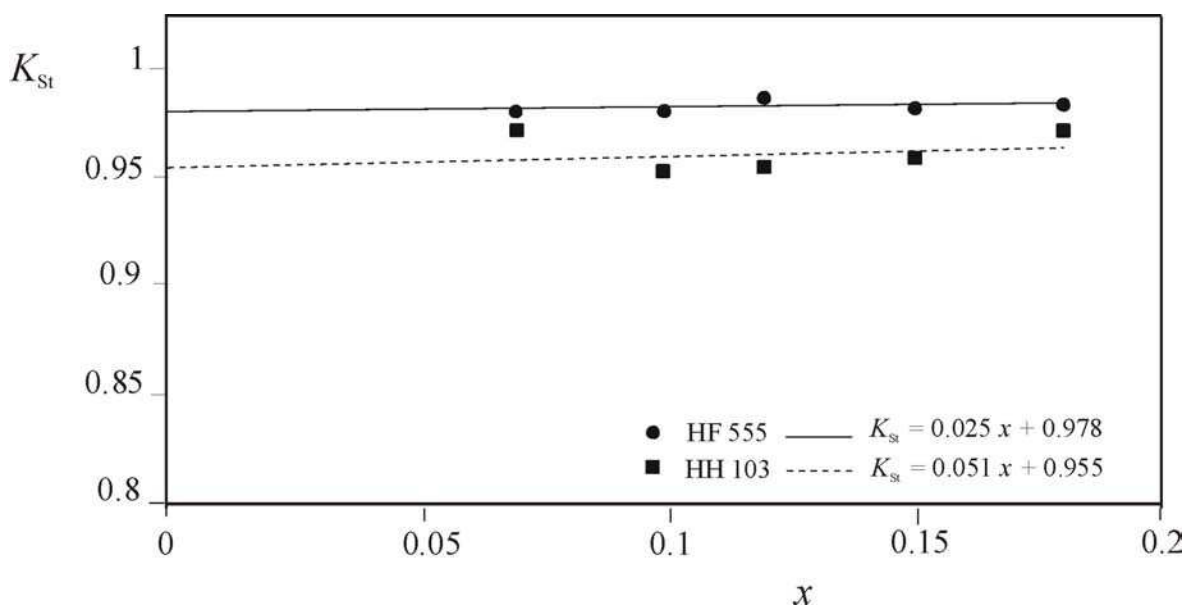


Figura 4.12. Coeficiente de partición del St para diferentes conversiones emuladas. Determinación por RMN.

4.3.1.2. Efecto del Peso Molecular del PS

La variación del coeficiente de partición del St con el cambio en el peso molecular del PS es poco significativa (ver Figs. 4.11 y 4.12). No obstante, en las determinaciones con PS de mayor peso molecular (grado HH 103, muestras 1-5b) los coeficientes registrados fueron ligeramente superiores a aquellos obtenidos con las muestras preparadas con el PS de menor peso molecular (grado HF 555, muestras 1-5a), ver Tablas 4.7 y 4.8.

Para tiempos no muy prolongados, es decir que no se haya alcanzado el equilibrio entre las fases, este comportamiento puede asociarse al aumento de la viscosidad de la fase rica en PS por el aumento en la masa molar del PS, desfavoreciendo así, el transporte del monómero hacia dicha fase.

4.4. ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL SOBRE LA INFLUENCIA DEL MODIFICADOR EN LA ESTRUCTURA MOLECULAR DEL HIPS OBTENIDO POR EL PROCESO EN MASA

4.4.1 Síntesis

Experimento 4. Reacción en masa a 120 °C con agregado de modificador

Se realizó una polimerización batch isotérmica a 120 °C, similar al Experimento 2 del Cap. 2, pero en este caso con el agregado de un modificador, t-ddm. La receta y las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Receta Empleada en la Reacción y Condiciones Experimentales.

| | |
|------------------------------|--------|
| St (g) | 776.58 |
| Solvente (Tolueno) (g) | 82.64 |
| Iniciador (BPO) (g) | 0.589 |
| PB (g) | 46.62 |
| Modificador (t-ddm) (g) | 0.372 |
| Temperatura °C | 120* |
| Velocidad de agitación (rpm) | 125 |

* con un calentamiento inicial de 1 °C/min

El iniciador químico utilizado fue BPO. El reactor utilizado y el procedimiento de síntesis fue el mismo que el descrito en el Cap. 2 para los Experimentos 1 y 2. Se disolvió

el PB en el St agitándolo por 12 hs a temperatura ambiente en un matraz aforado de 1 L de capacidad, se le adicionó el modificador y el solvente y luego se introdujo la solución resultante en el reactor. Cuando la temperatura en el reactor alcanzó los 70 °C, se incorporó el iniciador y se inició un calentamiento a 1 °C/min, hasta alcanzar los 120 °C. Los reactivos (St, PB, y BPO) se tomaron del mismo stock que los correspondientes a los Experimentos 1 y 2 (Cap. 2). El t-ddm utilizado fue el mismo que se empleó en la preparación de las mezclas para la determinación del coeficiente de partición (4.2.2.2).

4.4.2 Caracterización de las Muestras

Se tomaron muestras a lo largo de la reacción determinándose: a) conversión y eficiencia de injerto del St, por gravimetría; y b) distribución de pesos moleculares del PS libre por CLE, con detección UV-índice de refracción. Las técnicas empleadas fueron las mismas que las descritas en el Cap. 2. El cromatógrafo fue el mismo que se usó para las determinaciones anteriores (Cap. 2 y 3), en este caso con el detector de absorbancia UV Waters 440 (a 254 nm) y con un refractómetro diferencial (RD) Waters R-401 (termostatizado a 35 °C). Para el cálculo de los pesos moleculares se usó la calibración directa para el PS que se presentó en el Cap. 3.

4.4.3. Resultados Experimentales de la Polimerización

Las evoluciones medidas de la conversión, de la eficiencia de injerto, y de los pesos moleculares medios del PS libre se presentan en la Tabla 4.9 y se grafican en la Fig. 4.13a), b), y d), respectivamente. En dichas tabla y figura también se comparan los resultados con los correspondientes al Experimento 2 sin modificador. La etapa de prepolimerización se detuvo a una conversión de 29%, correspondiente a un tiempo de

reacción de 80 min. La etapa de finalización concluyó a un tiempo de reacción de 1820 min correspondiente a una conversión de 98%. Si se comparan los valores de conversión obtenidos en ambos Experimentos 2 y 4 (reacciones llevadas a cabo utilizando prácticamente las mismas condiciones e igual receta de reacción excepto por el agregado del modificador en el caso del Experimento 4), como era de esperar, se observan valores muy similares [no se muestran juntos por problemas de visualización, ver Figs. 2.4a) y 4.13a)]. También se graficó el perfil de temperatura aplicado. En el caso de los pesos moleculares del PS libre, se observa una disminución para el Experimento 4 con respecto al Experimento 2, debido al modificador. Esta caída, para el caso de la muestra que corresponde al valor más alto de conversión analizado (aproximadamente 75%) representa un 19% para el \overline{M}_n y un 15% para el \overline{M}_w . A bajas conversiones, se observan eficiencias de injerto menores en presencia del modificador [Fig. 4.13b)].

Tabla 4.9. Resultados de la Polimerización para los Experimentos 2 y 4.

| Variables | | Resultados ^a | | | | | | |
|--------------------------------------|---------|-------------------------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| x | [%] | Exp. 2 | 10.2 (8.5) | 21 (20.8) | 28 (31) | 52.7 (50.5) | 75.6 (73.6) | 97 (95.5) |
| | | Exp. 4 | 10.8 (8) | 21.8 (26) | 27.3 (30) | 50.5 (50) | 74.8 (73) | 98 (95.6) |
| t | min | Exp. 2 | 40 | 55 | 80 | 282 | 642 | 1807 |
| | | Exp. 4 | 40 | 65 | 75 | 280 | 640 | 1820 |
| E_{St} | [%] | Exp. 2 | 30 (18.8) | 27 (18.3) | 25 (18) | 20 (15) | 18 (12) | 16 (10) |
| | | Exp. 4 | 25 (18) | 24 (17.5) | 22 (17.2) | 26 (14.5) | 20 (11.7) | — ^b (10) |
| $\overline{M}_{n,PS} \times 10^{-3}$ | [g/mol] | Exp. 2 | 67 (63) | 78 (58) | 75 (60) | 98 (92) | 117 (116) | 134 (137) |
| | | Exp. 4 | 52.2 (50) | 55.3 (51) | 63.7 (59) | 80 (77) | 95.1 (96) | — ^b (110) |
| $\overline{M}_{w,PS}$ | — | Exp. 2 | 2.03 (1.91) | 1.72 (1.91) | 2.07 (2) | 2.5 (2.63) | 2.67 (2.75) | 2.79 (2.7) |
| $\overline{M}_{n,PS}$ | — | Exp. 4 | 2.32 (2.06) | 2.22 (1.92) | 2 (1.71) | 2.63 (2.53) | 2.78 (2.71) | — ^b (2.67) |

^a Las mediciones se muestran en letra “negrita”, mientras que las predicciones del modelo se muestran en fuente normal y entre paréntesis.

^b No se pudo determinar experimentalmente debido a que no fue posible la disolución de la muestra.

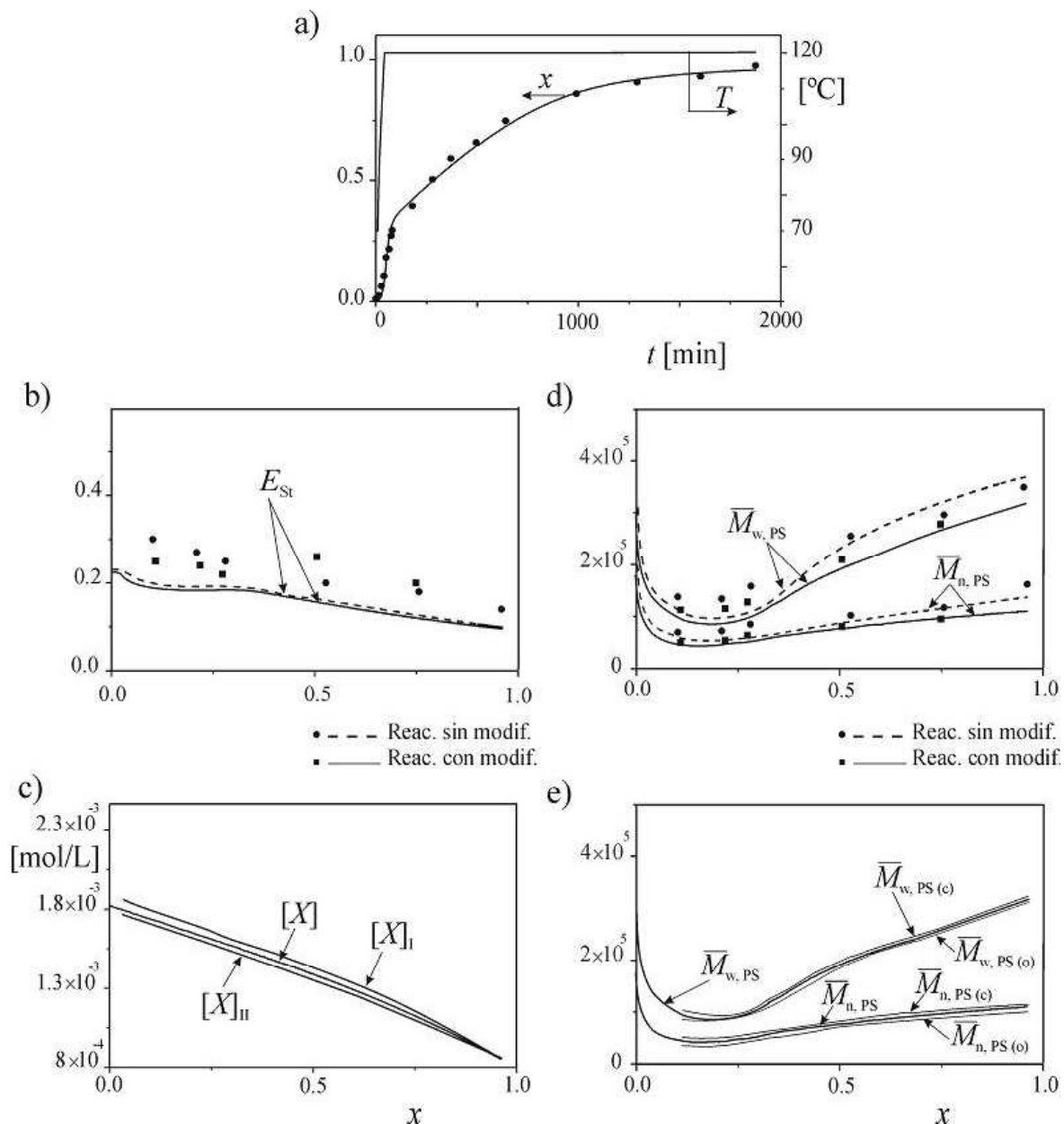


Figura 4.13. Experimentos 2 [b) y d)] y 4 [a)-e)]. a) Evolución de la temperatura y de la conversión para el Experimento 4. b) Eficiencia de injerto del St vs. conversión para ambos experimentos. c) Evolución predicha de la concentración del modificador. d) Pesos moleculares del PS libre para ambos experimentos. e) Pesos moleculares del PS libre global (trazo grueso) y para el PS en la fase continua y en la región de las oclusiones (trazo fino) predichos para el Experimento 4.

4.4.4. Modelo de Polimerización

El modelo matemático empleado es el mismo que se desarrolló en el Cap. 2, y las ecuaciones correspondientes se muestran en el Apéndice A. El modelo se usó para predecir las variables globales y la evolución de los pesos moleculares medios del PS libre.

Los valores de las constantes de transferencia al modificador (k_{fx} y k'_{fx}) se tomaron de la literatura siendo: $k_{fx} = k'_{fx} = 6.0 \times 10^6 e^{-6640/RT}$ [L/mol s], Brandup e Immergut (1989).

De las determinaciones del coeficiente de partición del modificador obtenidos en el punto 4.2.3 para el caso del PS de menor masa molar, se obtuvo la siguiente relación lineal entre el coeficiente y la conversión: $K_x = 0.963 + 6.4 \times 10^{-2} x$.

Para el coeficiente de partición del iniciador (BPO) se empleó la misma función que la obtenida en el Cap. 2.

4.4.5. Resultados de la Simulación

Las principales predicciones del modelo se presentan en la Fig. 4.13 y en la Tabla 4.9. Se comparan las mediciones con las predicciones para ambos experimentos. En general, existe una razonable concordancia. La Fig. 4.13a) muestra que la evolución de la conversión para el Experimento 4 es prácticamente similar a la del Experimento 2 [Fig. 2.4a)]. La eficiencia de injerto de St [Fig. 4.13b)] es levemente menor en el Experimento 4 y esto se debe a los menores pesos moleculares de las ramas de St producidas en presencia del modificador y a que el número de injertos generados por ataque del iniciador es similar en ambos casos. A mayores conversiones este efecto se

compensa en parte con la menor probabilidad de que ocurran las reacciones de transferencia a la goma que son las que generan los injertos (ya que el iniciador químico está prácticamente consumido). Las diferencias encontradas en las eficiencias de injerto predichas para el Experimento 2 y 4 no son muy importantes. Luego de la separación de fases, el modificador se particiona entre las dos fases según la función obtenida en el punto 4.2.3. Las concentraciones del modificador predichas por el modelo se muestran en la Fig. 4.13c) siendo mayor la correspondiente a la fase rica en PS. Al final de la polimerización, el modificador se consume un 55%, aproximadamente. Las predicciones para los pesos moleculares del PS libre se muestran en las Figs. 4.13d) y e). En la Fig. 4.13d), se comparan las simulaciones para ambos experimentos. Como se observa, la diferencia de pesos moleculares se evidencia más en las altas conversiones (mayores al 50%). Al finalizar la polimerización la disminución en los pesos moleculares medios fue de un 20% aproximadamente para el Experimento 4. En la Fig. 4.13e), se graficaron además los pesos moleculares del PS libre que predice el modelo en cada región [fase continua (c) y región de las oclusiones (o)], observándose un comportamiento similar al predicho por el modelo para el Experimento 2, pero con pesos moleculares más bajos. Si bien en dicha Fig. no se aprecia lo suficiente, la diferencia entre los pesos moleculares medios obtenidos del PS libre global y del PS de la fase continua es menor en el Experimento 4 que en el Experimento 2, y esto se debe a la afinidad que presenta el modificador por la fase rica en PS (I).

4.5. CONCLUSIONES

Se calcularon los coeficientes de partición de las especies de bajo peso molecular [el monómero (St) y el modificador (t-ddm)], a partir de experimentos que emularon la

polimerización en masa. En el caso del St se emplearon técnicas gravimétricas y espectroscópicas y los resultados obtenidos por ambas técnicas analíticas concuerdan entre sí. Además, los valores obtenidos y el comportamiento del coeficiente de partición es similar al reportado en la literatura para este sistema. Para el t-ddm, se emplearon dos técnicas: la GC (que no proporcionó buenos resultados por el tratamiento previo que debió hacerse a las muestras para poder inyectarlas al cromatógrafo); y la espectroscopia RMN. Si bien los resultados obtenidos por esta última parecen ser razonables, para integrar la señal correspondiente al mercaptano y poder hacer la cuantificación fue necesario aumentar en gran medida la resolución del equipo (debido a la gran diferencia de concentraciones entre éste y las demás especies de la mezcla). Esto trajo como consecuencia un aumento en los errores de la determinación. Sin embargo, ambas técnicas reflejan una afinidad del modificador por la fase rica en PS.

En la polimerización con el agregado del modificador se observó una disminución significativa en los pesos moleculares medios del PS libre, como era de esperar.

La incorporación del coeficiente de partición al modelo de polimerización no provocó grandes diferencias en los pesos moleculares del PS libre producido en ambas fases con respecto a las predicciones en ausencia de modificador. El motivo principal es que el valor de dicho coeficiente se encuentra en todo momento muy próximo a la unidad.

| | |
|--|-----|
| CAPÍTULO 4 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE PARTICIÓN DEL INICIADOR Y EL MONÓMERO, Y SU INCORPORACIÓN AL MODELO DE POLIMERIZACIÓN. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MODIFICADOR EN LA ESTRUCTURA MOLECULAR | 105 |
| 4.1. INTRODUCCIÓN | 105 |
| 4.1.1. Motivación y Objetivos | 105 |
| 4.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL TER DODECIL MERCAPTANO | 108 |
| 4.2.1. Consideraciones Básicas | 108 |
| 4.2.2. Trabajo Experimental | 108 |
| 4.2.2.1. Purificación del Monómero | 108 |
| 4.2.2.2. Preparación de las Mezclas | 109 |
| 4.2.2.3. Medición del t-ddm por GC | 112 |
| 4.2.2.4. Medición del t-ddm por RMN | 115 |
| 4.2.3. Cálculo del Coeficiente de Partición del t-ddm | 121 |
| 4.2.3.1 Efecto de la Concentración del Modificador | 122 |
| 4.2.3.2 Efecto de la Conversión | 124 |
| 4.2.3.3 Efecto del Peso Molecular del PS | 125 |
| 4.3. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL MONÓMERO | 125 |
| 4.3.1. Cálculo del Coeficiente de Partición del St | 126 |
| 4.3.1.1. Efecto de la Conversión | 127 |
| 4.3.1.2. Efecto del Peso Molecular del PS | 128 |
| 4.4. ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL sobre la influencia DEL MODIFICADOR en LA ESTRUCTURA MOLECULAR DEL HIPS OBTENIDO POR EL PROCESO EN MASA | 129 |
| 4.4.1 Síntesis | 129 |
| 4.4.2 Caracterización de las Muestras | 130 |
| 4.4.3. Resultados de la Polimerización | 130 |
| 4.4.4. Modelo de Polimerización | 133 |
| 4.4.5. Resultados de la Simulación y Discusión | 133 |

| | |
|------------------------|-----|
| 4.5. conclusiones..... | 134 |
|------------------------|-----|

| | |
|--|-----|
| TABLA 4.1. MEZCLAS CON PS GRADO HH 103 (DETERMINACIÓN POR GC). . | 110 |
| TABLA 4.2. MEZCLAS CON PS GRADO HF 555 (DETERMINACIÓN POR RMN). | 110 |
| TABLA 4.3. MEZCLAS CON PS GRADO HH 103 (DETERMINACIÓN POR RMN). | 111 |
| TABLA 4.4. MEDICIÓN DEL T-DDM POR GC. VOLÚMENES OBTENIDOS LUEGO DE LA SEPARACIÓN. | 114 |
| TABLA 4.5. CONCENTRACIONES DE T-DDM OBTENIDAS POR GC. | 114 |
| TABLA 4.6. CONCENTRACIONES DEL T-DDM OBTENIDAS POR LA TÉCNICA DE RMN. | 122 |
| TABLA 4.7. CONCENTRACIONES DEL ST. | 126 |
| TABLA 4.8. RECETA EMPLEADA EN LA REACCIÓN Y CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 129 |
| TABLA 4.9. RESULTADOS DE LA POLIMERIZACIÓN PARA LOS EXPERIMENTOS 2 Y 4. | 131 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.1. Estructura del t-ddm..... | 107 |
| Figura 4.2. Curva de calibrado del t-ddm. Se representa el área vs la concentración..... | 113 |
| Figura 4.3. Esquema del equipo para medidas de RMN..... | 117 |
| Figura 4.4. Espectro RMN-1H del St..... | 118 |
| Figura 4.5. Acoplamiento de los Hidrógenos a, b y c del St..... | 119 |
| Figura 4.6. Espectro RMN-1H del PS..... | 119 |
| Figura 4.7. Espectro RMN-1H del PB..... | 120 |
| Figura 4.8. Espectro RMN-1H del t-ddm..... | 121 |
| Figura 4.9. Coeficiente de partición del t-ddm. Efecto de la concentración del modificador..... | 123 |
| Figura 4.10. Coeficiente de partición del t-ddm. Efecto de la conversión del St..... | 124 |
| Figura 4.11. Coeficiente de partición del St para diferentes conversiones emuladas. Determinación gravimétrica..... | 127 |
| Figura 4.12. Coeficiente de partición del St para diferentes conversiones emuladas. Determinación por RMN..... | 128 |
| Figura 4.13. Experimentos 2 [b) y d)] y 4 [a)-e)]; $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$: variables medidas y predichas. a) Evolución de la temperatura y de la conversión para el experimento 4. b) Eficiencia de injerto del St vs. conversión para ambos experimentos. c) Evolución predicha de la concentración del modificador. d) Pesos moleculares del PS libre para ambos experimentos. e) Pesos moleculares del PS libre global (trazo grueso) y para el PS en la fase continua y en la región de las oclusiones (trazo fino) predichos para el experimento 4..... | 132 |

CAPÍTULO 5**CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS****5.1. CONCLUSIONES**

A pesar de la importancia industrial que presenta el HIPS, la información existente en la literatura relacionada al modelado matemático del proceso heterogéneo es relativamente escasa. Por el contrario, existe abundante información respecto al proceso de síntesis y a las características mecánicas del material. Las investigaciones realizadas en esta Tesis han involucrado experimentos de síntesis, caracterización molecular y morfológica, y modelado matemático del proceso de polimerización en masa para la producción de HIPS.

La caracterización molecular y morfológica del HIPS determina muchas de las propiedades físicas del material y el conocimiento de sus interrelaciones permitiría desarrollar estrategias de síntesis para poder producir materiales con calidades predeterminadas.

Se presentaron experimentos sobre la síntesis en masa del HIPS, para diferentes condiciones y recetas de reacción. Asociado a ellos, se presentó un modelo matemático que se aproxima a las condiciones reales del proceso ya que considera la heterogeneidad del sistema. El modelo tiene en cuenta la distribución entre las fases de las especies presentes en la mezcla de reacción. Para ello se tomaron de la literatura datos de los coeficientes de

partición para las diferentes especies con excepción del modificador. En este caso, no se disponía de información bibliográfica, por lo cual dicho coeficiente se determinó experimentalmente, empleando dos técnicas analíticas. Adicionalmente, se determinó experimentalmente el coeficiente de partición del monómero y se lo comparó con los de la literatura. En general, no se encontraron grandes desviaciones con respecto a lo informado en la literatura: tanto el monómero como el modificador se distribuyen entre las fases de manera bastante equitativa mostrando una leve afinidad por alguna de ellas, lo que da por resultado coeficientes de partición cercanos a la unidad en el rango de las conversiones analizadas. El agregado del modificador a la receta de reacción sirvió para analizar el efecto que tiene sobre la estructura molecular del HIPS.

Los datos experimentales obtenidos permitieron convalidar el modelo y ajustar parámetros cinéticos. En todos los casos, se observó una buena concordancia entre los valores experimentales y los simulados. En particular, el modelo heterogéneo permitió predecir las mayores polidispersiones observadas en los procesos en masa. Con este objetivo, se analizó una muestra de finales de la polimerización, con el resultado que la polidispersión aumentó aproximadamente un 10% cuando se cambió del modelo homogéneo al heterogéneo.

Las medidas por CLE pueden enriquecerse considerablemente si se las combinan con predicciones de un modelo de polimerización representativo que prediga la macroestructura molecular detallada. El modelo de polimerización se combinó con un modelo de fraccionamiento cromatográfico para determinar la eficiencia de injerto a partir del análisis por UV del polímero total. Se predijeron las distribuciones de pesos moleculares bivariantes de las distintas topologías de CI a partir de las cuales se simularon los cromatogramas. El método se aplicó a una polimerización en masa donde los errores

asociados a las contaminaciones por el método de extracción por solventes en la determinación de la eficiencia de injerto son importantes. Como era de esperar, los valores de eficiencia de injerto obtenidos por este método para las tres muestras analizadas, fueron mucho menores que los experimentales. El método desarrollado permite una estimación rápida y confiable de esta relevante característica, que afecta fuertemente a las propiedades mecánicas del HIPS.

El modelo de polimerización desarrollado fue empleado para analizar la influencia de la homogeneidad/heterogeneidad del sistema durante la síntesis del HIPS sobre la estructura molecular obtenida y otras propiedades como ser la eficiencia de injerto. A tales efectos se compararon dos polimerizaciones equivalentes: una en masa y otra en solución (esta última tomada de la literatura). Utilizando en las recetas las mismas relaciones de reactivos para ambas polimerizaciones, se pudo corroborar la influencia del efecto gel sobre los pesos moleculares, que los incrementa considerablemente cuando se trabaja en masa.

Respecto a la caracterización de los tamaños de partículas, se implementaron diferentes técnicas, algunas tomadas directamente de la literatura y otras desarrolladas en esta Tesis pero que no dieron buenos resultados. Los valores de diámetros de partículas medios obtenidos no fueron reproducibles. El mayor inconveniente se presentó en la etapa previa de tratamiento de la muestra. En todos los casos las técnicas involucraron: 1) la separación de la fase dispersa mediante disolución selectiva de la matriz de PS, con tratamiento previo o no de las partículas gomosas (con la finalidad de conferir mayor rigidez a las partículas) y 2) la caracterización del material mediante SEM o DLS. Los métodos de disolución mostraron tener limitaciones e inconvenientes relacionados con el solvente elegido y con el grado de entrecruzamiento de las partículas que originaron

distorsiones tanto en el tamaño como así también en su morfología. Se pretende continuar abordando este tema.

Las investigaciones descriptas en esta Tesis han contribuido a interpretar los complejos procesos que ocurren durante la síntesis del HIPS y sus efectos sobre las propiedades finales del producto.

5.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Se propone investigar las distintas técnicas de caracterización tales como DLS, turbidimetría (T) y microscopia electrónica (SEM y TEM) para la determinación experimental de la morfología y de la DTP en el HIPS. Más específicamente, se propone estudiar y aplicar distintas técnicas de caracterización de partículas para muestras de HIPS que sean sintetizadas en nuestros laboratorios. Se pretende determinar la fracción volumétrica de la fase dispersa, la distribución de tamaños de partículas, y el tamaño y número de oclusiones. Para tal fin, se podrán analizar distintas morfologías tales como “core-shell” y salame, obtenidas modificando las recetas y condiciones de síntesis. También se sugiere medir propiedades mecánicas tales como resistencia y tenacidad. El objetivo final es desarrollar metodologías para la medición de tamaños de partículas, y emplear los resultados a fin de dilucidar algunas interrelaciones entre el tamaño y la estructura de las partículas y las propiedades finales del material. A tales efectos, se requiere incorporar modelos termodinámicos y correlaciones fluidodinámicas adecuadas. También pueden acoplarse modelos y correlaciones que permitan estimar algunas propiedades de procesamiento y de uso final a partir de las características moleculares y morfológicas. En particular es de interés predecir el índice de fluidez y la resistencia al impacto.

El modelo de polimerización presentado en esta Tesis puede extenderse a fin de predecir no solo las características moleculares sino la morfología (tamaño medio y estructura interna) de las partículas gomosas.

También el modelo desarrollado puede extenderse a otros procesos de polimerización, como ser la producción de MBS y ABS en masa. Estos polímeros al igual que el HIPS, son importantes plásticos de ingeniería que combinan buenas propiedades mecánicas con una excelente resistencia al impacto. En el caso del MBS, se trata de un termoplástico heterogéneo consistente en una fase gomosa dispersa en una matriz continua vítrea, que se obtiene copolimerizando metil metacrilato (MMA) y St en presencia de un copolímero del Bd (por ejemplo, el caucho de St-Bd ó SBR).

Finalmente, los modelos de polimerización podrán emplearse para desarrollar estrategias batch, semibatch o continua de operación de los reactores, que permitan obtener polímeros heterogéneos con propiedades de uso final controladas.

| | |
|---|-----|
| CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS | 136 |
| 5.1 CONCLUSIONES..... | 136 |
| 5.2 Sugerencias para trabajos futuros | 139 |

NOMENCLATURA

A, B = ordenada al origen y pendiente de la calibración de los pesos moleculares

b = Unidades repetitivas de Bd

Bd = Butadieno

B^* = Unidades Bd que no han reaccionado

$B_{(r)}^*(s, b)$ = Unidades Bd de $P_{(r)}(s, b)$ que no han reaccionado

CI = Copolímero de injerto

\bar{D}_{DLS} = Diámetro promedio de dispersión de luz dinámica.

DLCN = Distribución del largo de cadena en número

DLCP = Distribución del largo de cadena en peso

DPM = Distribución de pesos moleculares

E_{St} = Eficiencia de injerto del St, adimensional

E_{PB} = Eficiencia de injerto del PB, adimensional

f = Eficiencia del Iniciador

g = Parámetro definido en ec. (C.3)

g' = Parámetro definido en ec. (C.4)

G = Masa, g

G_i = Masa de i , $i = \text{GS, PS, PB, T}$, g

$G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ = Función de autocorrelación de la intensidad de luz dispersada.

$G_{\text{PS}}(n)$ = DLCP del PS libre, g

$G_C(s, b)$ = DLCP bivariable del copolímero, g

$G_{C(r)}(M)$ = DLCP univariable de cada topología de copolímero, g

$G_{\text{PB}}(b)$ = DLCP del PB residual, g

GS = PS injertado

$I\cdot$ = Radical primario de iniciador

I_2 = Iniciador Químico

k_d = Constante de descomposición del iniciador, s^{-1}

k_{fg} = Constante de transferencia de cadena a la goma, $L/mol \cdot s^{-1}$

k_{fm}, k'_{fm} = Constante de transferencia de cadena al monómero, $L/mol \cdot s^{-1}$

k_{fX}, k'_{fX} = Constante de transferencia de cadena al modificador, $L/mol \cdot s^{-1}$

k_{i0} = Constante de iniciación térmica del monómero, $L^2/mol^2 \cdot s^{-1}$

k_{i1}, k_{i2}, k_{i3} = Constantes de iniciación, $L/mol \cdot s^{-1}$

k_p = Constantes de propagación, $L/mol \cdot s^{-1}$

k_{tc}, k'_{tc} = Constantes de terminación por combinación, $L/mol \cdot s^{-1}$

k_{UV} = Constante de la calibración UV

K = Constante de Mark-Houwink

K_{I_2} = Coeficiente de partición del iniciador, adimensional

K_X = Coeficiente de partición del modificador, adimensional

M = Peso molecular, g/mol

M_{Bd}, M_{St} = Pesos moleculares de las unidades Bd y St, g/mol

$M(V_e)$ = Peso molecular medio instantáneo

\bar{M}_n = Peso molecular medio en número, g/mol

\bar{M}_w = Peso molecular medio en peso, g/mol

N = Número de moles

p = Fracción en peso de St en el copolímero

$p_s(V_e)$ = Fracción másica instantánea de St en el copolímero

\bar{p}_s = Fracción másica de St global

$P_{(r)}(s, b)$ = Molécula P de topología r , con s unidades repetitivas de St, y b unidades repetitivas de Bd. En el caso del PB, $r = s = 0$

$p\cdot$ = Radical de copolímero genérico

$p_0\cdot$ = Radical de copolímero primario genérico

$P_{0(r)}(s, b)$ = Radical de goma primario

$P_{n(r)}(s, b)$ = Radical producido a partir de $P_{0(r)}(s, b)$ con n unidades en su cadena activa

PB = Polibutadieno

PS = Poliestireno

r = Números de puntos de ramificaciones trifuncionales por molécula

R_p = Velocidad global de consumo de St, mol/L s

R_{PPS_i} = Velocidad de generación de PS en fase i , $i = I, II$, mol/L·s⁻¹

R_{PGS_i} = Velocidad de generación de GS en fase i , $i = I, II$, mol/L·s⁻¹

s = Unidades repetitivas de St

S_n = Molécula de PS de longitud de cadena n

$S\cdot$ = Radical de St

$S_n\cdot$ = Homorradical de PS de longitud de cadena n

$s_{UV,PS}(V_e)$ Cromatograma UV del PS libre

$s_{UV,C}(V_e)$ Cromatograma UV del CI

$s_{UV,HIPS}(V_e)$ Cromatograma UV del HIPS

St = Estireno

X = Modificador

t = Tiempo, s

T = Temperatura

V_e = Volumen de elusión, L

V = Volumen de reacción, L

x = Conversión

[] = Concentración Molar, mol/L

Letras Griegas

α = Constante de Mark-Houwink

$\beta, \varphi, \gamma, \theta, \tau, \tau_1$ = Parámetros cinéticos, adimensionales

ε = Parámetro definido en ec. (C.5)

ρ_k = Densidad de la especie química k , $k = \text{St, PB, PS, T}$, g/L

θ_i = Fracciones másicas de i , $i = \text{PS, St, PB}$, adimensional

θ_r = Ángulo de detección

ϕ = Fracción volumétrica, adimensional

λ_j = Longitud de onda de la luz incidente en el medio, nm

λ_{DLS} = Longitud de onda en el vacío de la luz láser incidente, nm

η = Viscosidad del medio

τ_j = Tiempo de decaimiento discreto

ψ = Fracción volumétrica de polímero, adimensional

Subíndices

l = Molécula lineal

b = Molécula ramificada

c, o = Fase continua y región de las oclusiones de las partículas

I, II = Fase rica en PS y fase rica en PB

p = Partícula

T = Tolueno

Superíndice

0 = Condición inicial

REFERENCIAS

Aerds, A. M.; Boey, M. M.; y German, A. L., *Polymer*, **34** (3), 574 (1993).

Aerds, A. M.; de Haan, J. W.; German, A. L.; y van der Velden, G. P. M.,
Macromolecules, **24** (7), 1473 (1991).

Aerds, A. M.; de Krey, E. D.; Kurja, J.; y German, A. L., *Polymer*, **35** (8), 1636 (1994).

Aggarwal, S.L. y Livigni, R.A., *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 498 (1977).

Amos, J.L., *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 1 (1974).

Anzaldi, S.; Bonifaci, L.; Malaguti, E.; Vighi, M.; y Ravanetti, G.P., *Chapman & Hall*
(1994).

Berlin D.; Couland F.; Duc M.; Galindo C.; Gignes D.; Marque S.; Tordo P.; y Vuillemin
B., *e-Polymers*, **10**, 1 (2004).

Bielsa, R.O. y Meira, G.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 835 (1992).

Brandrup, J. e Immergut, E.H., *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York (1989).

Braun, D.; Fischer, M.; y Hellmann, G.P., *Polymer*, **37** (17), 3871 (1996).

Brown, H.R., *Macromolecules*, **22**, 2859 (1989).

Brydon, A.; Burnett, G.M.; y Cameron, G.G., *J. Polym. Sci.*, **11**, 3255 (1973).

Brydon A.; Burnett, G.M.; y Cameron, G.G., *J. Polym. Sci.*, **12**, 1011 (1974).

Bucknall C.B. In Paul D.R., Bucknall C.B., editors, en *Polymer Blends*, vol II, p. 83, Cap. 22. New York: Wiley (1999).

Bucknall, C.B.; Karpodinis, A.M.; y Zhang, X.C., *J. Mater Sci.*, **29**, 3377 (1994).

Bucknall, C.B., en *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London (1979).

Bucknall, C. B.; en *Toughened Plastics*. Barking: Applied Science (1997).

Chaudhary, S.S. Para ARCO POLYMERS INC; U.S. Pat. 4012462, (Marzo 15, 1977).

Chern, Ch. Sh. y Poehlein, G. W., *Chem. Eng. Commun.*, **60**, 101 (1987).

Chirinos, M. B. y Dominzain, N. B., Trabajo Especial de Grado, Fac. de Ing., Esc. de Ing. Qca., Univ. del Zulia, Venezuela (1999).

Choi, J.H.; Ahn, K.H.; y Kim, S.Y., *Polymer*, **41**, 5229 (2000).

Chu, B., en *Laser Light Scattering*, Academic Press, New York, 1991.

Cigna, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1781 (1970).

Cigna, G.; Matarrese, S.; y Biglione, G.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2285 (1976).

Craig, T. O.; Quick, R. M.; y Jenkins, T. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 441 (1977).

- Dagli, G.; Argon, A.S.; y Cohen R.E., *Polymer*, **36** (11), 2173 (1995).
- Demirors, M.; Veraert, R.; y Hermans, C., *Polym. Preprints*, **40**, 71, (1999).
- Desnoyer, C.; Masbernat, O.; y Gourdon, C., *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 1353 (2003).
- Dolan, F.; Taylor, D.; y Blackie, P.A., *Key Eng. Mater.*, **99**, 1013 (1995).
- Donald, A.M. y Kramer, E.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3729 (1982).
- Echte, A., *Angew. Adv. Chem. Ser*, **222**,15 (1989).
- Echte, A.; Gausepohl, H.; y Lütje, H., *Angew. Makromol. Chem.*, **90** (1417), 95 (1980).
- Echte, A.; Haaf, F.; y Hambrecht, J., *Angew Makromol. Chem.*, **93**, 372 (1981).
- Estenoz D.A.; González, I.M.; Oliva, H.M.; y Meira, G.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **74** 1950 (1999).
- Estenoz, D.A.; Vega, J.R.; Oliva, H.M.; y Meira, G.R., *Int. J. Polym. Anal. Chraract.*, **6**, 339 (2001).
- Estenoz, D.A.; Valdez, E.; Oliva, H.M.; y Meira, G.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 861 (1996a).
- Estenoz, D.A.; Leal, G.P.; López, Y.R.; Oliva, H.M.; y Meira, G.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 917 (1996b).
- Estenoz, D.A.; Vega, J.R.; Oliva, H.M.; y Meira, G.R., *Int. J. Polym. Anal. Chraract.*, **6**,

- 315 (2001).
- Estenoz, D.A.; Vega, J.R.; Oliva, H.M.; y Meira, G.R., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **6**, 339 (2001).
- Estenoz, D.A.; Vega, J.R.; Oliva, H.; y Meira, G.R., *J. of Liq. Chrom. & Rel. Tech.*, **25**, 2781 (2002).
- Estenoz, D.A.; Gomez, N.; Oliva, H.M.; y Meira, G.R., *AIChE Journal*, **44**, 427 (1998).
- Estenoz, D.A. y Meira, G.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1081 (1993).
- Fischer J. P., *Angew Makromol. Chem.*, **33**, 35, (1973).
- Fischer, M., y Hellmann, G.P., *Macromolecules*, **29**, 2498 (1996).
- Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ., Press, Ithaca, New York, (1953).
- Freeguard, G.F. y Karmakar, M.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1649 (1971).
- Friis, N. y Hamielec, A.E., *ACS Symp. Ser.*, **24**, 82 (1976).
- Garcia, N.; Oliva, H.; y Meira, G.R., VIII Simposio Latinoamericano de Polímeros, 2002.
- García-Rubio L. H.; en *Detection and Data Analysis in Size Exclusion Chromatography*, T. Provdor, Ed., ACS Symposium Series 352, American Chemical Society, New York, Cap. 13, p. 220 (1987).

- Gasperowicz, A. y Laskawski, W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2875 (1976).
- Gebizlioglu, O.S.; Beekham, H.W.; Argon, A.S.; Cohen, R.E.; y Brown, H.R.,
Macromolecules, **23**, 3968 (1990).
- Gebizlioglu, O.S.; Cohen, R.E.; y Argon, A.S., *Makromol. Chem.*, **187**, 431 (1986).
- Ghosh, P. y Sengupta, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11** (8), 1603 (1967).
- González, I.M.; Meira, G.R.; y Oliva, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1015 (1996).
- Grubisic, Z.; Rempp, P.; y Benoit, H., *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Letters*, **5**(9), 753
(1967).
- Gugliotta, L.M.; Vega, J.R.; y Meira, G.R., *J. Colloid Int. Sci.*, **14**, 228 (2000).
- Gupta, V. K.; Bhargava, G.S.; y Bhattacharyya, K.K., *J. Macromol. Sci: Chem.*, **A16** (6),
1107 (1981).
- Hall, R.A.; Hites, R.D.; y Plantz, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2885 (1982).
- Hall, R.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1151 (1988).
- Hamielec A. E., y Ouano, A. C.; *J. Liq. Chromatogr.*, **1**, 111, (1978).
- Hamielec, A. E. y Tobita, H., *Polymer*, **32** (14), 2641 (1991).
- Hazer, B. y Kurt, A., *Eur. Polym. J.*, **31**, 499 (1995).
- Horst, R. y Wolf B.A., *Macromol Theory Simul.*, **5**, 81 (1996).

- Horst, R. y Wolf, B.A., *Macromol. Symp.*, **112**, 39 (1996).
- Horst, R., *Macromol. Theory Simul.*, **4**, 449 (1995).
- Hsu, C.C. y Prausnitz, J.M., *Macromolecules*, **7**, 320 (1974).
- Huang, N. J. y Sundberg D.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2533 (1995a).
- Huang, N. J. y Sundberg, D.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2551 (1995b).
- Huang, N. J. y Sundberg, D.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2571 (1995c).
- Huang, N. J. y Sundberg, D.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2587 (1995d).
- Huang, N. J. y Sundberg, D.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**(26), 5693 (1994).
- Hui, A.T. y Hamielec, A. E., *Ind. Eng. Chem.*, **8** (1), 105 (1969).
- Jiang, M.; Huang, X.; y Yu, T., *Polymer*, **24** (10), 1259 (1973).
- Johnston, G.J., *Polymer*, **19**, 227 (1978).
- Jordhamo, G.M.; Manson, J.A.; y Sperling, L.H., *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 517 (1986).
- Katime, I.; Quintana, J. R.; y Price, C., *Materials Letters.*, **22**, 297 (1995).
- Kato, K., *Polym. Lett.*, **4**, 35 (1966).
- Kehaiov, D. y Mikhnev, B., *Int. Polym. Sci. and Technol.*, **12**, T/70 (1985).

- Keskkula, H., *Plast. Rubber Mater. Appl.*, **16**, 56 (1979).
- Keskkula, H.; Paul, D.R.; McCreedy, K.M.; y Henton, D.E., *Polymer*, **28**, 2063 (1987).
- Keskkula, H.; Turley, S.G.; y Boyer, R.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 351 (1971).
- Kourti, T., Ph.D. Thesis, McMaster University, Canada, 1989.
- Kramer E. J.; Wang, W.V.; y Satche, W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1371 (1981).
- Kuhn, R.; Kromer, H.; y Rosmanith, G., *Angew Makromol. Chem.*, **40**, 361 (1974).
- Kumar, A., Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon University, 1972.
- Landier, C.; Barandiaran, M. J.; Drujon, X.; y Asua J. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (3), 700 (2004).
- Letot, L.; Leseq, J.; y Quivoron, C., *J. Liq. Chromatogr.*, **3** (11), 1637 (1980).
- Lloset, M.A.; Gugliotta, L.M.; y Meira, G.R., *Rubber Chem. & Tech.*, **69** (4), 696 (1996).
- Locatelli J. L. y Riess G., *Angew. Makromol. Chem.*, **28**, 161 (1973).
- Locatelli, J.L. y Riess, G., *Eur. Polym. Journal*, **10**, 545 (1974).
- Ludwico, W.A. y Rosen, S.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 757 (1975).
- Ludwico W. A. y Rosen S. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2121 (1976).
- Maestrini C.; Merlotti, M.; Vighi, M.; y Malaguti, E., *J. Mater. Sci.*, **27**, 5994 (1992).

- Maestrini, C.; Pisoni, K.; y Kausch, H., *J. Mater. Sci.*, **31** (12), 3249 (1996).
- Manaresi, V.; Passalacqua, V.; y Pilati, F., *Polymer*, **16**, 520 (1975).
- Martin, M. F.; Viola, J. P.; y Wuensch, J. R., en *Modern Styrenic Polymers: Polystyrene and Styrenic Copolymers*. Edited by J. Scheirs and D. B. Priddy (2003).
- Mayo, F. R. y Lewis, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (9), 1594 (1944).
- Mayo, F. R.; Lewis, F. M.; y Walling, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (4), 1529 (1948).
- Meira G. R. en *Modern Methods of Polymer Characterization*, H. Barth, Ed., John Wiley, New York, Cap. 2 (1991).
- Meira, G. R. y García-Rubio, *J. Liq. Chromatogr.*, **12**, 997 (1989).
- Minoura, Y.; Mori Y.; e Inoto N., *J. Makromol. Chem.*, **24**, 205 (1957).
- Molau, G. E., *J. Polym. Sci. Part A: General Paper*, **3** (12), 4235 (1965).
- Molau, G. E. y Keskkula, H., *J. Polym. Sci.*, A-1 ,**4**, 1595 (1966).
- Moore, L. D.; Moyer, W. W.; y Frazer, W., *J. Appl. Polym. Symp.*, **7**, 67 (1968).
- Okamoto, Y.; Miyagi, H.; Kakugo, M.; y Takahashi, K., *Macromolecules*, **24**, 5639 (1991).
- Pecora, R., *J. Chem. Phys. A1.*, **2**, 411 (1964).
- Peng, F. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1827 (1986).

Peng, F.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1289 (1990).

Ramsteiner, F.; Heckmann, W.; McKee, G.E.; y Breulmann, M., *Polymer*, **43**, 5995 (2002).

Riess, G. y Gaillard, P., *Hanser Pub.* (1983).

Riess, G. y Gaillard, P., en *Preparation of Rubber-modified Polystyrene*, Reichert, K. H.; Geiseler W., Ed., *Polymer Reaction Engineering*; Hanser: New York, (1983).

Riess, G. y Locatelli, J. L., en *Copolymers, Polyblends and Composites*, Advances in Chemistry Series 142, A.J. Platzer, Ed., American Chemical Society, Washington, DC, p.186 (1975).

Ruffing, N.R., US Patent 3243481 (1996).

Sardelis, K.; Michelis, H.J.; Allen, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3255 (1983).

Schierholz, J.U. y Hellmann, G.P., *Polymer*, **44**, 2005 (2002).

Solov'eva, A.V.; Bulotova, V.M.; Egorova, E.A.; Kirillova, E.A.; y Kuznetsova, S.V., *Plasticheskie Massy.*, **9**, 13 (1983).

Soto, G.; Nava, E.; Rosas, M.; Fuenmayor, M.; González, I.; Meira, G.R.; y Oliva, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1397 (2003).

Sudduth, R.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2427 (1978).

Sundberg, D.C.; Arndt, J.; y Tang, M.Y., *J. Dispersion Sci. Technol.*, **5**, 433 (1984).

- Tackx, P. y Tacx, J. C., *Polymer*, **39** (14), 3109 (1998).
- Takashi, K.; Ben Jar, P.Y.; Takahashi, K.; y Tetsuya, S., *Macromolecules*, **33**, 5740 (2000).
- Tanaka, Y., *Handbook of Polymer Science and Technology*, **1** (18), N.P. Cheremisinoff, Ed., Marcel Dekker (1989).
- Tidhar, M.; Merchuk, J.C.; Sembira, A.N.; y Wolf, D., *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 457 (1986).
- Tobita, H. y Hamielec, A. E., *Polymer*, **32** (14), 2641 (1991).
- Tung, L.H. y Wiley, R.M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1413 (1973).
- Turley, S.G. y Keskkula, H., *Polymer*, **21**, 466 (1980).
- Vega J.R.; Estenoz D.A.; Oliva, H.M.; y Meira, G.R., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **6**, 339 (2001).
- Vega, J. R.; Gugliotta, L. M.; Bielsa, R. O.; Brandolini, M. C.; y Meira, G. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1238 (1997).
- Villalobos, M.A.; Hamielec A. E.; y Wood, P.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 629 (1991).
- White, J.L. y Patel, R.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 917 (1975).
- Wrotecki, C. y Charentenay, F.X., *Deform. Yield. Frac. Polym.*, **7**, 51 (1988).

Yeo, L.Y.; Matar, O.K.; Perez de Ortiz, E.S.; y Hewitt, G.F., *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1069 (2002).

Yoon, W.J. y Choi, K.Y., *Polymer*, **33**(21), 4582 (1992).

Zimm, B. H y Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, **17** (12), 1301 (1949).

Zimm, B. H. y Kilb, R. W., *J. Polym. Sci.*, **37**, 19 (1959).

APÉNDICE A**Balances de Masas Globales**

Se plantean los siguientes balances de masas a partir del mecanismo cinético que se presenta en la Tabla 2.3 del Capítulo 2.

Se indica a la fase rica en PS y a la fase rica en PB con los subíndices I y II, respectivamente. Para cualquier especie genérica j , $[j]$ representa su concentración molar global (en mol/L), y N_j el número de moles totales. De igual modo, $[j]_I$ y $[j]_{II}$ son las concentraciones de j en la fase I y II, respectivamente. A continuación, se consideran los balances de reactivos y productos a lo largo de la polimerización en dos fases.

a) Iniciador

$$\frac{d}{dt}N_{I_2} = -k_d([I_2]_I V_I + [I_2]_{II} V_{II}) \quad (\text{A.1})$$

b) Monómero

Considerando la hipótesis de longitud de cadena larga, por lo cual el monómero sólo se consume en la propagación, el balance de materia resulta:

$$\frac{d}{dt}N_{St} = -k_p \{ [St]_I ([S^*]_I + [P^*]_I) V_I + [St]_{II} ([S^*]_{II} + [P^*]_{II}) V_{II} \} = -R_p V \quad (\text{A.2})$$

donde R_p es la velocidad de polimerización global y $[S^*]_i$ es la concentración global de

los radicales S_n en cada fase, es decir $[S^*]_i = \sum_{n=1}^{\infty} [S_n]_i$.

c) Modificador

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(N_X) = & -\{k_{fX}([S^*]_{I} + [P^*]_{I}) + k'_{fX}[P_0]_{I}[X]_{I}V_{I}\} \\ & -\{k_{fX}([S^*]_{II} + [P^*]_{II}) + k'_{fX}[P_0]_{II}[X]_{II}V_{II}\} \end{aligned} \quad (A.3)$$

d) Unidades repetitivas de Butadieno

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(N_{B^*}) = & -\{k_{i2}[I]_{I} + k_{fg}([P^*]_{I} + [S^*]_{I})\}[B^*]_{I}V_{I} \\ & + (k'_{fm}[St]_{I} + k'_{fX}[X]_{I})[P_0]_{I}V_{I} - \\ & \{k_{i2}[I]_{II} + k_{fg}([P^*]_{II} + [S^*]_{II})\}[B^*]_{II}V_{II} \\ & + (k'_{fm}[St]_{II} + k'_{fX}[X]_{II})[P_0]_{II}V_{II} \end{aligned} \quad (A.4)$$

donde $[P^*]_i$ es la concentración global de los radicales P_n , en cada fase, $[P^*]_i = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n]_i$.

e) Masas totales del PS injertado y del PS libre (G_{GS} y G_{PS}), respectivamente

$$\frac{d}{dt}G_{GS} = \frac{d}{dt}(G_{GS_I} + G_{GS_{II}}) = R_{p_{GS_I}} M_{St} V_I + R_{p_{GS_{II}}} M_{St} V_{II} \quad (A.5)$$

$$\frac{d}{dt}G_{PS} = \frac{d}{dt}(G_{PS_I} + G_{PS_{II}}) = R_{p_{PS_I}} M_{St} V_I + R_{p_{PS_{II}}} M_{St} V_{II} \quad (A.6)$$

donde M_{St} (= 104 g/mol) es el peso molecular del monómero; $R_{p_{PS_i}}$ y $R_{p_{GS_i}}$ (para $i = I,$

II) representan las velocidades de consumo de monómero que se incorpora en el PS libre acumulado y en el copolímero acumulado, respectivamente. Estas velocidades pueden calcularse según:

$$R_{p_{PSi}} = \frac{[S']_i}{[S']_i + [P']_i} R_{pi} \frac{(k_{fm}[St]_i + k_{fg}[B^*]_i + k_{tc}[S']_i)}{(k_{fm}[St]_i + k_{fg}[B^*]_i + k_{tc}([S']_i + [P']_i) + k_{tc}''[P_0]_i)}$$

$i = I, II$ (A.7)

$$R_{p_{GSi}} = \frac{[P']_i}{[S']_i + [P']_i} R_{pi} + \frac{[S']_i}{[S']_i + [P']_i} \times R_{pi} \frac{(k_{tc}[P']_i + k_{tc}''[P_0]_i)}{(k_{fm}[St]_i + k_{fg}[B^*]_i + k_{tc}([S']_i + [P']_i) + k_{tc}''[P_0]_i)}$$

$i = I, II$ (A.8)

con:

$$R_{pi} = k_p[St]_i ([P']_i + [S']_i) \quad i = I, II \quad (A.9)$$

f) Especies radicalarias

Para las especies radicalarias, los balances de masas en cada fase considerando la hipótesis de pseudo estado estacionario resultan:

$$\frac{d}{dt}([I']_i V_i) = (2fk_d[I_2]_i - k_{i1}[St]_i [I']_i - k_{i2}[I']_i [B^*]_i) V_i \cong 0$$

$i = I, II$ (A.10)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \{[S'_1]_i V_i\} &= k_{i1}[I']_i [St]_i V_i + 2k_{i0}[St]_i^3 V_i + (k_{fm}[St]_i + k_{fX}[X]_i)([S']_i + [P']_i) V_i \\ &\quad + (k'_{fm}[St]_i + k'_{fX}[X]_i)[P_0]_i V_i - \{k_p[St]_i + k_{fg}[B^*]_i + k_{fm}[St]_i\} [S'_1]_i V_i \\ &\quad - \{k_{fX}[X]_i + k_{tc}''[P_0]_i + k_{tc}([S']_i + [P']_i)\} [S'_1]_i V_i \cong 0 \end{aligned}$$

$i = I, II$ (A.11)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \{[S'_n]_i V_i\} &= k_p[St]_i [S'_{n-1}]_i V_i - \{k_p[St]_i + k_{fm}[St]_i + k_{fX}[X]_i\} [S'_n]_i V_i - \\ &\quad \{k_{fg}[B^*]_i + k_{tc}''[P_0]_i + k_{tc}([S']_i + [P']_i)\} [S'_n]_i V_i \cong 0 \end{aligned}$$

$n = 2, 3, \dots$
 $i = I, II$ (A.12)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([S^{\cdot}]_i V_i) = & \left\{ k_{i1}[St]_i[I]_i + 2k_{i0}[St]_i^2 + (k'_{fm}[St]_i + k'_{fX}[X]_i)[P_0]_i \right. \\ & + (k_{fm}[St]_i + k_{fX}[X]_i)[P^{\cdot}]_i - k_{fg}[B^*]_i[S^{\cdot}]_i \\ & \left. - k''_{tc}[P_0]_i[S^{\cdot}]_i - k_{tc}([S^{\cdot}]_i + [P^{\cdot}]_i)[S^{\cdot}]_i \right\} V_i \cong 0 \end{aligned} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([P_0]_i V_i) = & \left\{ (k_{i2}[I]_i + k_{fg}([S^{\cdot}]_i + [P^{\cdot}]_i))[B^*]_i \right. \\ & - (k_{i3}[St]_i + k'_{fm}[St]_i + k'_{fX}[X]_i + k'_{tc}[P_0]_i \\ & \left. + k''_{tc}([S^{\cdot}]_i + [P^{\cdot}]_i))[P_0]_i \right\} V_i \cong 0 \end{aligned} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\{[P_1]_i V_i\} = & k_{i3}[St]_i[P_0]_i V_i - (k_p + k_{fm})[St]_i[P_1]_i V_i - \{k_{fX}[X]_i + \\ & k_{fg}[B^*]_i + k''_{tc}[P_0]_i + k_{tc}([S^{\cdot}]_i + [P^{\cdot}]_i)\}[P_1]_i V_i \cong 0 \end{aligned} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\{[P_n]_i V_i\} = & k_p[St]_i[P_{n-1}]_i V_i - (k_p + k_{fm})[St]_i[P_n]_i V_i - \{k_{fX}[X]_i + k_{fg}[B^*]_i + \\ & k''_{tc}[P_0]_i + k_{tc}([S^{\cdot}]_i + [P^{\cdot}]_i)\}[P_n]_i V_i \cong 0 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} n = 2, 3, \dots \\ i = \text{I, II} \end{array} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([P^{\cdot}]_i V_i) = & k_{i3}[St]_i[P_0]_i V_i - \{k_{fm}[St]_i + k_{fX}[X]_i + k'_{fg}[B^*]_i + k_{tc}([S^{\cdot}]_i + [P^{\cdot}]_i) \\ & + k''_{tc}[P_0]_i\}[P^{\cdot}]_i V_i \cong 0 \end{aligned} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.17})$$

Distribución de las Especies entre las Fases

El coeficiente de partición del iniciador $K_{I_2}(x)$ se define en término de concentraciones molares de la siguiente manera:

$$K_{I_2}(x) = \frac{[I_2]_{\text{I}}}{[I_2]_{\text{II}}} \quad (\text{A.18a})$$

Del mismo modo el coeficiente de partición del modificador, $K_X(x)$:

$$K_X(x) = \frac{[X]_I}{[X]_{II}} \quad (\text{A.18b})$$

Los coeficientes de partición para el monómero, solvente, PS y PB, se basan en las fracciones másicas. Las particiones del St, PS, y PB se obtienen del diagrama de fases de la Fig 2.9 (Cap. 2) y se definen como:

$$\theta_{St} = \frac{[St]_I V_I / G_I}{[St]_{II} V_{II} / G_{II}} \quad (\text{A.19})$$

$$\theta_{PS} = \frac{(G_{PSI} + G_{GSI}) / G_I}{(G_{PSII} + G_{GSI}) / G_{II}} \quad (\text{A.20})$$

$$\theta_{PB} = \frac{[B^*]_I V_I / G_I}{[B^*]_{II} V_{II} / G_{II}} \quad (\text{A.21})$$

donde G_I y G_{II} son las masas totales de las fases I y II, respectivamente.

Despreciando la contribución del iniciador y del modificador (cuando este último se incluye en la receta), la masa total de la mezcla de reacción es:

$$G_I + G_{II} = G_{PS} + G_{PB}^0 + G_{GS} + N_{St} M_{St} + G_T \quad (\text{A.22})$$

donde G_T es la masa total de tolueno. Considerando que el solvente se particiona de igual manera entre las fases, las masas correspondientes a cada fase pueden calcularse según:

$$G_I = [St]_I V_I M_{St} + G_{PSI} + [B^*]_I V_I M_{Bd} + G_{GSI} + G_T \times \frac{G_I}{(G_I + G_{II})} \quad (\text{A.23})$$

$$G_{II} = [St]_{II} V_{II} M_{St} + G_{PSII} + [B^*]_{II} V_{II} M_{Bd} + G_{GSI} + G_T \times \frac{G_{II}}{(G_I + G_{II})} \quad (\text{A.24})$$

La masa total de St polimerizado es:

$$(G_{PS} + G_{GS}) = (G_{PSI} + G_{GSI}) + (G_{PSII} + G_{GSI}) \quad (\text{A.25})$$

Volúmenes

Luego de la separación de fases, el volumen total de reacción V , es:

$$V = V_I + V_{II} \quad (\text{A.26})$$

Asumiendo aditividad volumétrica y despreciando el consumo de los dobles enlaces del PB debido a los injertos, los volúmenes individuales de fases son:

$$V_I = [St]_I V_I M_{St} / \rho_{St} + [B^*]_I V_I M_{Bd} / \rho_{PB} + (G_{PS_I} + G_{GS_I}) / \rho_{PS} + [G_T \times \frac{G_I}{(G_I + G_{II})}] / \rho_T \quad (\text{A.27})$$

$$V_{II} = [St]_{II} V_{II} M_{St} / \rho_{St} + [B^*]_{II} V_{II} M_{Bd} / \rho_{PB} + (G_{PS_{II}} + G_{GS_{II}}) / \rho_{PS} + [G_T \times \frac{G_{II}}{(G_I + G_{II})}] / \rho_T \quad (\text{A.28})$$

donde ρ_k es la densidad de la especie química k ($k = PS, PB, St, T$).

Luego de la inversión de fases, la fase rica en PS se subdivide en dos regiones: la fase continua y la constituida por las oclusiones presentes en el interior de las partículas (representadas por los subíndices c y o, respectivamente). Así, luego de la inversión de fases, es:

$$V_I = V_{I,c} + V_{I,o} \quad (\text{A.29})$$

con:

$$V_{I,o} = \frac{[St]_{II} V_{I,o} M_{St}}{\rho_{St}} + \frac{G_{PS,o}}{\rho_{PS}} \quad (\text{A.30})$$

y $V_{I,o} = 0$ en el momento de la inversión de fases. Finalmente, el volumen de las partículas resulta:

$$V_p = V_{II} + V_{I,o} \quad (\text{A.31})$$

Conversión del Monómero (x) y Eficiencia de Injerto del St (E_{St})

A partir de las variables anteriores se pueden calcular la conversión y la eficiencia de injerto según:

$$x = \frac{N_{St}^0 - N_{St}}{N_{St}^0} \quad (\text{A.32})$$

$$E_{St} = \frac{G_{GS}}{G_{GS} + G_{PS}} \quad (\text{A.33})$$

Distribución del Largo de Cadena en Peso (DLCP) del PS Libre

A fin de calcular las DLCP del PS libre, se definen los siguientes parámetros adimensionales:

$$\varphi_i = \frac{[S^*]_i}{[S^*]_i + [P^*]_i} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.34})$$

$$\beta_i = \frac{k_{tc} R_{pi}}{(k_p [St]_i)^2} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.35})$$

$$\tau_i = \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fX} [X]_i}{(k_p [St]_i)} + \frac{k_{fB^*} [B^*]_i}{(k_p [St]_i)} + \gamma_i \tau_{1i} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.36})$$

$$\tau_{1i} = \frac{k_{tc}'' R_{pi}}{(k_p [St]_i)^2} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.37})$$

$$\gamma_i = \frac{[P_0]_i}{[S^*]_i + [P]_i} \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.38})$$

$$\alpha_i = \tau_i + \beta_i \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.39})$$

A partir de los balances de masas para S_n y P_m , se obtienen las siguientes expresiones:

$$[S_n]_i = \frac{R_{p_i} \varphi_i}{k_p [St]_i} \frac{\alpha_i}{(1 + \alpha_i)^n} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.40})$$

$$[P_m]_i = \frac{R_{p_i} (1 - \varphi_i)}{k_p [St]_i} \frac{\alpha_i}{(1 + \alpha_i)^m} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.41})$$

Así, la distribución del largo de cadena en número (DLCN) del PS libre total se obtiene a partir del siguiente balance de materia:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{\text{PS}}(n) &= \{(k_{fm}[St]_{\text{I}} + k_{fX}[X]_{\text{I}} + k_{fg}[B^*]_{\text{I}}) [S_n]_{\text{I}} V_{\text{I}} + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{m=1}^{n-1} [S_m]_{\text{I}} [S_{n-m}]_{\text{I}} V_{\text{I}}\} \\ &+ \{(k_{fm}[St]_{\text{II}} + k_{fX}[X]_{\text{II}} + k_{fg}[B^*]_{\text{II}}) [S_n]_{\text{II}} V_{\text{II}} + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{m=1}^{n-1} [S_m]_{\text{II}} [S_{n-m}]_{\text{II}} V_{\text{II}}\} \\ &= \sum_i \{(k_{fm}[St]_i + k_{fX}[X]_i + k_{fg}[B^*]_i) [S_n]_i V_i + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{m=1}^{n-1} [S_m]_i [S_{n-m}]_i V_i\} \\ & \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ & \quad i = \text{I, II} \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

Considerando las ecuaciones (A.13) y (A.34)-(A.40) en la ec. (A.42), y operando del mismo modo que en Estenoz *et al.* (1996), se obtiene lo siguiente:

$$\frac{d}{dt} N_{\text{PS}}(n) = \sum_i \left\{ [R_{p_i} V_i \varphi_i (\tau_i - \gamma_i \tau_{1_i})] \alpha_i e^{-\alpha_i n} + \left[\frac{R_{p_i} V_i \varphi_i^2 \beta_i}{2} \right] \alpha_i^2 n e^{-\alpha_i n} \right\}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$i = \text{I, II} \quad (\text{A.43})$$

El lado derecho de la ecuación (A.43) representa la DLCN del PS libre total producido instantáneamente. Tal distribución es la suma de las distribuciones instantáneas que se producen en cada fase. Si se multiplica cada ecuación (A.43) por su correspondiente peso molecular (nM_{St}), se obtiene:

$$\frac{d}{dt} G_{\text{PS}}(n) = \frac{d}{dt} [G_{\text{PSI}}(n) + G_{\text{PSII}}(n)]$$

$$= \sum_i \left\{ [R_{p_i} V_i \varphi_i \frac{(\tau_i - \gamma_i \tau_{1_i})}{\alpha_i} + \frac{R_{p_i} V_i \varphi_i^2 \beta_i}{2} n] \alpha_i^2 M_{\text{St}} n e^{-\alpha_i n} \right\}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$i = \text{I, II} \quad (\text{A.44})$$

La DLCP acumulada del PS libre total se obtiene por integración de la ecuación (A.44). Inmediatamente luego de la separación de fases y sólo para un período de tiempo muy corto, coexisten dos fases termodinámicamente compatibles. Asumiendo que las particiones no son afectadas por los pesos moleculares, la ecuación (A.20) puede aplicarse a cada especie individual de PS; y la DLCP en cada fase (representada por $G_{\text{PS}_i}(n), i = \text{I, II}$) puede calcularse a partir de las ecuaciones (A.1)-(A.28), (A.34)-(A.39), y (A.44). Luego de este breve período las cadenas de PS y PB se vuelven incompatibles y el PS libre sólo se acumula en la fase rica en PS, y $G_{\text{PSII}} = 0$.

La DLCP del PS total que se acumula en la fase I durante el período heterogéneo que finaliza en la inversión de fases está dada por:

$$\frac{d}{dt} G_{PSI}(n) = \sum_i \left\{ \left[R_{pi} V_i \varphi_i \frac{(\tau_i - \gamma_i \tau_i)}{\alpha_i} + \frac{R_{pi} V_i \varphi_i^2 \beta_i}{2} n \right] \alpha_i^2 M_{St} n e^{-\alpha_i n} \right\}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$i = I, II \quad (A.45)$$

Durante este período, las ecuaciones (A.1)-(A.19), (A.22)-(A.28), (A.34)-(A.39), y (A.45) deben resolverse simultáneamente.

Luego de la inversión de fases, se debe considerar al PS libre que se acumula en la región constituida por las oclusiones de partículas y por la región de la fase continua, esto es:

$$\frac{d}{dt} G_{PSI,o}(n) = \left[\frac{\tau_I}{\alpha_I} + \frac{\beta_I}{2} n \right] R_{pI} V_{I,o} \alpha_I^2 M_{St} n e^{-\alpha_I n}$$

$$+ \left[\frac{(\tau_{II} - \gamma_{II} \tau_{II})}{\alpha_{II}} + \frac{\varphi_{II} \beta_{II}}{2} n \right] \varphi_{II} R_{pII} V_{II} \alpha_{II}^2 M_{St} n e^{-\alpha_{II} n}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (A.46)$$

$$\frac{d}{dt} G_{PSI,c}(n) = \left[\frac{\tau_I}{\alpha_I} + \frac{\beta_I}{2} n \right] R_{pI} V_{I,c} \alpha_I^2 M_{St} n e^{-\alpha_I n} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (A.47)$$

Luego de la inversión de fases, las ecuaciones (A.1)-(A.19), (A.22)-(A.30), (A.34)-(A.39), (A.46) y (A.47) deben resolverse simultáneamente para calcular las DLCPs del PS libre que se acumula en cada una de las dos regiones ricas en PS: la fase continua y las oclusiones de partículas.

DLCP del PB Residual

Siguiendo un tratamiento similar al propuesto por Estenez *et al.* (1996) la DLCN del PB residual, $N_{PB}(b)$, se obtiene según:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{PB}(b) = \sum_i \left\{ -[k_{i2}[I]_i + k_{fg}([S]_i + [P]_i)]b N_{PB_i}(b) \right. \\ \left. + (k'_{fx}[X]_i + k'_{fm}[St]_i)[P_0]_i \frac{b N_{PB_i}(b)}{[B^*]_i} \right\} \\ b = 1, 2, 3, \dots \\ i = I, II \end{aligned} \quad (A.48)$$

Introduciendo las ecuaciones (A.3), (A.14), (A.17), y (A.34)-(A.39) en la ecuación (A.48), resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{PB}(b) = \sum_i \left\{ -R_{pi} V_i (1 - \varphi_i) (\tau_i - \gamma_i \tau_{1i} + \beta_i \varphi_i + \frac{\gamma_i \tau_{1i} \varphi_i}{1 - \varphi_i}) \frac{b N_{PB_i}(b)}{[B^*]_i V_i} \right. \\ - R_{pi} V_i (1 - \varphi_i) [\beta_i (1 - \varphi_i) + 2\gamma_i \tau_{1i}] \frac{b N_{PB_i}(b)}{[B^*]_i V_i} \\ \left. - \frac{R_{pi}^2 \gamma_i^2 V_i k'_{ic}}{(k_p [St]_i)^2} \frac{b N_{PB_i}(b)}{[B^*]_i V_i} \right\} \\ b = 1, 2, 3, \dots \\ i = I, II \end{aligned} \quad (A.49)$$

La DLCP del PB residual se obtiene multiplicando cada ecuación (A.49) por su correspondiente peso molecular (bM_{Bd}), resultando:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G_{PB}(b) = \frac{d}{dt} [G_{PB_I}(b) + G_{PB_{II}}(b)] \\ = \sum_i \left\{ -R_{pi} V_i (1 - \varphi_i) (\tau_i - \gamma_i \tau_{1i} + \beta_i \varphi_i + \frac{\gamma_i \tau_{1i} \varphi_i}{1 - \varphi_i}) \frac{b^2 N_{PB_i}(b) M_{Bd}}{[B^*]_i V_i} \right. \\ - R_{pi} V_i (1 - \varphi_i) [\beta_i (1 - \varphi_i) + 2\gamma_i \tau_{1i}] \frac{b^2 N_{PB_i}(b) M_{Bd}}{[B^*]_i V_i} \\ \left. - \frac{R_{pi}^2 \gamma_i^2 V_i k'_{ic}}{(k_p [St]_i)^2} \frac{b^2 N_{PB_i}(b) M_{Bd}}{[B^*]_i V_i} \right\} \\ b = 1, 2, 3, \dots \\ i = I, II \end{aligned} \quad (A.50)$$

con:

$$G_{PB} = \sum_b G_{PB}(b) \quad b = 1, 2, 3, \dots \quad (A.51)$$

La DLCP del PB residual en cada fase se calcula inicialmente a través de las ecuaciones (A.1)-(A.28), (A.34)-(A.39) y (A.50); junto con la hipótesis de que la partición de cada especie PB es independiente del peso molecular. Luego de que las cadenas de PS y PB se vuelvan totalmente incompatibles, el PB sólo se acumula en la fase rica en PB ($G_{PB_I} = 0$), y las ecuaciones (A.1)-(A.19), (A.22)-(A.28), (A.34)-(A.39), y (A.50) deben resolverse simultáneamente.

La eficiencia de injerto del PB es la masa del PB residual dividido por la masa del PB inicial G_{PB}^0 , esto es:

$$E_{PB} = \frac{G_{PB}^0 - G_{PB}}{G_{PB}^0} \quad (A.52)$$

Distribución Bivariable del Largo de Cadena en Peso del CI

A partir del mecanismo cinético extendido de la Tabla 2.3 (Cap. 2), se plantean los siguientes balances para cada especie posible de radical de copolímero considerando además, la hipótesis de estado estacionario.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \{ [P_0(s, b)]_i V_i \} &= \{ k_{i2} [I']_i + k_{fg} ([S']_i + [P']_i) \} [B^*(s, b)]_i V_i - \\ &\{ k_{i3} [St]_i + k'_{fm} [St]_i + k'_{ic} [P_0]_i + k'_{fX} [X]_i \\ &\quad + k''_{ic} ([S']_i + [P']_i) \} [P_0(s, b)]_i V_i \cong 0 \\ s &= 0, 1, 2, \dots; \quad b = 1, 2, 3, \dots; \quad i = I, II \end{aligned} \quad (A.53)$$

donde $B^*(s, b)$ representa a cualquier unidad Bd sin reaccionar de $P(s, b)$.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \{ [P_1(s, b)]_i V_i \} &= k_{p0} [St]_i [P_0(s, b)]_i V_i - (k_p + k_{fm}) \times [St]_i [P_1(s, b)]_i V_i - \\ &\{ k_{fX} [X]_i + k_{fg} [B^*]_i + k_{tc} ([S']_i + [P']_i) \} [P_1(s, b)]_i V_i \cong 0 \end{aligned} \quad (A.54)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \{ [P_n(s, b)]_i V_i \} &= k_p [St]_i [P_{n-1}(s, b)]_i V_i - (k_p + k_{fm}) [St]_i [P_n(s, b)]_i V_i - \\ &\{ k_{fX} [X]_i + k_{fg} [B^*]_i + k_{tc} [P_0]_i + k_{tc} ([S']_i + [P']_i) \} [P_n(s, b)]_i V_i \cong 0 \\ s = 0, 1, 2, \dots; \quad b = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (A.55)$$

Comparando las ecuaciones (A.14) y (A.53), se encuentra que:

$$\frac{[P_0(s, b)]_i}{[P_0]_i} = \frac{[B^*(s, b)]_i}{[B^*]_i}, \quad s = 0, 1, 2, \dots; \quad b = 1, 2, 3, \dots; \quad i = I, II \quad (A.56)$$

La ecuación (A.56) confirma que la fracción de los radicales de goma primarios generados a partir de cualquier especie $P(s, b)$ con respecto al número total de radicales de goma primarios coincide con la fracción molar de las unidades B^* sin reaccionar en aquellas mismas especies con respecto al total de unidades B^* .

La DLCN bivariable para el copolímero acumulado se obtiene a partir del siguiente balance de materia para cada especie de copolímero:

$$\frac{d}{dt} \{ [P(s, b)] V \} = \sum_i \{ T_{1i} + T_{2i} + T_{3i} + T_{4i} + T_{5i} \} \quad s, b = 1, 2, 3, \dots; \quad i = I, II \quad (A.57a)$$

con:

$$T_{1i} = -[B^*(s, b)]_i \{ k_{i2} [I]_i + k_{fg} ([S']_i + [P']_i) \} V_i \quad i = I, II \quad (A.57b)$$

$$\begin{aligned}
 T_{2i} = & (k_{fm}[St]_i + k'_{fx}[X]_i) \sum_{m=1}^s [P'_m(s-m, b)]_i V_i \\
 & + k_{tc} \sum_{m=2}^s \sum_{n=1}^{m-1} [P'_n(s-m, b)]_i [S'_{m-n}]_i V_i + k''_{tc} \sum_{m=1}^s [P'_0(s-m, b)]_i [S'_m]_i V_i \\
 & i = \text{I, II} \quad (\text{A.57c})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_{3i} = & \frac{k_{tc}}{2} \sum_{b_1=1}^{b-1} \sum_{s_1+m=2}^s \sum_{n=1}^{m-1} [P'_{m-n}(s-s_1, b-b_1)]_i [P'_n(s_1, b_1)]_i V_i \\
 & + \sum_{b_1=1}^{b-1} \sum_{s_1+m=2}^s k''_{tc} [P'_m(s-s_1-m, b-b)]_i [P'_0(s_1, b_1)]_i V_i \\
 & i = \text{I, II} \quad (\text{A.57d})
 \end{aligned}$$

$$T_{4i} = (k'_{fm}[St]_i + k'_{fx}[X]_i) [P'_0(s, b)]_i V_i \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.57e})$$

$$T_{5i} = \frac{k'_{tc}}{2} \sum_{b_1=1}^{b-1} \sum_{s_1=1}^s [P'_0(s-s_1, b-b_1)]_i [P'_0(s_1, b_1)]_i V_i \quad i = \text{I, II} \quad (\text{A.57f})$$

donde (para cada fase i), T_{1i} representa la velocidad de consumo de las especies acumuladas $P(s, b)$ por generación de $P_0(s, b)$; T_{2i} representa la velocidad de generación de $P(s, b)$ por injerto a una nueva rama de longitud m en $P(s-m, b)$; T_{3i} representa la velocidad de generación de $P(s, b)$ por unión de $P(s-s_1-m, b-b_1)$ y $P(s-s_1, b-b_1)$ con una nueva rama de longitud m ; T_{4i} representa la velocidad de generación de $P(s, b)$ por desactivación de los radicales primarios $P_0(s, b)$; y T_{5i} representa la velocidad de generación del copolímero $P(s, b)$ por entrecruzamiento directo entre $P_0(s-s_1, b-b_1)$ y $P_0(s_1, b_1)$.

Introduciendo las ecuaciones (A.9), (A.14), (A.17), (A.34)-(A.39), (A.53), y (A.56) en la ecuación (A.57a), se obtiene la DLCN para el copolímero $P(s, b)$:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \{ [P(s, b)] V \} = \sum_i \left\{ - [R_{p_i} V_i (1 - \varphi_i) (\tau_i - \gamma_i \tau_{1_i} + \beta_i \varphi_i + \frac{\gamma_i \tau_{1_i} \varphi_i}{1 - \varphi_i})] \frac{[B^*(s, b)]_i}{[B^*]_i} \right. \\
 + [R_{p_i} V_i (1 - \varphi_i) (\beta_i (1 - \varphi_i) + 2 \gamma_i \tau_{1_i})] + \left[\frac{R_{p_i}^2 V_i \gamma_i^2 k_{tc}''}{(k_{p_i} [St]_i)^2} \right] \frac{[B^*(s, b)]_i}{[B^*]_i} \\
 + R_{p_i} V_i (1 - \varphi_i) (\tau_i - \gamma_i \tau_{1_i} + \frac{\gamma_i \tau_{1_i} \varphi_i}{1 - \varphi_i}) \sum_{m=1}^s \frac{[B^*(s - m, b)]_i}{[B^*]_i} \alpha_i e^{-\alpha_i m} \\
 + R_{p_i} V_i \varphi_i (1 - \varphi_i) \beta_i \sum_{m=1}^s \frac{[B^*(s - m, b)]_i}{[B^*]_i} \alpha_i^2 m e^{-\alpha_i m} \\
 + R_{p_i} V_i (1 - \varphi_i) \gamma_i \tau_{1_i} \sum_{b_1=1}^{b-1} \sum_{s_1+m=1}^s \frac{[B^*(s - s_1 - m, b - b_1)]_i}{[B^*]_i} \\
 \times \frac{[B^*(s_1, b_1)]_i}{[B^*]_i} \alpha_i e^{-\alpha_i m} + R_{p_i} V_i \\
 \times (1 - \varphi_i)^2 \frac{\beta_i}{2} \sum_{b_1=1}^{b-1} \sum_{s_1+m=1}^s \frac{[B^*(s - s_1 - m, b - b_1)]_i}{[B^*]_i} \\
 \times \frac{[B^*(s_1, b_1)]_i}{[B^*]_i} \alpha_i^2 m e^{-\alpha_i m} \\
 \left. + \frac{R_{p_i}^2 V_i \gamma_i^2 k_{tc}''}{2(k_{p_i} [St]_i)^2} \sum_{b_1=1}^{b-1} \frac{[B^*(s - s_1, b - b_1)]_i}{[B^*]_i} \times \frac{[B^*(s_1, b_1)]_i}{[B^*]_i} \right\} \\
 \end{aligned}$$

$s, b = 1, 2, 3, \dots$
 $i = I, II$
(A.58)

Las DLCPs se obtiene luego de multiplicar cada ecuación (A.58) por su correspondiente peso molecular ($sM_{St} + bM_{Bd}$), resultando:

Pesos Moleculares Medios

Los pesos moleculares medios del PS libre y del PB residual se obtienen a partir de sus DLCPs univariados:

$$\bar{M}_{n,PS} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} G_{PS(n)}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{G_{PS(n)}}{(nM_{St})}} ; \quad \bar{M}_{w,PS} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} G_{PS(n)}(sM_{St})}{\sum_{n=1}^{\infty} G_{PS(n)}} \quad (\text{A.60})$$

y

$$\bar{M}_{n,PB} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} G_{PB(n)}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{G_{PB(n)}}{(nM_{Bd})}} ; \quad \bar{M}_{w,PB} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} G_{PB(n)}(nM_{Bd})}{\sum_{n=1}^{\infty} G_{PB(n)}} \quad (\text{A.61})$$

Similarmente, los pesos moleculares medios del CI se obtienen a partir de su DLCP bivariable de la siguiente manera:

$$\bar{M}_{n,C} = \frac{\sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} G_{C(s,b)}}{\sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{G_{C(s,b)}}{(sM_{St} + bM_{Bd})}} ; \quad \bar{M}_{w,C} = \frac{\sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} G_{C(s,b)}(sM_{St} + bM_{Bd})}{\sum_{b=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} G_{C(s,b)}} \quad (\text{A.62})$$