

PV-CT-7

IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE FRACCIONACIÓN NUMÉRICA PARA ANALIZAR EL PROCESO DE GELACIÓN EN UN SISTEMA TIPO RADICÁLICA CONTROLADA

Bibiana Alejandra Yáñez Martínez y Eduardo Vivaldo Lima*

Dpto. de Ing. Química, Fac. de Química, UNAM, Conj. E, Ciudad Universitaria, CP 04510

México D.F., México. Correo: vivaldo@servidor.unam.mx

Introducción

La manufactura de polímeros ramificados y entrecruzados es de gran importancia comercial; por ejemplo: el poliacrilato de sodio es un gel polimérico que se usa como absorbente en los pañales desechables. Sin embargo; la síntesis de este tipo de polímeros se ha convertido en todo un arte debido al potencial que estos tienen para formar geles y a que no se comprende el mecanismo. Existen varias técnicas que explican el proceso de gelación; desafortunadamente presentan algunas anomalías en las cercanías del punto de gel. El método de fraccionación numérica supera éstos problemas y permite calcular las propiedades del “sol”, de la fracción de gel y además genera la distribución completa de pesos moleculares antes y después del punto de gel. Dado que ésta técnica presenta varias ventajas, se empleará para describir el proceso de entrecruzamiento en un sistema tipo radicálica controlada. Como una primera aproximación a éste objetivo se reproducirán los resultados del artículo de Teymour y Campbell¹

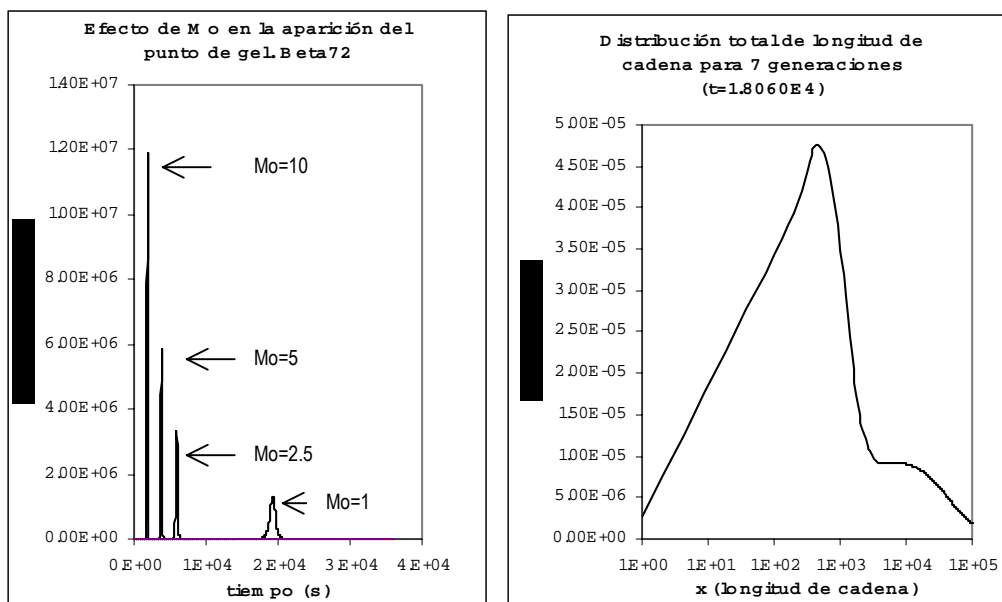
Método de fraccionación numérica:

Esta técnica (basada en la aproximación cinética) separa a la población total de polímero en polímero muerto (lineal y ramificado) y polímero vivo (lineal y ramificado). A su vez, cada población de especies ramificadas se divide en varias fracciones llamadas generaciones. Al principio predominará el polímero lineal, luego irán apareciendo las especies ramificadas a través de las distintas reacciones de transferencia de cadena. El modelo calcula los momentos totales y los correspondientes a las especies lineales y ramificadas para polímero vivo y muerto, resultando un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, cuyo número depende de las generaciones que se elijan ($\#ec=5+(3*(\#generaciones+1))$).

Resultados:

Se elaboró un programa en fortran, el cual obtiene; entre otras cosas; la distribución total de longitud de cadena del polímero en el “sol”. Además, se evaluaron varias combinaciones de condiciones iniciales, de constantes cinéticas (k_{tc}, k_{fp}, k_p, k_{fs}, k_d) y de concentraciones iniciales

(de monómero (M_o) e iniciador (I_o)); en las que se observó un aumento en el tiempo al que aparece el punto de gel al disminuir el valor de cada una de las siguientes variables: k_{fp} , M_o , k_{tc} e I_o . Hasta el momento, se han resuelto sistemas con 10 generaciones, pero sólo los de 7 presentan punto de gel en el intervalo de tiempo que se fijó.



Conclusiones

Se comprobó que la subrutina que resuelve el sistema de ecuaciones es muy sensible a las condiciones iniciales, a los valores de las constantes cinéticas y a las concentraciones iniciales. Dependiendo de la combinación que se haga entre éstas será el número de ecuaciones que podrá resolver. Por otra parte, la implementación de ésta técnica a un sistema tipo radicalica controlada consistirá en adicionar las reacciones entre los radicales libres y las especies de tipo “durmiente”, volver a hacer los balances de polímero vivo y muerto (totales y para cada generación) y aplicarles el método de momentos para así obtener el nuevo sistema de ecuaciones diferenciales a resolver.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero del CONACYT, a través del proyecto 31170-U y de la DGAPA de la UNAM, a través del proyecto PAPIIT IN120599.

Referencias

1. Teymour, F. and Campbell, “Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the “Numerical Fractionation” Technique”, *Macromolecules*, 27, 2460-2469 (1994).