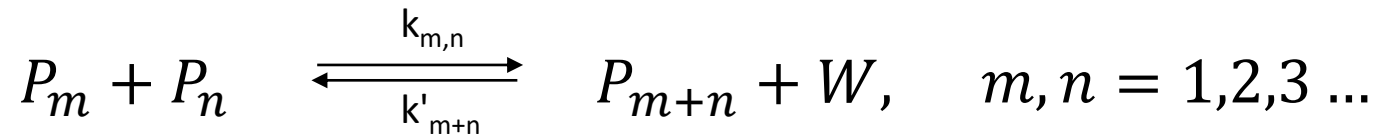


Crecimiento de cadenas por etapas

Tecnología de los Materiales Orgánicos

Los monómeros con al menos dos grupos funcionales pueden sufrir de polimerización por etapas. Por simplicidad, se considerarán monómeros bifuncionales.

El mecanismo por etapas puede representarse como



Si los grupos funcionales reactivos se representan como A y B, el monómero sería A-R-B (los dos GF en la misma molécula).

P_n entonces puede representarse como A-R-B-(A-R-B) $_{n-2}$ -A-R-B.

P_m es A-R-B-(A-R-B) $_{m-2}$ -A-R-B.

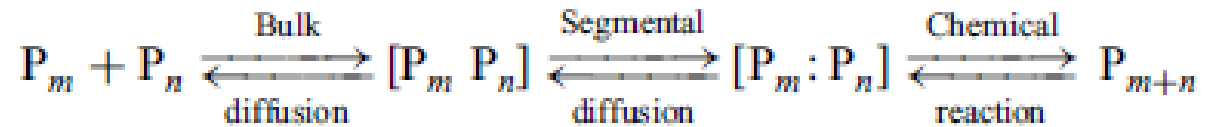
W es el producto de condensación.

Las constantes de velocidad son función de la longitud de cadena.

Debe recordarse que la velocidad total de reacción se dará siguiendo dos pasos:

1. Las moléculas se difunden desde el seno de la mezcla hasta la proximidad de la otras moléculas.
2. Las moléculas interaccionan químicamente para dar un producto.

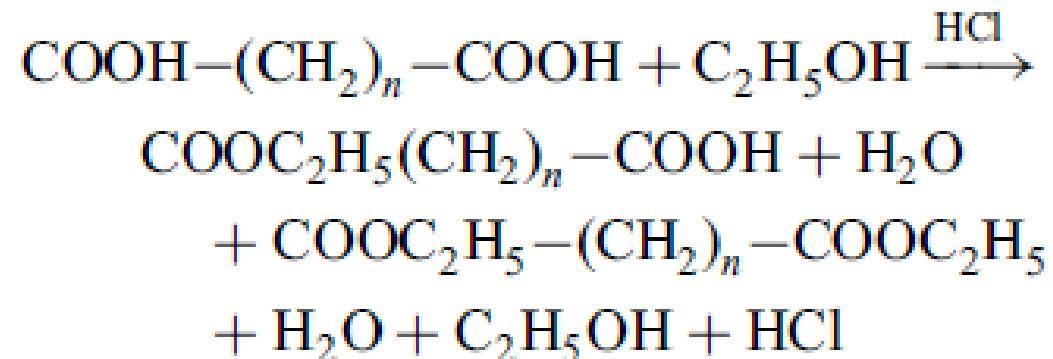
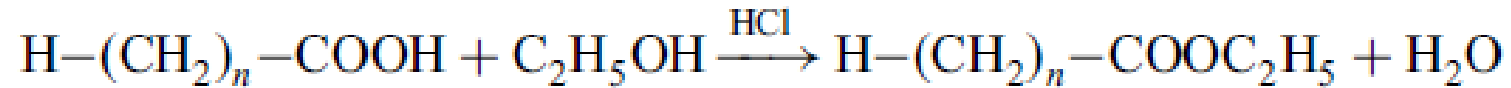
En la polimerización, la difusión debe darse de modo que los grupos funcionales queden cerca para reaccionar (movimiento segmentado), lo que agrega un paso adicional a considerar.



Por tanto, en la reacción de polimerización, las constantes de velocidad son función de m y n. Puede establecerse esta dependencia en varios tipos de reacciones de polimerización

Esterificación de series homólogas y la hipótesis de igual reactividad

Para ilustrar el efecto del tamaño de molécula en las reacciones de polimerización, se puede considerar las ecuaciones



Se han medido las velocidades de reacción para diferentes longitudes de cadena n . Las velocidades de reacción se calculan según

$$r_e = \frac{d[COOH]}{dt} = k_A[-COOH][H^+]$$

El etanol está en exceso de modo que no entra en la ecuación de velocidad.

Se observa que la reacción está determinada por la concentración de grupos funcionales COOH en la masa reactiva, ya sea que se trate de un ácido monobásico o dibásico.

TABLE 3.1 Rate Constants for the Esterification of Monobasic

Chain length (n)	$k_A \times 10^4$ (250°C) ^a (monobasic acid)	$k_A \times 10^4$ (250°C) ^a (dibasic acid)
1	22.1	—
2	15.3	6.0
3	7.5	8.7
4	7.45	8.5
5	7.42	7.8
6	—	7.3
8	7.5	—
9	7.47	—
Higher	7.6	—

^aIn liters per mole (of functional group) second.

A partir de los datos experimentales, se puede concluir lo siguiente:

1. En moléculas grandes, la reactividad no depende de la longitud de cadena para $n > 8$.
2. En moléculas grandes, la constante de velocidad no depende del número de grupos ácidos carboxílicos presentes por molécula.

Se han observado resultados similares para otro tipo de reacciones (saponificación de ésteres, eterificación).

Por tanto, si se asume que la reactividad del grupo COOH con OH no depende de n , esto significa que la velocidad de difusión de moléculas grandes no depende de n tampoco. Sin embargo, *sabemos* que el tamaño de molécula *debe* afectar a la difusión. Así pues, al aumentar n la velocidad de difusión disminuye, lo que significa que k_A debe disminuir con el aumento de n para explicar los resultados, lo que aparentemente está en contradicción con lo supuesto antes.

Aunque la velocidad de difusión disminuye con n , la difusión segmentada es independiente de n , gracias a que hay flexibilidad en la rotación alrededor de los enlaces covalentes en una molécula polimérica. Esto permite un movimiento restringido de una pequeña secuencia cerca de los extremos.

Por tanto, al aumentar n , dos moléculas poliméricas pueden difundir lentamente entre sí por difusión en el seno, tras lo cual permanecen un largo tiempo en contacto (cancelando ambos efectos); durante este tiempo ocurre la difusión segmentada para poner en contacto los grupos funcionales y efectuar la reacción.

Basados en esto, podemos proponer un modelo cinético para la polimerización de crecimiento por etapas, en la que todas las constantes de reacción son independientes de la longitud de cadena. Esta es la *hipótesis de igual reactividad*.

Cinética de la polimerización A-R-B usando la hipótesis de igual reactividad

La velocidad de una reacción puede decirse que es proporcional a la frecuencia de choques entre P_m y P_n , ω_{mn} , y a la probabilidad de reacción (éxito de los choques) Z_{mn} :

$$r = \alpha \omega_{mn} Z_{mn}$$

En donde α es una constante de proporcionalidad. Z es independiente de m y n de acuerdo con la hipótesis de igual reactividad.

Si los grupos funcionales pueden reaccionar en s diferentes maneras, la probabilidad de reacción será sZ .

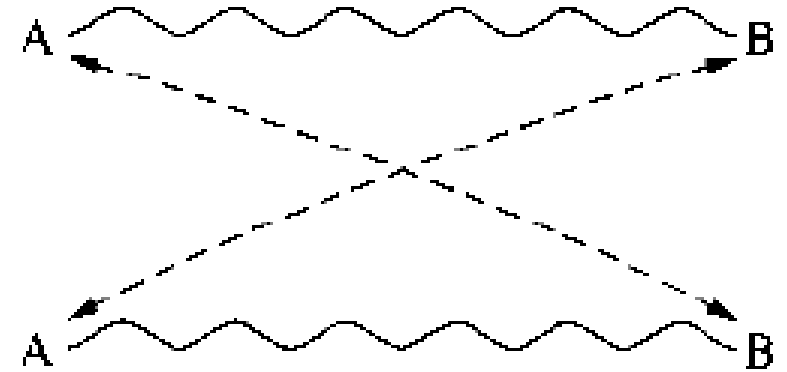
La frecuencia de colisión ω_{mn} es proporcional a $[P_m][P_n]$ si es una reacción entre moléculas diferentes, y proporcional a $-[P_m]^2/2$ si se da una reacción entre las mismas moléculas.

Y si se considera a k_p como la constante de velocidad de reacción entre grupos funcionales, entonces se puede establecer una ecuación para k_{mn} en la reacción de polimerización:

$$k_{m,n} = \begin{cases} \frac{r}{[P_m][P_n]} = sk_p, & m \neq n; m, n = 1, 2, 3 \dots \\ \frac{r}{[P_m]^2} = \frac{sk_p}{2}, & m = n; n = 1, 2, 3 \dots \end{cases}$$

Para cadenas lineales con GF en los extremos, se tienen 2 formas de reacción, y por tanto:

$$k_{m,n} = \begin{cases} 2k_p, & m \neq n; m, n = 1, 2, 3 \dots \\ k_p, & m = n; n = 1, 2, 3 \dots \end{cases}$$



Y las reacciones directas serían



En la reacción inversa entre P_n y W se rompe un enlace y se tienen $(n-1)$ sitios posibles para la reacción, por lo que la reactividad de un oligómero sería $(n-1)k'_p$.

Para obtener el balance molar debe tomarse en cuenta que:

a) La especie P_1 se consume en la reacción directa al reaccionar con cualquier molécula.

b) Para P_n ($n \geq 2$), se forma en la reacción directa cuando P_r ($r < n$) reacciona con P_{n-r} ; P_n se consume al reaccionar con cualquier molécula.



c) Para la misma P_n , en la reacción inversa se consume cuando alguno de sus enlaces reacciona con W ; P_n se forma cuando P_q ($q > n$) reacciona en una posición determinada de enlace.



P. E. Si se desea obtener una molécula P_4 , cualquier molécula con longitud mayor a 4 la podría producir si W reacciona en una posición adecuada (para P_6 , si W reacciona sobre el segundo o cuarto enlace de P_6).

El balance molar sería:

Sin factor 2 debido a combinaciones de simetría

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -2k_p[P_1]\{[P_1] + [P_2] + \dots\} + 2k'_p[W]\{[P_2] + [P_3] + \dots\}$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_p \sum_{r=1}^{n-1} [P_r][P_{n-r}] - 2k_p[P_n]\{[P_1] + [P_2] + \dots\}$$

$$- k'_p[W](n-1)[P_n] + 2k'_p[W]\{[P_{n+1}] + [P_{n+2}] + \dots\},$$

$$n = 2, 3, 4, \dots$$

Si se define la concentración de todas las moléculas reactivas en un reactor batch como

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n]$$

Se puede establecer la ecuación de masa como

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} &= \frac{d[P_1]}{dt} + \frac{d[P_2]}{dt} + \frac{d[P_3]}{dt} + \dots \\ &= -2k_p\lambda_0^2 + k_p\lambda_0^2 - k'_p[W] \sum_{n=2}^{\infty} (n-1)[P_n] + 2k'_p[W] \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] \end{aligned}$$

El último término es la suma de las concentraciones de todos los polímeros de longitud menor a la máxima P_{m+n} y por tanto $= \sum_{n=1}^{\infty} (n-1)[P_n]$ y se obtiene

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -k_p\lambda_0^2 + k'_p[W] \sum_{n=1}^{\infty} (n-1)[P_n]$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -k_p\lambda_0^2 + k'_p[W] \sum_{n=1}^{\infty} (n-1)[P_n]$$

Este último término representa el número total de enlaces que han reaccionado en la masa de reacción. Por tanto la reacción de polimerización por etapas es muy simple de reformular cinéticamente como

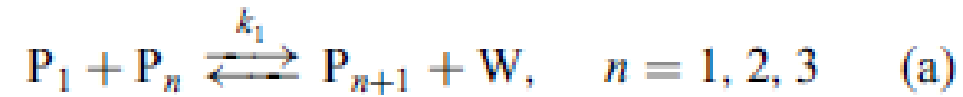


Donde $-AB-$ representa un enlace que ha reaccionado.

Esta simplicidad en la representación por medio de reacciones de GF es una consecuencia de la hipótesis de igual reactividad.

EJEMPLO

Considere la polimerización por etapas de ARB lineal en la que el monómero P_1 reacciona con P_n con diferentes velocidades de reacción, según:



Obtenga las relaciones de balance molar para la distribución media de peso del polímero en un reactor batch.

SOLUCIÓN

Si el polímero es de cadena lineal, $s=2$.

Para la reacción de P_1 con P_1 , la reactividad es $2k_1/2=k_1$.

Para la reacción de P_1 con cualquier otra molécula, la reactividad es $=2k_1$.

Para otras moléculas de tamaño m, en la reacción de P_m con P_m la reactividad es $2k_p/2=k_p$.
 Para la reacción de P_m con las otras moléculas la reactividad es $2k_p$.

El balance molar para P_1 se obtiene al observar que, en la reacción directa, se consumen 2 moléculas de P_1 al reaccionar P_1 consigo mismo, mientras que sólo se consume una al reaccionar con cualquier otra molécula. En la reacción inversa, siempre que W reacciona al final de la cadena se forma P_1 :

$$\begin{aligned}
 & \frac{d[P_1]}{dt} \\
 &= -\text{Consumo de } P_1 \text{ con } P_1 - \text{Consumo de } P_1 \text{ con otros} + \text{Rxn inversa } W \text{ con otros} \\
 &= -2k_1[P_1][P_1] - 2k_1[P_1]\{[P_2] + [P_3] + \dots\} + 2k'_p[W]\{[P_2] + [P_3] + \dots\} \\
 &= -2k_1[P_1]\lambda_0 + 2k'_p[W] \sum_{n=2}^{\infty} [P_n]
 \end{aligned}$$

Para P_2 , la velocidad de formación es $k_1[P_1]^2/2$, y se consume al reaccionar con cualquier molécula en reacción directa, así como en la reacción inversa al reaccionar con W :

$$\begin{aligned}
 & \frac{d[P_2]}{dt} \\
 & = \text{Formación directa de } P_2 - \text{Consumo directo de } P_2 \text{ con } P_1 \\
 & \quad - \text{Consumo directo de } P_2 \text{ con } P_2, P_3 \dots - \text{Rxn inversa } P_2 \text{ con } W \\
 & \quad + \text{Rxn inversa } W \text{ con } P_3, P_4, \dots \\
 & = k_1[P_1]^2 - 2k_1[P_1][P_2] - 2k_p [P_2]\{[P_2] + [P_3] + \dots\} - k'_p[W][P_2] \\
 & \quad + 2k'_p[W]\{[P_3] + [P_4] + \dots\} \\
 & = k_1[P_1]^2 - 2(k_1 - k_p)[P_1][P_2] - 2k_p [P_2]\lambda_0 - k'_p[W][P_2] + 2k'_p[W] \sum_{i=3}^{\infty} [P_i]
 \end{aligned}$$

Por tanto, para P_n :

$$\frac{d[P_n]}{dt}$$

= *Formación directa de $P_1, P_2 \dots$ con $P_{n-1}, P_{n-2} \dots$ – Consumo directo de P_n con P_1
 – Consumo directo de P_n con $P_2, P_3 \dots$
 – Rxn inversa de $n - 1$ enlaces de P_n con W + Rxn inversa W con P_{n+1}, P_{n+2}, \dots*

$$\begin{aligned}
 &= 2k_1[P_1][P_{n-1}] + k_p \sum_{r=2}^{n-2} [P_r][P_{n-r}] - 2k_1[P_1][P_n] - 2k_p [P_n]\{[P_2] + [P_3] + \dots\} \\
 &- k'_p[W](n-1)[P_n] + 2k'_p[W]\{[P_{n+1}] + [P_{n+2}] + \dots\} \\
 &= 2(k_p - k_1)[P_1][P_n] - 2k_p [P_n]\lambda_0 + k_p \sum_{r=1}^{n-1} [P_r][P_{n-r}] + 2(k_1 - k_p)[P_{n-1}][P_1] \\
 &- k'_p(n-1)[W][P_n] + 2k'_p[W] \sum_{r=n+1}^{\infty} [P_r]
 \end{aligned}$$

El momento cero de la Distribución Media de Peso (DMP, en inglés MWD) es la tasa de cambio la concentración total del batch:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} &= \frac{d[P_1]}{dt} + \frac{d[P_2]}{dt} + \dots \\ &= (k_1 - k_p)[P_1]^2 - k_p\lambda_0^2 - 2(k_1 - k_p)[P_1]\lambda_0 + k'_p[W] \sum_{n=2}^{\infty} (n - 1)[P_n] \end{aligned}$$

Peso molecular promedio en polimerización por etapas

Si al inicio de una reacción se tienen N_0 moléculas, se puede observar que el número de unidades repetitivas no cambia y es igual a N_0 . Estas unidades se distribuyen entre N moléculas poliméricas al tiempo t y el número promedio de unidades repetitivas por molécula es N_0/N . Esta también se define como la longitud promedio de cadena o grado de polimerización, μ_n :

$$\mu_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[A]_0}{A} = \frac{[B]_0}{B}$$

La conversión fraccionaria de los grupos funcionales sería

$$p \equiv \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

$$\mu_n = \frac{1}{1 - p}$$

Considerando que se forma una molécula de W por cada enlace reaccionado, la estequiometría de polimerización es:

$$[W] + \lambda_0 = [W]_0 + [P_1]_0$$

Siendo $[P_1]_0$ y W_0 los moles iniciales de monómero y producto de condensación, respectivamente, en un reactor batch. Se ha considerado que W no abandona la masa de reacción. Recuerde que $[W]$ y λ_0 son las concentraciones de W y del polímero en cualquier instante dado. Se puede usar esta $[W]$ para obtener la tasa de cambio de polímero:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -k_p \lambda_0^2 + k'_p \{ [W]_0 + [P_1]_0 - \lambda_0 \} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} n [P_n] - \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \right\}$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -k_p \lambda_0^2 + k'_p [W] \sum_{n=1}^{\infty} (n - 1) [P_n]$$

La primera sumatoria es el primer momento de la DMP y es invariable con el tiempo, ya que es igual al número total de unidades repetitivas.

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -k_p \lambda_0^2 + k'_p \{ [W]_0 + [P_1]_0 - \lambda_0 \} \{ \lambda_{10} - \lambda_0 \}$$

$$\int \frac{d\lambda_0}{-k_p \lambda_0^2 + k'_p \{ [W]_0 + [P_1]_0 - \lambda_0 \} \{ \lambda_{1_0} - \lambda_0 \}} = \int dt$$

El denominador es una expresión cuadrática que puede factorizarse y resolverse por fracciones parciales. La solución es:

$$q = q_0 e^{-\delta t}$$

Donde

$$\delta = (m_1^2 + 4m_0m_2)^{\frac{1}{2}}$$

$$m_0 = k'_p ([W]_0 + [P_1]_0) [P_1]_0$$

$$m_1 = k'_p ([W]_0 + 2[P_1]_0)$$

$$m_2 = (k_p - k'_p)$$

$$q = \frac{2m_2\lambda_0 + m_1 - \delta}{2m_2[P_1]_0 + m_1 + \delta}$$

$$q_0 = \frac{2m_2[P_1]_0 + m_1 - \delta}{2m_2[P_1]_0 + m_1 + \delta}$$

El peso molecular promediado en peso puede obtenerse entonces multiplicando μ_n por el peso molecular del monómero ARB, ya que éste usualmente es pequeño.

Ejemplo

Suponga que N_{A0} moles del monómero AR_1A reaccionan con N_{B0} moles de BR_2B para formar un polímero. Derive una expresión para el peso molecular promedio del polímero formado.

Solución:

Observar que a $t=0$, se tienen $2N_{A0}$ moles del grupo funcional A y $2N_{B0}$ moles del grupo funcional B. Cada vez que reacciona un grupo funcional, disminuye el número de moles en 1.

Para determinar el peso molecular, se requiere conocer el número total de moléculas a tiempo t , usando la conversión del grupo funcional limitante. Supóngase que N_{B0} es mayor que N_{A0} .

$$p_A = \frac{2N_{A0} - 2N_A}{2N_{A0}}$$

El número total de moles de A sin reaccionar a tiempo t es $2N_{A0}(1-p_A)$.

Y el número total de moles de B sin reaccionar es $(2N_{B0}-2N_{A0}p_A)$.

A cualquier tiempo t hay presentes moléculas de (A- -A), (A- -B) y (B- -B) con la misma posibilidad de existir. Si se conoce el número total de moles de grupos funcionales A y B sin reaccionar, el número total de moles de polímero es simplemente la mitad de éste. Es decir:

$$N = \frac{1}{2} \{2N_{A0}(1 - p_A) + 2N_{B0} - 2N_{A0}p_A\}$$

El número total de moles de polímero al inicio N_0 es $N_{A0}+N_{B0}$.

$$\mu_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_{A0} + N_{B0}}{N_{A0} + N_{B0} - 2N_{A0}p_A} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp_A}$$

$$r = \frac{N_{A0}}{N_{B0}}$$

Obsérvese que aún cuando se alcance 100% de conversión ($p_A=1$) de grupo funcional A, la longitud promedio de cadena μ_n tiene un valor límite de $(1+r)/(1-r)$ sin llegar a infinito. Se llega a la conclusión de que una relación equimolar ($r=1$) es deseable para la formación de polímeros de alto peso molecular.

Ejemplo

El poliéster PET, usado comúnmente en la manufactura de fibras sintéticas, se prepara por polimerización de tereftalato de bis-hidroxietilo (BHET). Durante la polimerización ocurren diversas reacciones colaterales, pero si se ignoran éstas, la reacción puede modelarse por cinética de tipo ARB mencionada ya. Los experimentos demuestran que $k_p = 4 \times 10^4 \exp(-15 \times 10^3 / 1.98T)$ L/(mol min) y la constante de equilibrio $K_p = k'_p / k_p = 0.5$ es independiente de la temperatura.

Para una concentración de monómero inicial $[P_1]_0 = 4.58$ gmol/L, encuentre la conversión, la longitud promedio de cadena y el índice de polidispersión Q después de 10 min de polimerización a 280°C y a 200°C.

Solución

A 280°C

$$k_p = 4.49 \times 10^{-2} \text{ L/(mol min)}$$

$$k'_p = 2.25 \times 10^{-2} \text{ L/(mol min)}$$

A $t=0$, no hay residuo aún

$$[W]_0 = 0, \quad [P]_0 = [P_1]_0 = 4.58 \text{ g mol/L}$$

$$m_0 = k'_p [P]_0^2, \quad m_1 = 2k'_p [P_1]_0$$

$$m_2 = k'_p \left(\frac{1}{K_p} - 1 \right)$$

$$\delta = \left[4k'_p{}^2 [P_1]_0^2 + 4k'_p{}^2 [P_1]_0^2 \left(\frac{1}{K_p} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{2k'_p [P_1]_0}{K_p^{1/2}} = 0.291$$

$$q_0 = \frac{2k'_p [P_1]_0 \left(\frac{1}{K_p} - 1 \right) + 2k'_p [P_1]_0 - \frac{2k'_p [P_1]_0}{K_p^{1/2}}}{2k'_p [P_1]_0 \left(\frac{1}{K_p} - 1 \right) + 2k'_p [P_1]_0 + \frac{2k'_p [P_1]_0}{K_p^{1/2}}} = \frac{1 - K_p^{1/2}}{1 + K_p^{1/2}} = 0.172$$

$$q = \frac{2k'_p \lambda_0 \left(\frac{1}{K_p} - 1 \right) + 2k'_p [P_1]_0 - \frac{2k'_p [P_1]_0}{K_p^{1/2}}}{2k'_p [P_1]_0 \left(\frac{1}{K_p} - 1 \right) + 2k'_p [P_1]_0 + \frac{2k'_p [P_1]_0}{K_p^{1/2}}} = \frac{\lambda_0}{[P_1]_0} - 0.41 = \frac{0.41}{0.59} = 0.172e^{-2.91}$$

$$\frac{\lambda_0}{[P_1]_0} = 0.41 + 0.172(0.0545)(0.59) = 0.416$$

$$\text{Conversión } p = 1 - \frac{\lambda_0}{[P_1]_0} = 0.584$$

$$\mu_n = 2.4$$

$$Q = 1 + p = 1.584$$

A 200°C

$$k_p = 4.43 \times 10^{-3}$$

$$k_p' = 2.22 \times 10^{-3}$$

$$\delta = 2(2.22 \times 10^{-3})(4.58/0.71) = 0.0287$$

$$\frac{\frac{\lambda_0}{[P_1]_0} - 0.41}{0.59} = 0.172e^{-0.287} = 0.7505$$

$$\frac{\lambda_0}{[P_1]_0} = 0.41 + 0.172(0.7505)(0.59) = 0.853$$

Conversión $p = 0.147$

$$\mu_n = 1.172$$

$$Q = 1 + p = 1.147$$