

EMULTSIO-POLIMERIZAZIORAKO

ERREAKTOREEN INJINERITZA

JOSE M^a ASUA

MARIAJE BARANDIARAN

ELHUYAR

KIMIKA-TALDEA



udako
euskal
unibertsitatea

ERRATA

orrialdea

- 35 (2.14) ekuazioan K_d -ren ordez K'_d
- 54 (2.78) ekuazioan $K_{aH_1} R_H$ -ren ordez $K_{aH_1} R_H + K_a$
- 65 (2.128) ekuazioan v ezabatu
- 65 (2.128) ekuazioan V_H -ren ordez V_H/N
- 67 (2.137) ekuazioan $[j]$ sartu behar da $\frac{d_i}{dt} \frac{V_{H,i}}{N} \left(\frac{\rho_{H,i}}{\rho_p} - 1 \right)$ gaiaren ondoren
- 147 (4.34) ekuazioan bigarren gaiaren ondoren $+ \rho_A$ sartu.
- 149 7. taularen gainean dagoen lerroan "molekula" dioen lekuan "partikula" behar du.
- 154 (4.63) ekuazioan eskuineko gaia $R_p Z/M_0$ da
- 156 (4.69) ekuazioaren ondorengo lerroan f_H ordez $1/f_H$
- 176 Behetik hasita laugarren lerroan erradialeko-ren ordez axia-leko.
- 179 Behetik hasita hirugarren lerroan 2.2.2.-ren ordez 2.2.2.3.



Aurrerki Kutxa Municipalak

Babestutako argitarapena

Edición patrocinada por la

*Caja de Ahorros Municipal
de San Sebastián*



KIMIKA-TALDEA

EMULTSIO-POLIMERIZAZIORAKO
ERREAKTOREEN INJINERITZA

JOSE MARIA ASUA GONZALEZ, Kimika-zientzietan doktorea,
Donostiako Kimika-Zientzien Fakultateko Kimika Teknikoko Departamentua

MARIA JESUS BARANDIARAN SARASOLA irakaslearen lankidetzaz,
Kimika-zientzietan lizentziatua. Donostiako Kimika-Zientzien
Fakultateko Kimika Teknikoko Departamentua

© Copyright ELHUYAR KULTUR ELKARTEA
Argitaletxea: ZUBIZE, S. A.
I. S. B. N.: 84 - 86158 - 25 - 7
Lege Gordailua: S. S. 98 / 85
Inprimategia: Aurrezki Kutxa Munizipala

AITZIN SOLASA

Erreaktore Kimikoaren Injineritza, seguraski, Injineritza kimikoa osatzen duten alorren artean azken bi hamarkadetan garapen ikusgarriena izan duena da. Honela, bi edo hiru fasetako erreaktore katalitikoen diseinua, ohantz finkokoena zein fluidizatukoena, modu hertsiki batez egin daiteke egun. Duela zenbait urte aitzitik, neurri handi batean beraien artean lotura sendorik ez zuten arau erdienpiriko batzuren aplikazioan mamitzen zen diseinua.

Halere, omisio garrantzitsu bat nabari da. Nahiz eta industri alorrean erabilpen zabala izan, polimerizazio-erreaktoreen diseinua ez da behar zuen arretaz tratatua izan. Hutsegitea polimerizazioaren berezko ezaugarriekin erlazionatuta dago. Esperimentalki taxutzeko zailak diren abiadur konstanteak dituzten eskema zinetiko korapilotsuek, fluxu-eredu egokien aukeraketa eragozten duten ingurune heterogeno edo txiki liskatsuek edota erreakzioan zeharkako parametro zinetikoen aldaketak Polimerizazio-Erreaktoreen Injineritzaren garapena balaztatu dute.

Azken urteotan, polimeroen propietateen determinaziorako teknika esperimental eroso eta zehatzak bilakatzeak eta parametro-estimaziorako metodoen garapenak prozesu zinetikoen ezagutza hobeagoa baimendu dute. Honen ondorioz, polimerizazio-erreaktoreen diseinu hertsia posible dira.

Honek, bestalde, Makromolekulei buruzko espezialitatea eskaintzen duten ikasketetan Polimerizazio-Erreaktoreen Injineritza ikasgai moduan sar dadin posible egin du. Euskal Herriko Unibertsitateko Donostiako Kimika-Zientzien Fakultatea kasu honetan dago.

Liburu hau, **emultsio-polimerizaziorako erreaktoreen diseinuari** lotzen zaio. Bertan, azken produktuaren ezaugarriak mugatzen duten propietateen kalkulurako metodoak ezartzen dira. Propietateok, konbertsioa, partikula-kopurua eta hauen tamainu-banaketa, pisu molekularren banaketa edo propietate erakarriak (batezbesteko pisu molekularra zenbakian eta batezbesteko pisu molekularra pisan) eta kopolimeroen konposizioa eta sekuentzi banaketa dira. Azalpena, kapitulutan egiten da erreaktore-motaren arabera. Bigarren kapituluan erreaktore desjarraia aztertzen da, hirugarrenean erdijarraia. Azkenik laugarren eta bostgarren kapituluetan tangas- eta hodi-erreaktore jarraiak estudiatzen dira hurrenez hurren.

1979. urtetik aurrera, Euskal Herriko Unibertsitateko Donostia-ko Kimika-Zientzien Fakultatean Makromolekulei buruzko espezialitatean ematen den Polimerizazio-Prozesuak izeneko ikastarorako prestatutako apunteetan oinarritzen da liburu hau. Ikasle-promozio desberdinei nere eskertza, testuei hauek egindako eztabaida jarraiak berorren berritu etengabea eragin bait dute hoberantz izan datekeena.

Nere ezagutza Maria Jesus Barandiaran andereari liburu honen edizioaren bultzatzaile izan dena eta testuaren prestaketan paregabeko lankidea izan dudana euskara txukun eta egoki batez liburua burutu ahal izateko. Baita ere, Jacqueline Forcada anderea eskertu nahi dut, bibliografiaren bilketarako eskaini didan laguntzarengatik eta liburu honen zenbait ataletan izan ditugun eztabaiden fruitu oparoengatik. Luis Berasategi ikasleari ere eskerrona eman nahi diot hasierako ziriborroa ordenatzen eta lantzen hartutako lanarengatik. Mekanografi¹az eta maketazioaz arduratu diren Virginia Larrarte, Mari Karmen Urdangarin, Olatz Rico eta Eustakio Arrojeria, irudiak marrazten aritu den Miguel Angel Irazabalbeitia eta liburua osatzeko emandako erraztasunengatik Elhuyar taldearen argitaralpen-ekipoa eskertu nahi ditut guztiok. Eskertzekoa da bereziki Eusko Jaurlaritzaren Hezkuntza Sailak emandako finantzial euskarria. Bukatzeko, Euskal Herriko Unibertsitateko Kimika-Zientzien Fakultateko Kimika Teknikoko Departamentuko lankideak eskertu nahi ditut daugun langun langiro zirikagarriarengatik.

J. M. Asua

Donostia, 1985.eko Otsailak

A U R K I B I D E A

1. Ikasgaia: SARRERA

2. Ikasgaia: ERREAKTORE DESJARRAIEN DISEINUA

2.1.- EMULTSIO-POLIMERIZAZIOAN ZEHAR GERTATZEN DIREN FENOMENOAK

2.1.1.- Emulsionatzailearen disoluzioa uretan

2.1.2.- Erreakzio-nahaste osatua dugunean gertatzen diren fenomenoak

2.2.- EMULTSIO-POLIMERIZAZIOAREN LEHENENGO TARTEA: NUKLEAZIOA

2.2.1.- Nukleazio-erreakziobideak

2.2.2.- Nukleazio heterogenoarentzat garatutako ereduak

2.2.2.1.- Smith/Ewart/Gardon-en ereduak

2.2.2.2.- Hansen eta Ugelstad-en eta Harada eta la guntzaileen ereduak

2.2.3.- Nukleazio homogenoaren kasurako garatutako ereduak

2.3.- ERRADIKAL-KOPURUAREN BANAKETA POLIMEROZKO PARTIKULETAN

2.3.1.- Partikulen populazio-balantzea

2.3.2.- Smith/Ewart-en ebazpena

2.3.3.- Stockmayer eta O'Toole-ren soluzioak

2.4.- KONBERTSIOAREN GARAPENA

2.4.1.- Homopolimerizazioa

2.4.2.- Kopolimerizazioa

2.5.- PARTIKULEN TAMAINU-BANAKETA

2.6.- PISU MOLEKULARREN BANAKETA

2.6.1.- Homopolimerizazioa

2.6.1.1.- Katea bakarria duten partikula katalogatuen populazio-balantzeak

2.6.1.2.- Katea katalogatua duten partikulen hazkuntza denboren eta pisu molekularren banaketa

2.6.1.3.- Bi bider katalogatutako partikulak

2.6.1.3.1.- Konbinazio bidezko bukaera

2.6.1.3.2.- Desproporzio bidezko bukaera

2.6.1.4.- Pisu molekularren banaketa III. tarte

2.6.2.- Kopolimerizazioa

2.6.3.- Pisu molekularren banaketa 0-1 sisteman

2.7.- KOPOLIMEROEN SEKUENTZI BANAKETA

2.7.1.- Ballard eta lag-en eredu

2.7.2.- Eredu probabilistikoa

NOMENKLATURA

BIBLIOGRAFIA

3. Ikasgaia: ERREAKTORE ERDIJARRAIEN DISEINUA

3.1.- PROZESU-ALDAGAIEN ERAGINA LATEXEN PROPIETATEETAN

3.1.1.- Erreakzio-abiadura

3.1.2.- Kopolimeroaren konposizioa

3.1.3.- Pisu molekularren banaketa

3.1.4.- Partikula-kopurua

3.1.5.- Partikulen tamainu-banaketa

3.1.6.- Egonkortasuna

3.2.- EMULTSIOZKO PROZESU ERDIJARRAIEN DISEINU ETA KONTRO- LERAKO EREDU MATEMATIKOA

NOMENKLATURA

BIBLIOGRAFIA

4. Ikasgaia: TANGA-ERREAKTORE JARRAIEN DISEINUA

4.1.- TANGA-ERREAKTORE JARRAIAREN DISEINUA

4.1.1.- Portaera dinamikoa

4.1.1.1.- Partikulen tamainu-banaketa oinarritu-
tako ereduak

4.1.1.1.1.- Thompson eta Stevens-en ere-
dua

4.1.1.1.2.- Ray eta lag-en eredu

4.1.1.2.- Egoitza-denboren banaketan oinarritutako
ereduak

4.1.1.3.- Nomura eta lag-en eredu

4.1.2.- Egoera geldikorreko funtzionamendua

4.1.2.1.- Populazio-balantzeak

4.1.2.2.- Pisu molekularrak

4.1.2.3.- Inhibitzailearen eragina

4.1.3.- Hoberenatzea

NOMENKLATURA

BIBLIOGRAFIA

5. Ikasgaia: HODIZKO ERREAKTOREEN DISEINUA

5.1.- HODIZKO ERREAKTOREAREN DISEINUA

5.1.1.- Erregimen laminarraren kasurako eredua

5.1.2.- Erregimen zurrunbilotsuaren kasurako eredua

NOMENKLATURA

BIBLIOGRAFIA

ERANSKINAK

I. ERANSKINA: MARKOV-EN PROZESUAK

II. ERANSKINA: ERRADIKALEN ABSORTZIO-ERREAKZIOBIDEAK

III. ERANSKINA: (2.203) ETA (2.204) EKUAZIOEN INTEGRAZIOA

1.- S A R R E R A

1.1.- SARRERA

Polimerizazioan zehar sortzen den erreakzio-beroa ezabatzek problema tekniko latzak ekartzen ditu. Hau dela eta, ikertzaileak arazo hau gaindituko duten polimerizazio-metodo berriak garatzen saiatu dira. Honela, hasiera batean masaz besterik polimerizatzen ez bazen ere, gaur egun beste polimerizazio-motak badaude. Soluzio-polimerizazioa izan zen teknika hauen artean lehenetarikoa. Honen bidez bolumen unitateko sortutako beroa txikiagotu egiten da, beroa errazago ezabatzen da eta erreakzio-nahastearen biskositatea eretxikiagotu egiten da. Ondoren polimerizazio heterogenoak garatu ziren. Hauetan, monomeroak biskositate baxuko eta bero espezifiko altuko ingurunean sakabanatzen dira, honela erreakzio-beroa oso erraz ezaba daitekeelarik eta beraz sistemaren temperatura oso ondo kontrolatu.

Polimerizazio heterogenoak era askotan sailka daitezke. 1.1 taulan hauen sailkapen bat ikus daiteke. Esegidura, emultsioa eta miniemultsioak dira ura sakabanatzaile bezala erabiltzen dutenak. Oso disolbagarriak diren monomeroentzat emultsio inbertsoak erabiltzen dira, non ingurune sakabanatzailea hidrokarburo bat bait da eta ingurune sakabanatua monomero-disoluzioa uretan. Uretan edota fase organikotan disolbagarriak diren hastarazleak erabiltzen dira.

Esegidurazko polimerizazioan, monomerotan disolbagarria den hastarazlea erabiltzen da eta monomerozko tanten tamainua handia izaten da (1-10 mm).

Tanten tamainua txikiagoa bada ($10\ \mu\text{m}$), emultsionatzaile asko badago eta uretan disolbagarria den hastarazlea erabiltzen bada, emultsio-polimerizazioaren aurrean gaude.

Tanten tamainua oso txikia bada ($0,1-10\ \mu\text{m}$), sistemak ez du ez esegidura ez emultsio bezala jokatzeko. Miniemultsio bat dela esaten da. Uretan edota fase organikotan disolbagarriak diren hastarazleak erabiltzen dira.

Polimerizazio heterogeno guztietatik emultsio-polimerizazioa da industria kimikoan hedatuena, eta hauxe da hain zuzen liburu honetan garatuko den gaia.

Emultsio-polimerizazioa, batez ere, binilo-monomeroen katen polimerizazioetan erabiltzen da, eta hauen barruan erradikal askeko erreakziobidea dutenen artean; polimerizazio ionikoetan ez dira emultsio akuosoak erabiltzen, purutasun handia behar dutelako. Bestalde, kondentsazio-polimerizazioek ez dute haste-etaparik eta horregatik ez dira bide honetatik polimerizatzen.

1.1 TAULA: Polimerizazio heterogenoak				
URETAN PARTZIALKI DISOLBAGARRIAK EDOTA DISOLBAEZINAK DIREN MONOMEROAK		Monomerozko tan ten tamainua	Polimerozko partikulen tamainua	Hastarazlea
	Esegidura	1-10 mm (10^7 - 10^8 Å)	1-10 mm (10^7 - 10^8 Å)	Fase organikotan disolbagarriak
	Miniemultsioa	0,4-10 μ m ($4 \cdot 10^{-3}$ - 10^5 Å)	0,4-10 μ m ($4 \cdot 10^{-3}$ - 10^5 Å)	Fase organikotan edota uretan disolbagarriak
	Emultsioa	≈ 10 μ m ($\approx 10^5$ Å)	0,01-1,0 μ m (10^2 - 10^5 Å)	Uretan disolbagarriak
URETAN OSO DISOLBAGARRIAK DIREN MONOMEROAK	Emultsio inbertsoa	0,05-10 μ m ($5 \cdot 10^2$ - 10^5 Å)	0,05-0,3 μ m ($5 \cdot 10^2$ - $3 \cdot 10^3$ Å)	Uretan edota fase organikotan disolbagarriak

Emultsio-polimerizazioa aurrera eramateko erabil daitezkeen formulazio tipiko bat, ondokoa litzateke: 200 pisu-zati ur, 100 pisu-zati monomero, 2tik 5era pisu-zati emultsionatzaile eta indargetzailea.

Monomeroa uretan partzialki disolbagarria da eta fase aparte bat osatzen du. Emultsionatzaileak zerikusi handia du bai polimerizazioa gertatuko den tokien eraketan eta baita eratzen den latexa

ren egonkortasunean ere. Emulsionatzailea tentsioaktibo bat da eta tentsioaktiboak pH-aren aldaketarekiko oso sentikorrak dira; beraz hastarazlearen deskonposaketak pH-a txikitzen duenez indargetzailea erantsi behar dugu, indargetzaileak pH-a konstante mantentzen duelako.

Emulsio-polimerizazioz erdiesten den polimeroa oso tamainu txikiko partikulaz eratuta dago, hauen diametroa 5 mikroitakoa izanik. Partikula hauek uretan oso egonkorra den emulsioa eratzen dute eta separatzeko ura lurrindu egin behar da.

Teknika honen abantailen artean aipagarrienak ondokoak dira:

- 1.- Pisu molekular nahiko altua duten polimeroak lor daitezke erreakzio-abiadura altuetan. Masa-, esegidurazko edo soluzio-polimerizazioetan aldiz, erreakzio-abiadura altuek pisu molekular baxuak ematen dituzte beti.
- 2.- Polimerizazio-erreakzioak bero asko sortzen du. Beste tekniketan, masa-polimerizazioan adibidez, beroaren ezabapena zaila da. Emulsio-polimerizazioetan, ura dela medio, beroa ongi transmititzen da, eta bero hau ezabatzea orduan erraza da.
- 3.- Nahiz eta pisu molekularrak altuak izan, nahastearen biskositatea nahiko baxua da. Masa-polimerizazioetan, adibidez, pisu molekular altuek biskositate handiak ematen dituzte.
- 4.- Polimero oso xaflakorak ematen ditu, polimeroa hautsa bezala lortzen bait da.

Desabantailen artean ondorengoak aipa daitezke:

- 1.- Uretan disolbagarriak diren emulsionatzaileek, polimeroaren urarekiko sentikortasuna sorterazen dute.
- 2.- Erreakzio-ingurunean substantzia ionikoak agertzen baldin badira, lortzen den polimeroaren propietate elektrikoak eskasak izan daitezke.
- 3.- Erradikal askeak ematen dituzten hastarazleak bakarrik erabili daitezke eta ezin dute estereorregularrak izan.

Emultsio-polimerizazioak erreaktore desjarraietan, erdijarraietan, tanga jarraietan eta hodizko erreaktoretan egin daitezke. Hiru lehenengoek erabilpen komertzial ugari dute; azkena aldiz, azterketa-prozesuan aurkitzen da. Hurrengo kapituluetan erreaktore bakoitzaren diseinu-metodo desberdinak tratatuko dira.

2.-ERREAKTORE DESJARRAIEN DISEINUA

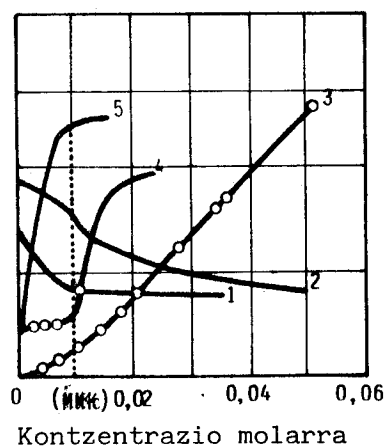
Erreaktore desjarraian, erreakzio-nahaste osoa (monomeroa, hastarazlea, emultsionatzailea, indargetzailea, aditiboak,...) erreakzioa hastean sartzen da erreaktorean eta erreakzioaren bilakaeran zehar ez da ez produkturik sartzen ez ateratzen.

2.1.- EMULTSIO-POLIMERIZAZIOAN ZEHAR GERTATZEN DIREN FENOMENOAK

Emultsio-polimerizazioan zehar gertatzen diren fenomenoak ulertzeko, beharrezkoa da emultsionatzaile-disoluzioen portaera aldeztatik aztertzea.

2.1.1.- EMULTSIONATZAILEAREN DISOLUZIOA URETAN

Emultsionatzailea uretan disolbatzen denean, disoluzioaren propietate asko aldatzen dira, hala nola, presio osmotikoa, biskositate erlatiboa, eroankortasuna eta gainazal-tentsioa. 2.1 irudiak aldaketa hauek emultsionatzailearen kontzentrazio molarren funtzio bezala erakusten ditu.



2.1 Irudia: Sodio dodezilsulfato emultsionatzailearen propietate fisikoak uretan.
1: gainazal-tentsioa; 2: eroankortasuna; 3: biskositate erlatiboa; 4: eroankortasuna maiztasun altuetan; 5: presio osmotikoa.

Irudian ikus daitekeen bezala, emultsionatzailearen kontzentrazio molarren balio baten gainetik malden aldaketa dago. Malda aldatzen deneko kontzentrazio honi **mizelen kontzentrazio kritikoa (MKK)** deritzo, eta tentsioaktibo bakoitzarentzat desberdina da. 2.1 taulan emultsionatzaile batzuren mizelaren kontzentrazio kritikoak agertzen dira.

2.1 TAULA: Mizelaren Kontzentrazio Kritikoa, 50°C-tan [1]

Emultsionatzaile edo detergentea	MKK mol/l			
	Elektrolitoaren normaltasuna *			
	0	0,05	0,1	1,0
Sodio edo potasio kapratoa	0,105	-	0,082	0,022
lauratoa	0,026	-	0,011	0,002
miristatoa	0,0072	0,0053	-	-
palmitatoa	0,003	-	-	-
estearatoa	0,0008	-	-	-
oleatoa	~0,001	0,0001	-	-
Dodezilamonio klo- ruoa (DDA.HCl)	0,0134	0,0065	0,0036	0,0009
Aerosola AY	0,095	-	-	0,025
Tritona R-100	< 1 g/l	-	-	-
Potasio dehidro- abietatoa	0,025-0,030	-	-	-
Sodio rosinatua	< 0.01			

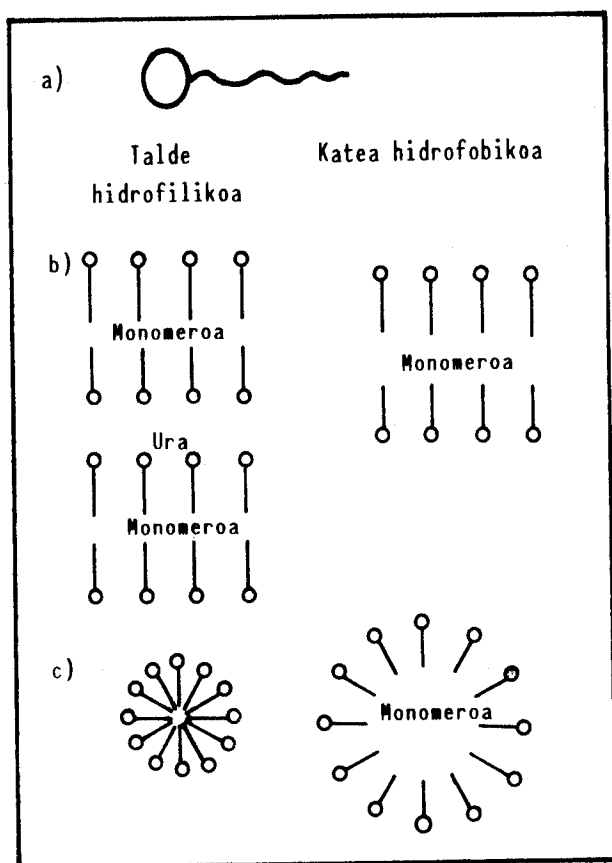
* Detergente ionikoen MKK gutxitu egin daiteke elektrolitoak gehituz siste-
mara.

Emultsionatzaile-molekula bi parte oso nabarmen eta des-
berdinez osaturik dago: katea hidrokarbonatu luze bat, beraz hidrofo-
bikoa dena eta azkenzati txiki bat, zati hau hidrofiloa izanik (2.2 iru-
dia).

Emultsionatzaile-kontzentrazio baxuetan, emultsionatzailea-
ren molekulak interfase batean ipintzen dira; beren zati hidrofiloak
uretan murgiltzen dira eta zati hidrofoboak gainazaletik ateratzen
dira monogeruza bat osatzeko.

Gainazal askearen gainean monogeruza bat osatzeko beha-
rrezkoa den emultsionatzaile-kontzentrazioa baino altuagoa baldin ba-
dugu, elkarrekintza-energia handi bat sortzen da, eta elkarrekintza-
energia hau txikitzeko, emultsionatzaile-molekulek agregatuak osatze-
ra jotzen dute. Agregatu hauek esferikoak edo laminarrak izan daitez-
ke.

Agregatu hauek *mizelak* deitzen dira. Mizelak sortzen hasten direneko kontzentrazioari mizelaren kontzentrazio kritikoa esaten zaio. Disoluzioaren propietate fisikoen aldaketak mizelak eraginak dira.



2.2 Irudia.

Mizelen eraketa emultsio-polimerizazioan. a) Emultsionatzaile-molekula baten irudikapena. b) Mizela laminarrak ur/monomero disoluzio batean. c) Mizela esferikoak ur/monomero disoluzio batena.

Mizelek monomeroaren disolbagarritasunean ere badute zerikusirik. Uretara detergente edo emultsionatzailea eransten baldin badugu eta oso disolbagarria ez den monomeroa disolbatzen badugu, monomeroaren disolbagarritasuna handitu egingo da, 2.2, 2.3 eta 2.4 tauletan ikus daitekeen bezala. Mizelek beren barruan monomero-kantitate bat egonkor arazten dutelako gertatzen da disolbagarritasunaren aldaketa hau. Hala ere, monomeroaren kontzentrazioa uretan berdina da emultsionatzailearekin edo emultsionatzailearik gabe.

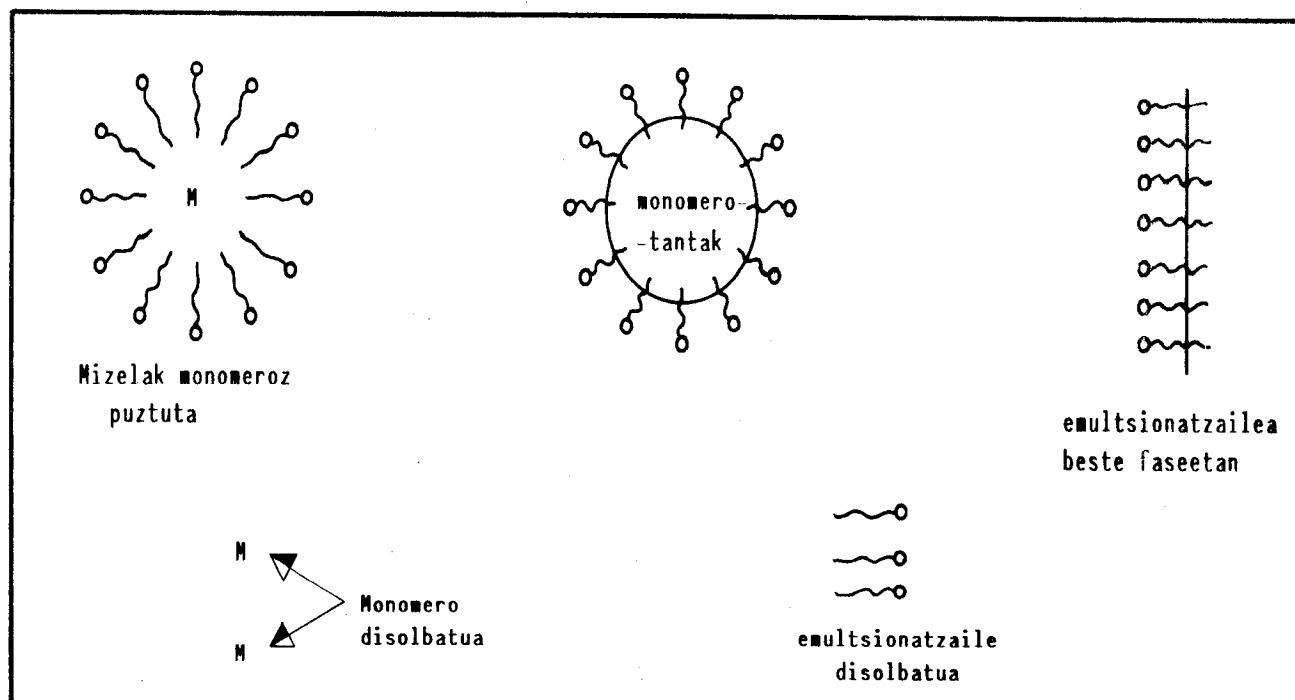
2.2 TAULA: Estirenoaren disolbagarritasuna ura/detergente disoluzio batean [1]			
Tenperatura °C		Disolbagarritasuna mol/l	
		0,093 M DDA.HCl	0,093 M Potasio palmitatoa
25	0,00261	-	-
40	0,00308	0,062	0,096
50	0,00368	0,091	0,139

2.3 TAULA: Metil metakrilatoarendisolbagarritasuna ura/zetiltrimetil amonio bromurotan			
Tenperatura °C		Detergentearen kontzentrazioa % Wt	Disolbagarritasuna
			M
30		0	0,15
25		1	0,20
25		3	0,32

2.4 TAULA: Zenbait monomero arrunten disolbagarritasuna uretan		
Monomeroa	Disolbagarritasuna	Temperatura °C
Estirenoa	%0,0382	50
Butadienoa	%0,082	25 (1 atm.)
Metil metakrilatoa	0,15 M	30
Akrlonitriloa	%7,4	25
Binil azetatoa	%2,4	20
Binil kloruroa	%0,11	25

2.1.2.- ERREAKZIO-NAHASTE OSATUA DUGUNEAN GERTATZEN DIREN FENO- MENOAK

Izan bedi ura, monomeroa, esegitzailea eta indargetzailea duen sistema irabiatu bat, non oraindik polimerizazio-erreakziorik hasi ez bait da, hastarazlerik gehitu ez delako. Une honetan, sistema 2.3 irudian agertzen den bezala irudika daiteke.



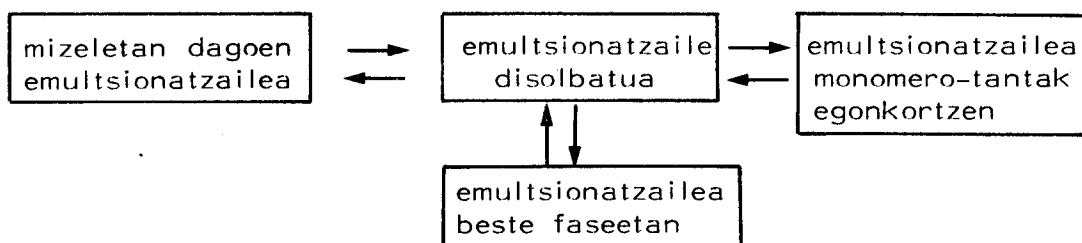
2.3 Irudia. Emultsio-polimerizazioaren irudikapena I tartean hastarazlerik erantsi gabe.

Disoluzio horretan bi oreka dinamiko hauek ematen dira:

1.- Monomeroarentzat:



2.- Emultsionatzailearentzat:



Tanten eta mizelen kopuruak konstante iraungo du.

Hurrengo urratsa, hastarazlea gehitzea da. Hastarazlea disoluzio akuoso bezala gehitzen da eta emultsiora gehitzerakoan deskonposatzen hasten da erradikalak emanez. Erradikalen eratze-abiadura hastarazlearen izaera eta tenperaturaren funtzio da. Normalki erabiltzen diren hastarazleek (gehien erabiltzen dena potasio persulfatoa

da) erdibizitza-denbora altuak dituzte eta horregatik polimerizazio-abiadura konstante irauten duela kontsidera daiteke.

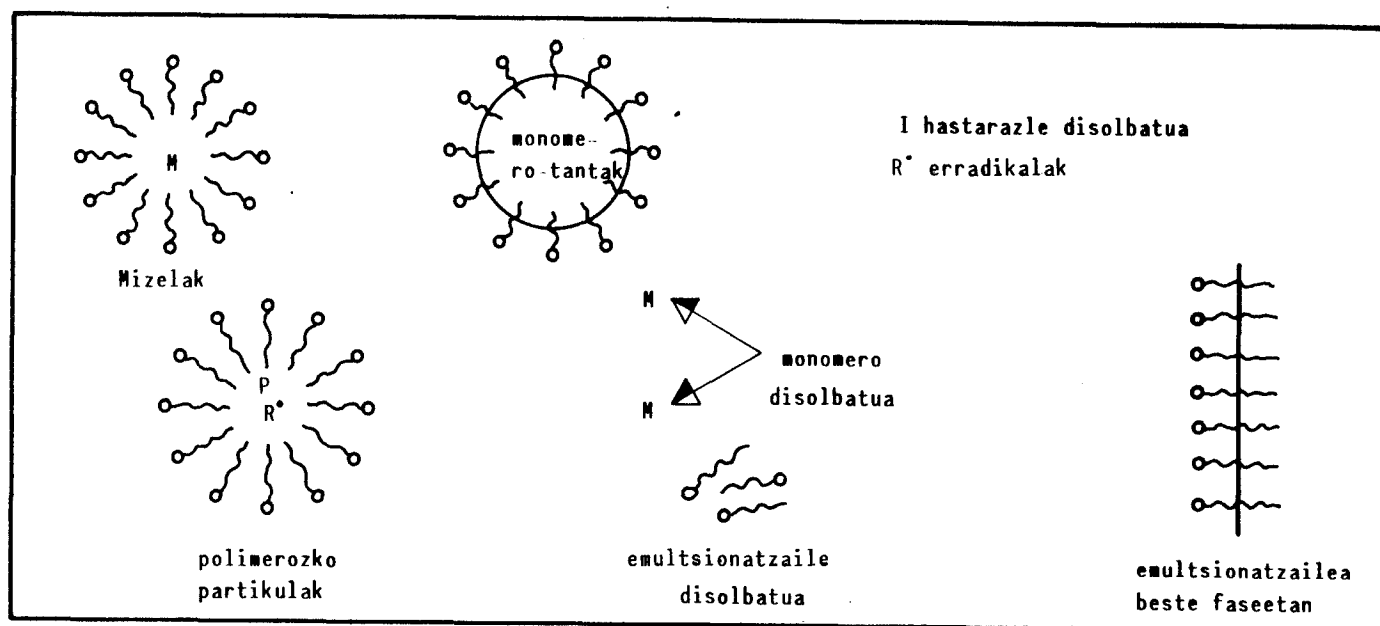
Orain, disoluzioan beste substantzia kimiko batzuk ditugu: erradikalak. Erradikal hauek egin dezaketena hauxe da:

- 1.- Mizeletan sartu (nukleazio heterogenoa).
- 2.- Monomero-tantetan sartu (gertagaitza) (nukleazio heterogenoa).
- 3.- Monomeroarekin erreakzionatu (nukleazio homogenoa).

Polimerizazio-erreakziobidea edozein izanik ere espezie berriak agertzen dira, beti erreaktorean polimerozko partikulak hain zuzen. Polimerozko partikula bezala ondorengo bi kasutan eratutakoak kontsideratzen dira:

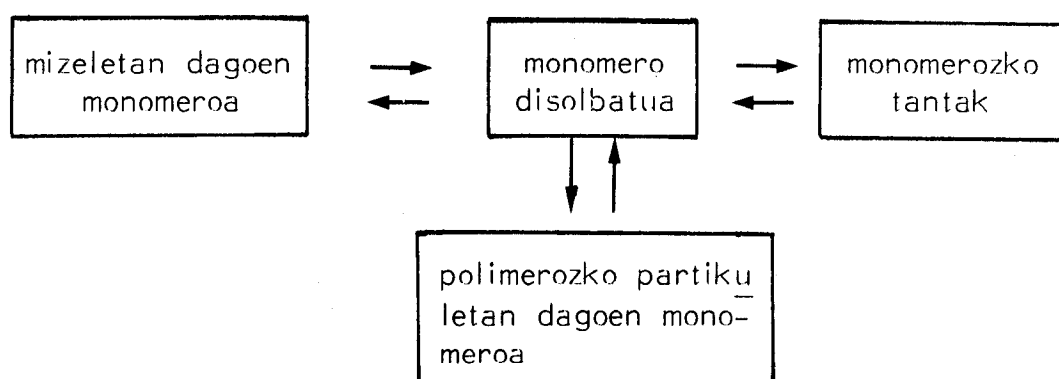
- a) Mizelen barruan zegoen monomeroa, mizela horretan erradikal bat sartu denez polimerizatzen hasi da, polimero bat osatuz. Mizela hori polimerozko partikula bihurtu da.
- b) Nukleazio homogenoz erdietsitako polimerozko kateak. Neurri nahiko handia izatera iristean hauspeatu egiten dira.

Polimerizazioa hasiz gero sistema horrela gelditzen da: (2.4 irudia)



2.4 Irudia. Emultsio-polimerizazioaren irudikapena I tartean, hastarazlea erantsi ondoren.

Polimerozko partikulek polimerizatzen jarraitzeko kontsumitzen duten monomeroa barreiapenez ekartzen da, ondorengo oreka hori jarraituz:



Polimerozko partikulek bere barruan monomero-kantitate bat badutela azpimarratu beharreko puntua da.

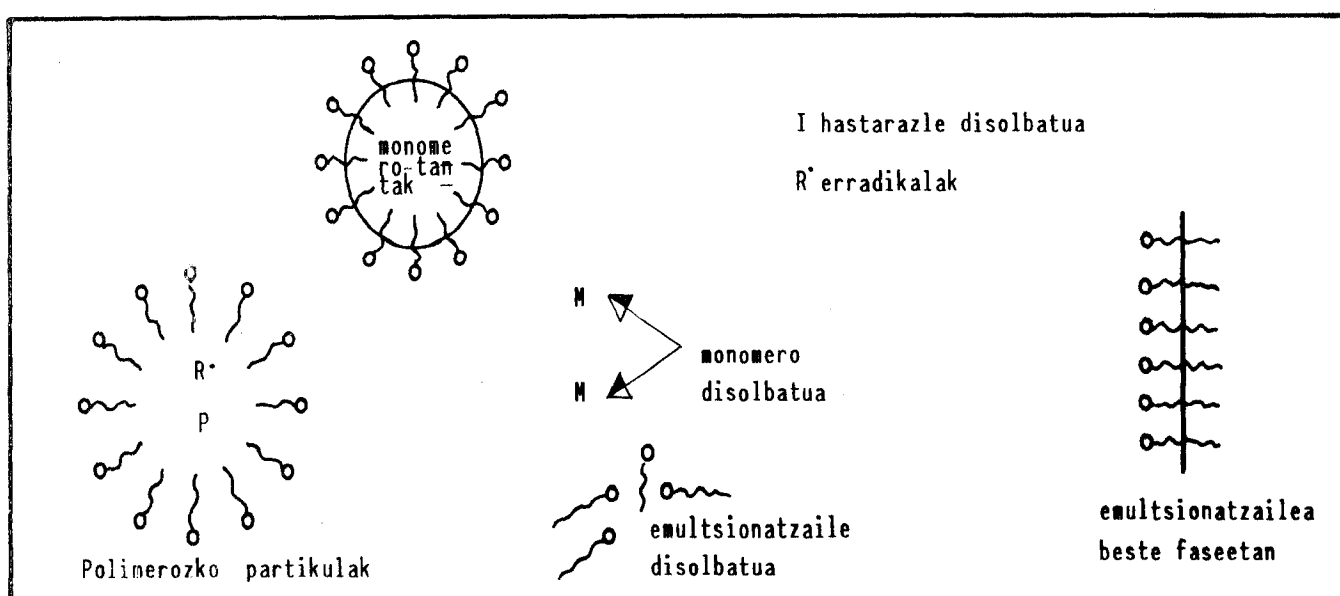
Nahiz eta monomeroa polimerozko partikuletara barreiapenez eramana izan, sistemaren baldintzak direla eta, barreiapena ez da polimerizazioaren etapa kontrolatzailea gertatzen. Hau da, tantetatik partikuletara garraiatzen den monomero-kopurua erreakzio bakoitzean kontsumitzen dena baino handiagoa da, partikulan dagoen monomeroaren kontzentrazioa konstante mantentzen duen oreka sortzen delarik.

Denbora igarotzean, mizela asko polimerozko partikula bihurtu dira erradikalak sartu zaizkielako eta bere barruan polimerizazioa hasi delako. Mizela horien neurriak handituz doaz eta beren egonkortasunerako emulSIONATZAILA gehiago behar dute. EmulSIONATZAILA hau beste mizela batzuk deseginez lortzen da. Beraz, mizelen kopuru totala bi fenomenoengatik jaisten da:

- a) Mizela batzuk polimerozko partikula bihurtzen dira bere barrura erradikalak sartu direlako eta erradikal hauek polimerizazioa hasten dutelako.
- b) Polimerozko partikula handiak egonkor mantentzeko emulSIONATZAILA asko behar da, beraz, polimerizazioak aurrera jarraitzean, polimerozko partikulak ez diren mizelak desagertu egiten dira, emulSIONATZAILA libre utziz.

Denbora igarotzean polimerozko partikula bihurtu ez diren mizelak bukatu egingo dira eta orduan ezingo dira polimerozko partikula berriak sortu; mementu honetan emultsio-polimerizazioaren lehenengo tartea bukatu dela esaten da.

Orain, sistemak 2.5 irudian irudikatzen denaren itxura izango du.



2.5 Irudia. Emultsio-polimerizazioaren II tartean irudikapena.

Polimerizazioa polimerozko partikuletan ematen da eta horrengatik polimerizazioaren abiadura partikula hauen kopuruarekiko zuzenki proportzionala da. Abiadura altua izan dadin, lehenengo etapan partikula hauen ahalik eta kopururik handiena lortzea interesatzen zaigu.

Kontutan hartu behar da ere, partikula hauen barruan ez dela beti polimerizaziorik ematen. Gutxienez erradikal bat izan behar dute barruan. Partikula batean bi erradikal baldin badude eta beraien artean erreakzionatzen baldin badute, partikula hori partikula ez-aktibo bihurtzen da. Partikula ez-aktibo honetan ez da polimerizaziorik emango partikularaino beste erradikal bat heldu arte.

Polimerozko partikularen barruan gertatzen diren erreakzioak eta masa-polimerizazioan gertatzen direnak berdinak dira (substantzia

berdinak badira), hau da, haste-, hedatze-, transferentzi eta bukatze-erreakzioak ematen dira, eta konstante zinetikoak ere berdinak dira. Baina hala eta guztiz ere, hiru oinarritzko desberdintasun daude:

- 1.- Tantarik dagoen bitartean monomeroaren kontzentrazioa konstante mantentzen da polimerozko partikulen barruan, polimerizazioan gas gatzen den monomeroa neurri berean tanta hauetatik partikuletara pasatzen delako. Lehenago esan dugun bezala pasatze hau oso azkarra da, eta horregatik oreka hau monomeroa kontsumitzen den arabera berrezartzen da tantetan.



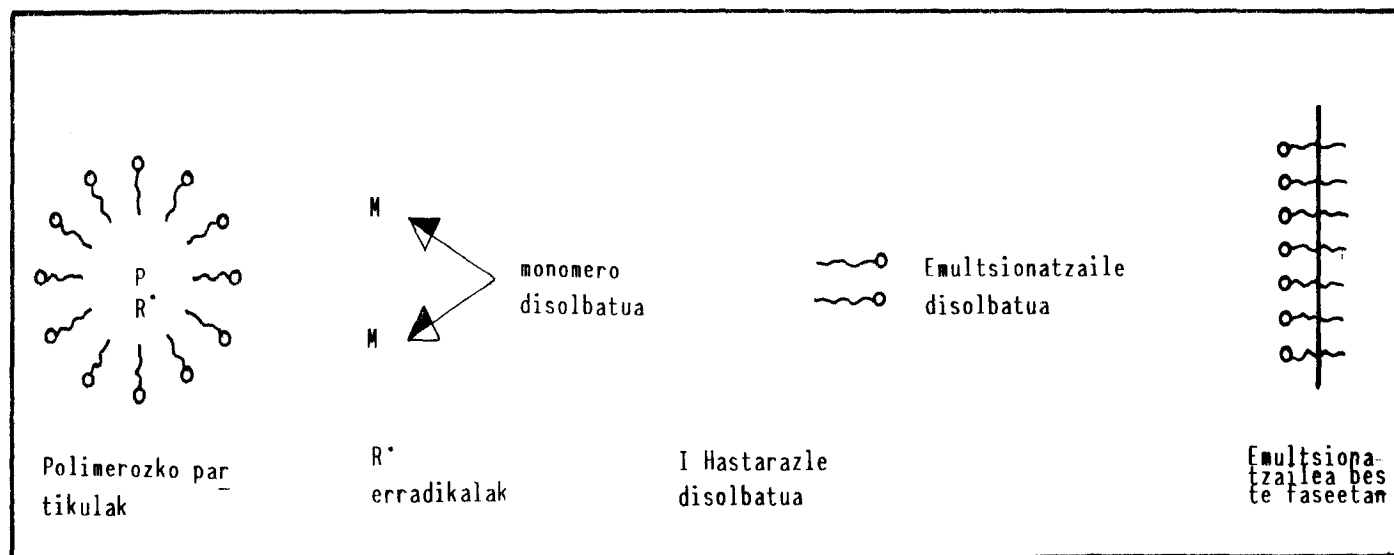
Honexegatik hain zuzen, kontzentrazioa konstante mantentzen da tantetan.

- 2.- Polimerozko partikulak oso txikiak direnez, oso zaila da partikula berean bi erradikal batera izan eta bi erradikal hauek bukatze-erreakziorik ez ematea. Honengatik *Smith-Ewart* 2 kasua edo 0-1 sistema deritzona oso muga kasu interesgarria da. Sistema honetan partikula baten barruan bi erradikal egoterakoan bukatze-abiadura infinitoa dela esaten da, hots, partikula baten barruan ezin dira bi erradikal eduki, biek berehala beraien artean erreakzionatzen dutelako, eta partikula hori partikula ez-aktibo bihurtzen delako.
- 3.- Partikula bakoitzean erradikal gutxi daudenez, ez da posible gertatzen masa-polimerizazioan aplikatzen diren materi balantzeak aplikatzea, hauek "zenbaki handiko prozesu estatistiko" dei genetzakeen metodoan oinarritzen bait dira.

Denborak aurrera egitean, monomeroa kontsumituz doa eta polimerizazioa erreaktore jarrai batean ematen ari denez, mementu batean tantetan zegoen monomeroa agortzera iristen da. Orduan **emultsio-polimerizazioaren bigarren tarte**a bukatu dela esaten da, eta **hirugarren tarte**a hasten da.

Hemendik aurrera erreakzionatu ez duen monomero guztia polimerozko partikulen barruan edo uretan disolbatua dago. Uretan disolbatua dagoena monomeroak uretan duen disolbagarritasunaren funtzio da.

Bigarren tarteak bukatzen den aldiunean sistema 2.6 irudian agertzen den bezala errepresenta daiteke:



2.6 Irudia. Emulsio-polimerizazioaren III tartearen irudikapena.

Polimerizazioak monomero guztia bukatu arte jarraitzen du. Monomero hau partikuletan zegoen eta kontsumituz doan arabera partikulen biskositatea handituz doa gel efektua agertzen delarik. Horren ondorio bezala partikula baten batezbesteko erradikal-kopurua handitu egiten da.

Kopolimerizazioetan hirugarren tarte honen hasierak ez du nahitaez bi kopolimeroentzat une berean hasi behar, kopolimeroen hasierako kontzentrazioaren eta erreakzio-abiadura erlatiboen funtzio delako hain zuzen.

Azkeneko tarte hauetan polimerozko partikulen bolumena gutxitu egiten da polimeroaren dentsitatea monomeroarena baino handiagoa delako. Hau dela eta, partikulen gainazalean zegoen emulsionatzailea desorbiturik gera liteke, eta desorbitutako emulsionatzaile horiek nukleazio berri bati hasiera eman liezaioke. Idea hau guztiz onartua ez izan arren, IV tarteak izenez ezagutzen da.

2.5 taulan erreaktore desjarrai batean ematen den emul-
tsio-polimerizazioaren laburpena azaltzen da.

2.5 TAULA		
Tartea	Partikula-kopurua	Monomeroaren kontzentra- zioa partikulan
I	Handituz doa	Konstantea
II	Konstantea	Konstantea
III	Konstantea	Txikituz doa
IV	Handituz doa	Txikituz doa

2.2.- **EMULTSIO-POLIMERIZAZIOAREN LEHENENGO TARTEA: NUKLEAZIOA**

Emultsio-polimerizazioan, erreakzio-abiadura eta beraz pro-
dukzioa erreaktorean dagoen polimerozko partikula-kopuruarekiko pro-
portzionala da. Partikula-kopuru hau lehenengo tartearen bukaeran
finkatua gelditzen da nukleazioan zehar gertatzen diren prozesuen on-
dorioz. Hau dela eta, prozesu horien azterketa sakona egin beharko
da eredu matematiko egokia eskuratzeko eta aurreurrats horren ondo-
ren polimerizazio-erreaktorearen diseinua eta kontrola egin ahal izate-
ko. Beraz, eta azterketa hau aurrera eramateko, lehenik, nukleazio-
-erreakziobideak aztertuko dira eta ondoren erreaktorea diseinatzeko
behar beharrezkoak diren hiru magnitudeen kalkulurako metodoak iku-
siko dira. Magnitude hauek ondokoak dira hain zuzen: partikula-kopu-
rua, lortutako konbertsioa eta erreakzio-denbora lehenengo tartearen
amaieran.

2.2.1.- NUKLEAZIO-ERREAKZIOBIDEAK

Polimerizazioa hasterakoan erreakzio-ingurunean espezie
hauek daude:

- Monomero-tantak.
- Mizelak.
- Monomero disolbatua.
- Hastarazle disolbatua..
- Emultsionatzaile disolbatua eta beste fasearteetan dagoena.

Erradikalak hastarazlearen deskonposaketaz eratzen dira.
Hastarazleen artean potasio persulfatoa ($K_2S_2O_8$) da erabilienetariko

bat; bere erradikalen eratze-abiadura pH-aren funtzio da eta deskomposatzean ura azidotzen duenez, disoluzio indargetzailea gehitzen da pH-a konstante mantentzeko.

Uretan dauden erradikalek monomero disolbatuarekin erreakziona dezakete edota tanten edo mizelen bidez absorbatuak gerta daitezke; baina erradikalak, substantzia ionikoak direlako uretan oso disolbagarriak dira eta horregatik normalki ez dira mizeletan edo tantetan (erradikalak bezala) absorbitzen, hauek substantzia organikoak direlako. Erradikalak fase akuosoan absorbituak izateko monomeroarekin erreakzionatu behar dute, fase organikotan disolbagarria eta errazki absorbitua izan daitekeen oligomero bat osatu arte. Hala ere, oligomero hauek fase organikoaren azaleran adsorbituak izatea gerta liteke bere barruan absorbituak izan gabe; baina erradikal aktiboa oligomeroaren fase organikoan disolbagarria den azken zatian dagoenez zalan-tzarik ez dago erradikalen fase organikoan propaga daitekeela.

Beraz, nukleazioaren lehenengo urratsa oligomero hauen fase akuosoango eraketa da. Hemendik aurrera beraz, oligomeroak ondorengo posibilitate hauek ditu:

- a) Fase akuosoan neurri kritiko bateraino hazi eta gero hauspeatu.
- b) Polimerozko partikulak diren mizeletan absorbituak/adsorbituak izatea.
- c) Tantetan absorbituak/adsorbituak izatea.

Mizelen kanpoko azalera tantena baino ehun aldiz handiagoa denez [2], tanten absortzioa arbuigarria dela kontsideratzen da. Baina miniemultsioetan tanten eta mizelen azalera antzerakoa da eta horregatik erradikalak bereganatzeko leiha daitezke, tantak eta mizelak [3].

Nukleazio-prozesua bi motakoa izan daiteke, homogenoa ala heterogenoa. Nukleazioaren erreakziobidea ondorengo etapatan burutzen da:

- 1.- Hastarazlearen deskonposaketa fase akuosoan, erradikalak emateko.
- 2.- Erradikalen eta fase akuosoan disolbatuta dagoen monomeroaren arteko erreakzioa oligomeroak erdiesteko.

Bi pauso hauek amankomunak dira bi nukleazio-motentzat. Ondorengo etapak aldiz, desberdinak dira eta bi zutabetan ikusiko dira.

NUKLEAZIO HETEROGENOAREN ERREAKZIOBIDEA	NUKLEAZIO HOMOGENOAREN ERREAKZIOBIDEA
3'- Erradikalen sarrera monomeroz blai eginda dagoen mizela batean.	3''- Erreakzioa, uretan disolbatutik dagoen monomeroarekin.
4'- Monomeroaren polimerizazioa: polimerozko partikularen eraketa.	4''- Monomeroaren polimerizazioa, neurria duen partikula bat osatu arte; ondoren fase desberdinetan bereizten dira. 4''bis- Partikulak katen kondentsazioz ere era daitezke. Hazten ari diren kateak partikuletan absorbatutik gera daitezke.
5.- Hemendik aurrera, bi erreakziobideek berdina jokatzen dute. Monomeroa partikuletan kontsumituz doan neurri berean berrornitu egiten da, tantetan dagoen monomeroaren barreiapean.	
6.- Erreakziobide batzuetan besteak beste eratutako partikulek prozesuak jasaten dituzte eta lortutako azken partikula-kopurua honen ondorio izango da.	

Goiko eskema seriean eta paraleloan ematen diren zenbait prozesuren multzo konplexu bat denez, komentarioren bat eskatzen du:

Paraleloan ematen diren prozesuetan nukleazio-erreakziobide homogeno eta heterogenoa batera eman daitezke, hau da, ez dira eskluyenteak. Bata ala bestea neurri handiago batean emango da monomeroak uretan duen disolbagarritasunaren arabera. Uretan disolbaezinak diren monomeroetan (estireno edo isopreno bezalakoetan) nukleazio heterogenoa ematen da nagusiki; aldiz, monomero oso disolbagarrietan (akrilonitrilo, binil azetato edo metil metakrilatoetan) nukleazio homogenoa da nagusia.

Bestalde, seriean ematen den prozesu baten azterketa egiterakoan prozesu kontrolatzailearen kontzeptuak erabilgarritasun handia du. Prozesu kontrolatzailea, propietate behagarriak kontrolatzen dituen da, hala nola, partikula-kopurua edota hauen tamainu-banaketa. Honela, prozesu kontrolatzailea koagulazioa balitz berdin litza-teke nukleazioa homogenoa ala heterogenoa izatea. Hala gertatzen da *Gilbert* eta laguntzaileek 50°C-tako estirenoaren polimerizazioaren kasurako [4,5] aurkeztutako adibide interesgarrian. Ikertzaile hauek, partikulen tamainu-banaketa aztertzerakoan zera aurkitu zuten: II tartearen hasiera, hau da, nukleazioa bukatzerakoan partikula gehieneko bolumena txikia zela, hots, ezin zitezkeela nukleazioaren hasieran eratu-takoak izan. Hemendik hauxe ondorioztatzen da: nukleazio-abiadura hasieran denboraren funtzio gorakorra da, baina nukleazioa amaitzeko da goenean abiadura hori txikituz doa. Nukleazio-abiadura denborarekiko gorakorra izateak "esplikazio" bakarra du: nukleazio-erreakzioaren mekanismoa koagulazio bidez gertatzen da. Autore hauek frogatu zuten, ez du inongo eraginik, zeren eta aurreko eskemaren 4. urratsean erdies-ten diren partikulak, koagulazioz erdietsitakoak direnen benetazko partikulen aitzindari izango bait dira.

Aurreko eskeman agertzen diren posibilitate desberdinak kontutan hartzen dituzten zenbait eredu matematiko garatu dira. Baina eredu bat edo beste erabili aurretik oinarritzko galdera honi erantzun behar zaio: Zein da benetan gertatzen den prozesua?

Itxuraz sinplea den galdera honek ez du inolaz ere erantzun errazik, ereduak fisikoki guztiz justifikagarriak diren kontribuzio asko kontutan hartu behar dituztelako, eta beraz, ereduan parametro asko agertzen direlako. Aldiz, eredu hauek frogatzeko experimentalki beha daitezkeen aldagaiak gutxi dira. Hau dela eta, fisikoki desberdinak diren ereduak datu experimental berdinak justifikatzen dituzte. Adibide gisa, *Smith* eta *Ewartek* [6] koagulaziorik gabeko nukleazio heteroginoa kontsideratuz hauxe aurrean zuten: partikula-kopuruak $[I]^{2/5}[S]^{3/5}$ biderkaketa-errekiko proportzionala izan behar duela ($[I]$ eta $[S]$ has-tarazlearen kontzentrazioa eta MKK-errekiko soberan dagoen emulsioa-tzarazlearen kontzentrazioa izanik hurrenez hurren). *Roek* [7] aldiz, nukleazio homogenozko erreakzio-bidez koefiziente berdinak lor daitezkeela frogatu zuen.

Gaur egun, ikertzaileak gogor ari dira lanean gertatzen diren prozesuak zeintzu diren zehatz-mehatz determinatzeko egin behar diren esperimentu-moten eta datuen analisi-metodoen bilaketan. Baina tamalez, lan hau aurrera eramaten lagunduko duen metodologia orokorrik ez dago oraindik.

Egoera honetan beraz, komenigarriena, parte hartzen duten prozesu guztiak kontutan hartuko dituen eredu bat erabiltzea da, hau da, nukleazio homogeno, heterogeno eta koagulazioa kontutan hartuko dituen eredu bat. Eta hau izan da hain zuzen, *Hansen* eta *Ugelstadek* [8,9] proposatu duten bidea, eredu orokorra dei daitezkeen ereduan. Dena dela, eredu orokorra aztertutik guztiz interesgarria da nukleazio homogeno eta heterogeno-arentzat garatutako ereduak ikastea, historikoki eredu orokorraren oinarria izan bait dira eta honen ulerpenera errazten bait dute.

2.2.2.- NUKLEAZIO HETEROGENOARENTZAT GARATUTAKO EREDUAK

Eredu guztien jatorria, *Harkinsek* [10] emandako emulsioaren deskribapenera oinarritutako *Smith* eta *Ewartek* [6] da. *Smith* eta *Ewartek* eredu hau askotan aldatu eta ber kalkulatu izan da, *Gardonen* lanak [2,11-16] izanik aipagarrienak eremu horretan. Berrikitan *Hansen* eta *Ugelstad* [17,18] eta *Harada* eta laguntzaileek [19-

-20] bultzada berria eman diele nukleazio heterogenoaren ereduei, sarrena-probabilitate delako kontzeptua erabiliz.

Ondoren *Smith / Ewart* eta *Gardonen* ereduak batera aztertunko dira eta jarraian *Hansen* eta *Ugelstadek* alde batetik eta *Harada* eta laguntzaileek egindako ekarpenak bestetik.

2.2.2.1.- SMITH / EWART / GARDON-EN EREDUA

Eredu horrek zera suposatzen du: erradikalen sartze-abiadura mizeletan, hots, partikulen eratze-abiadura eta hastarazlearen deskonposaketa-abiadura berdinak direla. Beraz, ondorengo ekuazio hau beteko da:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i \quad (2.1)$$

non: N , partikula-kopurua/cm³ ur;
 t , segundoak eta
 ρ_i , eratu diren erradikalen kopurua/cm³ ur.segundo izanik.

Partikula baten eratze-abiadura konstantea dela suposatzen da eta horrela adieraz daiteke:

$$\frac{dv}{dt} = \mu \quad (2.2)$$

non: v , partikularen bolumena cm³-tan eta
 M , partikularen hazkuntz abiadura cm³/s-tan bait dira.

Mizelen kopurua jaitsiz joango da polimerozko partikulak bai neurriz eta bai kopuruz handituz doazen neurrian. Partikulen eraketa gelditu egiten da emulSIONATZAILE guztia partikulen gainazalean adsorbitua izatean, hots, emulSIONATZAILEAREN gainestaldur ahalmena partikulen kanpoko gainazalaren berdina denean. Hauxe da, gainazalaren adierazpen zehatza:

$$A = a_s (C_T - MKK) = a_s S \quad (2.3)$$

non: A , emulsionatzailearen gainestaldur ahalmena cm^3 ur bakoitze-
ko;

MKK , mizelen kontzentrazio kritikoa mol/cm^3 ur-etan emanik;

C_T , emulsionatzailearen kontzentrazio totala MKK -ren unitate
berdinetan, eta

a_s , emulsionatzaile-mol baten azalera cm^2/mol -etan, bait dira.

$C_T \gg MKK$ denez, nukleazioa ondorengo (2.4) ekuazioa betetze-
rakoan bukatuko da:

$$A_p = a_s \cdot C_T \quad (2.4)$$

A_p polimerozko partikulen azalera totala ur cm^3 bakoitzeko
izanik t denboran, τ denboran zehar eratu den partikula baten bolum-
ena (2.2) ekuazioa integratuz lortzen da:

$$V = \mu (t - \tau) \quad (2.5)$$

Partikula hori esferikoa dela suposatuz honen azalera hauxe
izango da: $a(t, \tau) = 4\pi r^2 = 4\pi \left[\frac{3}{4\pi} \mu (t - \tau) \right]^{2/3} = \left[(4\pi)^{1/2} 3\mu (t - \tau) \right]^{2/3} \quad (2.6)$

Eta τ denboran eratu diren polimerozko partikula guztien
azalera ondokoa da: $A_p(\tau) = \rho_i \cdot a(t, \tau) \quad (2.7)$

Beraz, erreakzio-denboran zehar eratu diren partikula guz-
tien azalera hau da:

$$\begin{aligned} A_p(t) &= \int_0^t \rho_i \cdot a(t, \tau) d\tau = \left[(4\pi)^{1/2} 3\mu \right]^{2/3} \rho_i \int_0^t (t - \tau)^{2/3} d\tau = \\ &= \frac{3}{5} \left[(4\pi)^{1/2} 3\mu \right]^{2/3} \rho_i t^{5/3} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Nukleazioa bukatzen den aldiunean (2.4) eta azken ekuazio
hau (2.8) konbinatuz hauxe lortzen da:

$$t_{krt_1} = \frac{5^{3/5} \mu^{-2/5}}{3(4\mu)^{1/5}} \cdot \left(\frac{S \cdot a_s}{\rho_i} \right)^{3/5} = 0,53 \left(\frac{S \cdot a_s}{\rho_i} \right)^{3/5} \mu^{-2/5} \quad (2.9)$$

Eratu diren partikulen kopurua (2.1) ekuazioa integratuz lortzen da ρ_i konstantea izanez, hau da, hastarazlearen batezbesteko erdibizitza-denbora oso luzea dela kontsideratuz:

$$N = \rho_i t_{krt_1} = 0,53 \left(S \cdot a_s \right)^{3/5} \left(\rho_i / \mu \right)^{2/5} \quad (2.10)$$

Orain arte ez da kontutan hartu eratuta dauden partikuletan sartzen diren erradikalak, erradikal hauek ez bait dute partikula berririk sortzen. Efektu hau kontutan hartzeko partikuletara erradikal eratuen zati bat sartzen dela suposatzen da. Frakzio hau horrela adieraz daiteke:

$$\frac{\text{Mizelen azalera}}{\text{Mizelen azalera} + \text{partikulen azalera}} = \frac{a_s \cdot S - A_p}{a_s \cdot S} = 1 - \frac{A_p}{a_s \cdot S} \quad (2.11)$$

Hau horrela izanik, (2.1) ekuazioa honela gelditzen da:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i \left(1 - \frac{A_p}{a_s \cdot S} \right) \quad (2.12)$$

(2.12) ekuazioa (2.1) ekuazioaren antzera garatuz, beste espresio hau lortzen da:

$$N = 0,37 \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/5} \left(a_s S \right)^{3/5} \quad (2.13)$$

Ekuazio hau eta (2.11) ekuazioa antzekoak dira, konstantea da desberdina den gauza bakarra. Difusio-legeen arabera, absorptzio-abiadura, partikulen azaleraren eta erradioaren arteko zatiketarekiko proportzionala da eta hau delata, azalera-unitateko partikula txikiek handiek baino gehiago absorbituko dute. *Smith* eta *Ewartek* fenomeno hau

kontutan hartu zuten eta konstantearen benetako balioa 0,37 eta 0,53 artean egon behar zuela adierazi zuten. Baina *Gardonek* beranduago egin zituen kalkuluek [2] frogatu zutenez partikula-kopuruaren emaitza zehatza, ((2.13) ekuazioa oinarritzat harturik) hauxe da:

$$N = 0,208 (a_s \cdot S)^{3/5} (\rho_i / \mu)^{2/5} \quad (2.13 \text{ bis})$$

Beraz, benetako balioa 0,208 eta 0,53 artean izango da.

Bestalde, μ -ren iraunkortasuna zalantzan jar daiteke, alde batetik batezbesteko erradikal-kopurua partikulako jaitsez doalako nukleazioan zehar eta bestalde, monomeroaren kontzentrazioa partikuletan, hauen tamainuarekin batera handituz doalako. Efektu hauek elkar deuseztatzen dute.

ρ_i -ren kalkulua

Erradikalen eratze-abiadura hurrengo ekuazioak emanik dator.

$$\rho_i = 2 k_d N_A [I] \quad (2.14)$$

2 faktorea hastarazlearen molekula bakoitzak bi erradikal sortzen dituelako azaltzen da. *Kolthoff* eta *Miller*ek [21,22] persulfato arrunten k_d' -ren balioa determinatu zuten, eta era berean emulsionatzailearen kontzentrazioa handitzen denean, edota pH-a jeisten denean k_d' handituz doala aurkitzen zuten. Baina emulsionatzaile-kontzentrazioaren eragina arbuigarria da, eta pH=4 baliotik gora k_d' eta pH-ak independenteak bezala jokatzen dute. Honela, saiakuntza pH neutroan hasten bada, hasiera batean behintzat pH-aren eragina arbuigarria izango da.

2.6 taulan bi zutabe agertzen dira: lehenengoan k_d' -ren balioak erdibizitza-denboraren funtzioan daude eta bigarreanean aldiz, k_d' -ren balioak zuzenean ematen dira.

2.6 TAULA .- $K_2S_2O_8$ hastarazlearen k'_d deskonposaketa konstantearen balioak. C_I hastarazlearen urarekiko pisu-portzentaia da.

a) Erdibizitza-denboraren ($t_{1/2}$) funtzioan			b) k'_d -ren balioak zuzenean	
pH	T(°C)	$t_{1/2}$	T(°C)	$(2N_A k'_d [I]/C_I) \cdot 10^{-13}$
4	40°	41 egun	40	1,14
4	80°	2,4 ordu	45	2,67
1	40°	3,9 egun	50	5,8
1	80°	0,8 ordu	55	12,5
			60	24,5
			65	62,5

a_s S-ren kalkulua

Gerrensek [23] a_s -ren eta MKK ren balioen erlazio luzea ematen du. 2.7 taulan Gerrensek lortutako zenbait emaitza agertzen dira.

2.7 TAULA.- $a_s S/C_s$ gaiaren balioak emultsionatzaile desberdinentzat. C_s emultsionatzailearen urarekiko pisu-portzentaia da.

	$a_s S/C_s \cdot 10^{-5}$
Sodio lauril sulfatoa	1,25
Potasio laureatoa	1,26
Sodio laureatoa	1,06
Sodio miristatoa	0,77
Sodio palmitatoa	0,53
Sodio oleatoa	0,50
Sodio estearatoa	0,46
Sodio dodezilbentzeno sulfonatoa	0,59

μ -ren kalkulua

a) Homopolimerizazioa.

μ -ren balioa kalkulatzeko Gardonek [2] monomeroaren balantzea partikulan egin zuen:

$$\frac{d\Omega}{dt} = v k_p [M][R] \quad (2.15)$$

non: Ω , partikula batean polimero bihurtu diren monomeroen mol-kopurua;
 v , partikularen bolumena;
 $[M]$ eta $[R]$, monomeroen eta erradikalen kontzentrazioa partikulan, hurrenez hurren eta
 k_p propagazio-konstantea bait dira.

Erradikal-kopurua partikula bakoitzeko (q) hauxe izango da:

$$q = N_A \cdot v [R] \quad (2.16)$$

eta ϕ_m , monomeroaren bolumen-frakzioa partikulan:

$$\phi_m = V_m [M] \quad (2.17)$$

non V_m monomeroaren bolumen molarra bait da.

(2.16) eta (2.17) ekuazioak (2.15) ekuazioan ordezkatuz ondoko hau gelditzen da:

$$\frac{d\Omega}{dt} = \frac{k_p}{N_A V_m} \phi_m q \quad (2.18)$$

Partikulan dagoen polimeroaren bolumena hau da:

$$\Omega \cdot V_m \frac{\rho_m}{\rho_p} = v(1-\phi_m) \quad (2.19)$$

non ρ_m eta ρ_p monomero- eta polimero-dentsitateak g/cm^3 -tan bait dira hurrenez hurren. (2.19) ekuazioa berrordenatuz beste ekuazio hau lortzen da:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d\Omega}{dt} V_m \frac{\rho_m}{\rho_p} \frac{1}{1-\phi_m} \quad (2.20)$$

$d\Omega/dt$, (2.18) ekuazioan lortu den balioaz ordezkatzeko baldin bada on doko hau gelditzen da:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{k_p}{N_A} \frac{\rho_m}{\rho_p} q \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \quad (2.21)$$

Beraz:

$$\mu = \frac{k_p}{N_A} \frac{\rho_m}{\rho_p} q \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \quad (2.22)$$

b) Kopolimerizazioa.

Homopolimerizazioan jarraitu den bidearen antzekoa jarrai daiteke. Materi balantzea horrela gelditzen da:

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dt} &= \frac{q}{N_A} \left[k_{p_{AA}} p_A [A] + k_{p_{AB}} p_A [B] + k_{p_{BA}} p_B [A] + k_{p_{BB}} p_B [B] \right] = \\ &= \frac{q}{N_A} \sum k_p p [M] \end{aligned} \quad (2.23)$$

non: $k_{p_{AA}}$, $k_{p_{AB}}$, $k_{p_{BA}}$ eta $k_{p_{BB}}$, propagazio-konstanteak $\text{cm}^3/\text{mol.s}$ -tan;

$[A]$ eta $[B]$, komonomeroen kontzentrazioak partikulan, mol/cm^3 -tan eta

p_A eta p_B , katearen hazkuntzan **A** edo **B** erradikal bat aurkitzeko, denboran zeharreko batezbesteko probabilitateak dira, eta hurrengo ekuazioen bidez emanik datoz:

$$p_A = k_{p_{BA}} [A] / (k_{p_{BA}} [A] + k_{p_{AB}} [B]) \quad (2.24)$$

$$p_B = 1 - p_A \quad (2.25)$$

Bestalde, polimerozko partikularen bolumena hau izango da:

$$\Omega \left(V_{m_A} P_{AA} \frac{\rho_{m_A}}{\rho_p} + V_{m_B} P_{AB} \frac{\rho_{m_B}}{\rho_p} \right) = v(1-\phi_m) \quad (2.26)$$

non: V_{m_A} eta V_{m_B} , A eta B-ren bolumen molarrak cm^3/mol -tan;
 ρ_{m_A} eta ρ_{m_B} , A eta B monomeroen dentsitateak g/cm^3 -tan;
 ϕ_m , partikulan dauden bi monomeroen bolumen-frakzioa,
 eta

P_{AA} eta P_{BB} , katean A eta B erradikala hurrenez hurren sartzeko dagon probabilitatea bait dira. P_{AA} eta P_{BB} gaien balioak 1. eranskinean lortzen dira, kopolimerizazioa *Markoven* lehenengo mailako prozesua dela kontutan izanik [24]. Kasu honetan:

$$P_{AA} = p_{BA} / (p_{AB} + p_{BA}) \quad (2.27)$$

$$P_{AB} = 1 - P_{AA} \quad (2.28)$$

P_{AB} , erradikala A-n baldin badago *AB* erreakzioa gertatze ko dagoen probabilitatea da eta ondoko ekuazioak emanik dator:

$$p_{AB} = k_{p_{AB}} [B] / (k_{p_{AB}} [B] + k_{p_{AA}} [A]) \quad (2.29)$$

Era berean:

$$p_{BA} = k_{p_{BA}} [A] / (k_{p_{BA}} [A] + k_{p_{BB}} [B]) \quad (2.30)$$

(2.26) ekuazioa berrordenatuz, hau lortzen da:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d\Omega}{dt} \left(V_{m_A} P_{AA} \frac{\rho_{m_A}}{\rho_p} + V_{m_B} P_{AB} \frac{\rho_{m_B}}{\rho_p} \right) \left(\frac{1}{1-\phi_m} \right) \quad (2.31)$$

$\frac{d\Omega}{dt}$ adierazpena (2.23) ekuazioan lortu dugun balioarekin ordezkatzan baldin badugu, hau gelditzen da:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{q}{N_A} (\sum k_p \cdot p \cdot [M]) \left(V_{m_A} P_{AA} \frac{\rho_{m_A}}{\rho_p} + V_{m_B} P_{AB} \frac{\rho_{m_B}}{\rho_p} \right) \frac{1}{1-\phi_m} \quad (2.32)$$

Beraz:

$$\mu = \frac{q}{N_A} \left(\sum k_p \cdot p \cdot [M] \right) \left(V_{m_A} P_{AA} \frac{\rho_{m_A}}{\rho_p} + V_{m_B} P_{AB} \frac{\rho_{m_B}}{\rho_p} \right) \frac{1}{1-\phi_m} \quad (2.33)$$

$\left(V_{m_A} P_{AA} \frac{\rho_{m_A}}{\rho_p} + V_{m_B} P_{AB} \frac{\rho_{m_B}}{\rho_p} \right)$ gaia $\bar{V}_m \frac{\bar{\rho}_m}{\rho_p}$ gaiaz ordezkatu daiteke, $\bar{\rho}_m$, partikulan dagoen nahastearen konposizio bera duen monomero-na heste baten batezbesteko dentsitatea izanik. Batezbesteko bolumen molarra $\bar{V}_m$, ondoko ekuazioaren bidez kalkula daiteke:

$$\bar{V}_m = \frac{x_A M_A + x_B M_B}{\rho_m} \quad (2.34)$$

non: M_A eta M_B , A eta B-ren pisu molekularrak eta x_A eta x_B , A eta B-ren pisu-frakzioak bait dira.

Kopolimeroaren dentsitatea (ρ_p) hurrengo espresioaren bidez adieraz daiteke:

$$\rho_p = \frac{1}{W_A / \rho_{PA} + W_B / \rho_{PB}} \quad (2.35)$$

non: ρ_{PA} eta ρ_{PB} , homopolimeroen dentsitateak eta W_A eta W_B , A eta B-ren pisu-frakzioak bait dira.

ϕ_m honela adieraz daiteke

$$\phi_m = \frac{W_{m/p} \rho_p}{\rho_m + W_{m/p} \rho_p} \quad (2.36)$$

non $W_{m/p}$, partikulan dagoen monomeroaren eta polimeroaren pisuen arteko erlazioa bait da eta monomeroa eta polimeroa zentrifugazioz bereizituz kalkula daiteke [26].

2.8 taulan partikula-kopurua kalkulatzeko erabilgarriak diren zenbait parametro agertzen dira.

2.8 TAULA : Zenbait monomeroren parametro ezaugarriak [11]

Monomeroak(*)	MONOMEROEN PARAMETROAK								
	ρ_m	ρ_p	ϕ_m	$k_p \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol.s}$					
	g/cm^3	g/cm^3		25°C	30°C	35°C	40°C	50°C	60°C
St	0,905	1,06	0,6	0,46	0,55	----	0,83	1,24	1,76
MMA	0,939	1,19	0,73	1,23	1,42	----	1,95	2,70	3,6
VAc	0,934	1,19	0,85	10,1	12,4	----	19,7	26,4	37,0
MA	0,95	1,22	0,85	----	7,2	----	----	----	21,0
nBA	0,894	----	0,65	0,22 0,13	----	0,31 edo 0,15	----	----	----
nPMA	----	----	----	----	4,67	----	----	----	----
nBMA	0,889	1,06	0,60	----	3,62	----	----	----	----
OMA	----	----	----	----	0,98	----	----	----	----
GMA	----	----	----	----	5,34	----	----	----	9,75
MN	0,80	1,10	----	0,26	----	0,39	----	----	----
VCl	0,919	1,40	0,30	19,0	----	----	----	100,0	----

(*) Monomeroak: St, estirenoa ; MMA, metil metakrilatoa ; VAc, biril azetatoa ; MA, metil akrilatoa ; nBA, n-butil akrilatoa ; nPMA, n-propil metakrilatoa ; nBMA, n-butil metakrilatoa ; OMA, oktil metakrilatoa ; GMA, glizidil metakrilatoa ; MN, metakrilonitriloa ; VCl, binil kloruroa.

Adibidea E-1.- *Smith /Ewart /Gardner* eredua erabiliz, kalkula ezazu estirenoaren emultsio-polimerizazioan erdietsitako partikula-kopurua, hastarazlea potasio persulfatoa eta emultsionatzailea, sodio lauriloa izanik.

Datuak: tenperatura: 60°C; Monomero/ur erlazioa = 40/60; Emultsionatzaile-kantitatea, %0,66 pisuan urarekiko eta hastarazlearena %0,23.

Partikula-kopurua (2.10), (2.13) eta (2.13 bis) ekuazioen arabera hauxe da:

$$N = k(a_s S)^{0,6} (\rho_i / \mu)^{0,4}$$

2.7 taulatik $a_s S/C_s = 1,25 \cdot 10^5$ dela lortzen dugu. Beraz:

$$a_s \cdot S = 1,25 \cdot 10^5 \cdot C_s = 8,25 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$$

2.8 taulan zenbait monomero eta polimeroen dentsitateen balioak agertzen dira eta era berean, monomeroen bolumen-frakzioak partikuletan.

Taula horretatik, kasu honetan dagozkigun balioak (2.22) ekuazioan ordezkatzuz, zera lortzen da:

$$\mu = 3,74 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Aipatu beharra dago $q = 1/2$ suposatu dela. Hurrengo adibidean aztertuko dugu pauso hori emateko gogoan izan dugun arrazoiak.

2.6 Taulatik $\rho_i = 24,5 \cdot 10^{13}$, $C_I = 5,64 \cdot 10^{13}$ dela lortzen da. Balio hauek ordezkatzuz, partikula-kopurua ondokoa dela lortzen da:

$$N = k \cdot 6,63 \cdot 10^{15} \left. \begin{array}{l} k=0,53 \rightarrow 3,5 \cdot 10^{15} \\ k=0,208 \rightarrow 1,4 \cdot 10^{15} \end{array} \right\} \text{ partikula/cm}^3 \text{ ur}$$

Partikula-kopurua $1,4 \cdot 10^{15}$ eta $3,5 \cdot 10^{15}$ artean egongo da.

Adibidea E-2.- *Smith / Ewart / Gardonen* eredua erabiliz, kalkula ezazu estireno eta metil metakrilatoaren emultsio-kopolimerizazioan, nukleazioan zehar eratutako partikula-kopurua. Erreakzioa 44°C -tan eramaten da aurrera, hastarazlea $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($C_I = \%0,555$), emultsionatzailea lauril sulfatoa ($C_s = \%1,389$) eta estirenoaren frakzio molarra $0,692$ izanik.

Datuak: $k_{pAA} = 1,473 \cdot 10^5$; $k_{pBA} = 1,067 \cdot 10^6$; $k_{pAB} = 3,348 \cdot 10^5$; $k_{pBB} = 4,908 \cdot 10^5$ ($\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$), A estirenoa eta B metil metakrilatoa izanik.

$\rho_{PS} = 1,06$; $\rho_{PMMA} = 1,19$; $\rho_s = 0,905$; $\rho_{MMA} = 0,939$ (g/cm^3) eta $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

Partikulen kopurua hurrengo espresioaren bidez emanik dator ((2.10), (2.13) eta (2.13 bis) ekuazioak):

$$N = k \cdot (a_s \cdot S)^{0,6} \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{0,4}$$

Partikula baten hazkuntz abiadura ondorengo hau da ((2.33) ekuazioa):

$$\mu = \frac{q}{N_A} (\sum k_{pi} p[M]) \bar{V}_m \cdot \frac{\bar{\rho}_m}{\rho_p} \frac{1}{1-\phi_m}$$

Goldwasser eta *Rudinec* [27] MMA eta estirenoaren arteko kopolimerizazioa aztertzerakoan zera ikusi zuten, nahiz eta MMA uretan oso disolbagarria izan, monomeroen konposizioa partikuletan eta tantetan berdina zela. Beraz, monomeroaren batezbesteko dentsitatea tantetako masa-frakzioaren funtzio bezala kalkula daiteke, hau da:

$$\bar{\rho}_m = 0,7 \cdot 0,905 + 0,939 + 0,300 = 0,915 \text{ g/cm}^3$$

Modu berean, batezbesteko bolumen molarra hauex da:

$$\bar{V}_m = \frac{0,692 \cdot 104 + 0,308 \cdot 100}{0,915} = 112,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Polimeroaren dentsitatea jakiteko polimeroa osatzen duten A eta B komonomeroen pisu-frakzioak jakin behar dira. Kopolimerizazioa *Markov*-en lehenengo ordenako prozesu bat kontsideratuz, [24], komonomeroen pisu-frakzioak adierazpen hauen bidez lor daitezke:

$$W_A = \frac{P_{AA} \cdot M_A}{P_{AA} M_A + P_{AB} M_B} \quad (2.37)$$

$$W_B = \frac{P_{AB} \cdot M_B}{P_{AA} M_A + P_{AB} M_B} \quad (3.38)$$

I eranskinean probabilitate hauek nola kalkulatzaren diren erakusten da, baina hori baino lehen, erradikala A-n baldin badago AA erreakzioa gertatzeko dagoen probabilitatea kalkulatu behar da.

$$P_{AA} = \frac{K_{p_{AA}} [M_A]}{K_{p_{AA}} [M_A] + K_{p_{AB}} [M_B]} = \frac{1,473 \cdot 10^5 \cdot 3,3216 \cdot 10^{-3}}{1,473 \cdot 10^5 \cdot 3,3216 \cdot 10^{-3} + 3,348 \cdot 10^5 \cdot 1,4784 \cdot 10^{-3}} = 0,497$$

$$p_{AB} = 0,503$$

Era berean:

$$P_{BA} = \frac{K_{p_{BA}} [M_A]}{K_{p_{BA}} [M_A] + K_{p_{BB}} [M_B]} = \frac{1,067 \cdot 10^6 \cdot 3,3216 \cdot 10^{-3}}{1,067 \cdot 10^6 \cdot 3,3216 \cdot 10^{-3} + 4,908 \cdot 10^5 \cdot 1,4784 \cdot 10^{-3}} = 0,83$$

$$p_{BB} = 0,17$$

Balio hauek baliatuz:

$$P_{AA} = \frac{p_{BA}}{p_{AB} + p_{BA}} = 0,623$$

$$P_{AB} = \frac{p_{AB}}{p_{AB} + p_{BA}} = 0,377$$

$$W_A = \frac{0,623 \cdot 104}{0,377 \cdot 100 + 0,623 \cdot 104} = 0,632$$

$$W_B = 0,368$$

Polimeroaren dentsitatea hau da:

$$\rho_p = \frac{1}{\frac{0,368}{1,11} + \frac{0,632}{1,06}} = 1,10$$

ϕ_m , (2.36) ekuazioaren bidez emanik dator:

$$\phi_m = \frac{W_{m/p} \rho_p}{\rho_p + W_{m/p} \rho_p}$$

Goldwasser eta *Rudinek* [27] $W_{m/p} = 0,985$ zela aurkitu zu ten beraz:

$$\phi_m = \frac{0,985 \cdot 1,10}{0,915 + 0,985 \cdot 1,10} = 0,542$$

(2.33) ekuazioan balio guztiak ordezkatur, zera lortzen da:

$$\mu = q \cdot 5,05 \cdot 10^{-19} (\text{cm}^3/\text{s})$$

Ekuazio honetan nahiago izan da batezbesteko erradikal-kopuruaren balioa aldagai bezala mantentzea zeren eta, nahiz eta *Smith* eta *Ewartek* [6] 0,5 bezala hartu, *Gardonek* [2] 1 eta 0,673 artean aldatzen dela aurkitzen bait du.

Polimerozko partikulen azalera totala hauxe da:

$$a_s S = 1,25 \cdot 10^5 \cdot 1,389 = 1,736 \cdot 10^5 (\text{cm}^2)$$

Eta erradikalen sartze-abiadura:

$$\rho_i = 2,67 \cdot 10^{13} \cdot 0,555 = 1,4818 \cdot 10^{13} (\text{erradikal}/\text{cm}^3 \text{ur.s})$$

$$N = k \cdot 1,39 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{q}\right)^{0,4} \cdot 3,36 \cdot 10^{12} = 4,6704 \cdot 10^{15} \cdot k \cdot \left(\frac{1}{q}\right)^{0,4} \left(\frac{\text{partikula}}{\text{cm}^3 \text{ur}}\right)$$

2.2.2.2.- *HANSEN* ETA *UGELSTADEN* [17,18] ETA *HARADA* ETA *LAGUNTZAILEEN* [19,20] EREDUAK

Eredu hauetan nukleazio-abiadura hurrengo ekuazioaren bidez emanik dator:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_A P_m \quad (2.39)$$

non: ρ_A , erradikalen eratze-abiadura totala ingurune akuosoan eta P_m , erradikal batek mizela batean sartzeko duen probabilitatea bait dira.

Mizeletan absortzio-probabilitatea zera da:

$$P_m = \frac{\dot{n}_m N_m}{\dot{n}_m N_m + \dot{n}_0 N_0 + \dot{n}_1 N_1} \quad (2.40)$$

non: $\dot{n}_m$, mizela batean erradikalen absortzio-abiadura eta $\dot{n}_0$ eta $\dot{n}_1$, zero eta erradikal bat duten partikuletan absortzio-abiadura bait dira.

$\dot{n}_m, \dot{n}_0$ eta $\dot{n}_1$ -ren kalkulua B eranskinean agentzen da.

Zero erradikal duen partikula batean absortzio-probabilitatea ondokoa izango da:

$$P_0 = \frac{\dot{n}_0 N_0}{\dot{n}_m N_m + \dot{n}_0 N_0 + \dot{n}_1 N_1} \quad (2.41)$$

Bestalde, zero/bat sistema batean sartze-probabilitateak hurrengo erlazioa bete beharko du:

$$1 = P_m + P_0 + P_1 \quad (2.42.)$$

Batzutan, $\rho_A = \rho_1$ kontsideratzen da, hots, erradikalen eratze-abiadura totala ingurune akuosoan eta hastarazleak ematen duen erradikalean eratze-abiadura berdinak direla. Baina erradikalak partikuletatik desorbi daitezkeenez, ρ_A honela gelditzen da:

$$\rho_A = \rho_i + k_d q N \quad (2.43)$$

$k_d \cdot q \cdot N$ denbora unitatekiko eta cm^3 urekiko desorbitzen diren partikulen kopurua izanik. (2.40) ekuazioan fase akuosoan bukatze-erreakzionik ez dagoela suposatzen da.

Zero/bat sistemarentzat hauxe betetzen da:

$$q \cdot N = N_1 \quad (2.44)$$

N_1 partikulen eratze-abiadura hau da:

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{l} \text{Partikula} \\ \text{aktibo} \\ \text{eratuak} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{l} \text{Eratzen diren} \\ \text{partikula berriak.} \\ \text{Jakina erradikal} \\ \text{bakarra dute} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Erradikal bat} \\ \text{sartzen zaien} \\ \text{partikula ez} \\ \text{aktiboak} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Bukaera-erreak} \\ \text{zio bat ematen} \\ \text{duten partikula} \\ \text{aktiboak erradi} \\ \text{kal bat sartzen} \\ \text{zaielako} \end{array} \right] + \\ &+ \left[\begin{array}{l} \text{Erradikal bat} \\ \text{desortzioz galtzen} \\ \text{duen partikula} \\ \text{aktiboak} \end{array} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN}{dt} + \rho_A P_0 - \rho_A P_1 - k_d N_1 \quad (2.45)$$

Bestalde, partikulen bolumenaren handitze-abiadura honela adieraz daiteke:

$$\frac{dV_p}{dt} = v_m \frac{dN}{dt} + N \mu \quad (2.46)$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{partikulak} \\ \text{osatzen duen} \\ \text{mizelen} \\ \text{ekarpena} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{Aurrez eratutako} \\ \text{partikulen bolu-} \\ \text{menaren hazkundera} \end{array} \right)$$

non V_p , partikulen bolumena (ur cm^3 batekiko) eta v_m , mizela baten bolumena bait dira.

μ (2.22) edo (2.23) ekuazioak emanik dator homopolimerizazioa edo kopolimerizazioa izatearen arabera, hurrenez hurren.

(2.39), (2.45) eta (2.46) ekuazioen aldagai independente bakarrak N , N_1 , V_p eta t dira, N_0 eta N_m aurreko aldagaien funtzio bezala adieraz daitezkeelako:

$$N_0 = N - N_1 \quad (2.47)$$

$$N_m = N_{m0} \left(\frac{C - MKK}{C_T - MKK} \right) \quad (2.48)$$

non: C , emulsionatzailearen kontzentrazioa mizeletan eta
 C_T , emulsionatzailearen kontzentrazio totala bait dira.

Emulsionatzailearen kontzentrazioa mizeletan, partikulen azaleraren, A_p , funtzio da:

$$\left[\text{Emulsionatzailearen kontzentrazioa mizeletan} \right] = \frac{\left[\text{Emulsionatzailearen azalera totala} \right] - \left[\text{Partikuletan da goen emulsionatzailearen azalera} \right]}{\left[\text{Emulsionatzaile mol baten azalera} \right]}$$

$$C = \frac{(C_T - MKK) \cdot a_s - A_p}{a_s} \quad (2.49)$$

Polimerozko partikulen azalera zera da:

$$A_p = a_p N \quad (2.50)$$

a_p , partikula baten azalera izanik, hain zuzen.

$$a_p = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{2/3} \quad (2.51)$$

Partikula baten bolumena $v = V_p / N$ dela kontutan izanik, partikulen azalera hauxe izango da:

$$A_p = 4\pi \left(\frac{3 V_p / N}{4\pi} \right)^{2/3} \cdot N \quad (2.52)$$

(2.39), (2.45) eta (2.46) ekuazioetan lau aldagai besterik ez dagoenez, *Runge-Kutta* metodoaren bidez integra daitezke [25]. Nukleazioa emulsionatzaileak partikula guztiak estaliko dituenean bukatuko da, hau da, hurrengo espresioa beteko denean:

$$A_p = (C_T - MKK) \cdot a_s \quad (2.53)$$

Baldintza hau da, hain zuzen, integrazioa bukatzeko erabil-tzen dena. Lehenengo tartearen bukaeran lortzen den konbertsioa kalku-latu nahi bada, nahikoa da integratu behar diren ekuazio diferentzia-len sisteman monomero-balantzea sartzea, zein homopolimerizazioaren ka-suan hurrengoa bait da:

$$\frac{dx_m}{dt} = \frac{k_p}{N_A M_0} [M]_p N q \quad (2.54)$$

2.2.2.- KOAGULAZIOAREN ERAGINA

Koagulazioa polimerozko partikulen arteko talken ondorioz

Sortzen da, eta emultsionatzailerik ez dagoenean gatzapena hurrengo abiaduratan gertatzen da:

$$R_c = K_{11} N^2 \quad (2.55)$$

non K_{11} koagulazio-konstantea bait da, eta hurrengo ekuazioaren bidez adierazten da:

$$K_{11} = \frac{8KT}{3\eta} \quad (2.56)$$

Kasu honetan, η , ingurune jarraiaaren biskositatea da eta K , Boltzmanen konstantea. Emultsionatzailea dagoenean, koagulazio-konstantea hurrengo da:

$$K_{11s} = K_{11} \cdot 2,1 \cdot 10^5 \cdot S \quad (2.57)$$

S emultsionatzailearen kontzentrazioa moletan izanik.

Eragin hau kontutan hartuko bagenu (2.39), (2.45) eta (2.46) ekuazioek aldaketa batzu jasan beharko lituzkete:

$$\frac{dN}{dt} = (\rho_i + k_d q N) P_m - K_{11} N^2 \quad (2.58)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = (\rho_i + k_d q N) P_m + \rho_A P_0 - \rho_A P_1 - K_{11} N \cdot N_1 \quad (2.59)$$

$$\frac{dV_p}{dt} = (\rho_i + k_d q N) P_m \cdot V_m + N \cdot \mu \quad (2.60)$$

Ekuazio-sistema hau integratuz, koagulazioa gertatzen den kasuetako partikula-kopurua ezagutu daiteke.

2.2.3.- NUKLEAZIO HOMOGENOAREN KASURAKO GARATUTAKO EREDUAK

Uretan disolbagarriak diren monomeroentzat aplika daitezke eta *Fitch* eta lag-ak [30-32] izan dira eredu hauetan gehien sakondu dutenak. Nukleazio homogenoan zehar gertatzen diren prozesuen sekuentzia hurrengo da:

- 1.- R_i erradikalen eraketa hastarazlearen deskonposaketaz.
- 2.- Tamainu kritiko bat lortu arteko polimerizazioa fase akuosoan.
- 3.- Hauspeaketa polimerozko partikulak eratzeko.

Polimerozko partikula batek neurri kritikoa baino txikiagoa duen oligomeroa absorbitzen baldin badu, prozesua gelditu egin daiteke.

Partikulen eratze-abiadura hau da:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i - \rho_t \quad (2.61)$$

Fase akuosoan ematen den bukaera ez da aparteko prozesu bat bezala kontsideratzen baizik eta efikazi faktore bezala ρ_i gaian sartzen da. ρ_t , partikulek absorbitzen dituzten erradikalen absortzio-abiadura da, eta ondoko ekuazioaren bidez adieraz daiteke:

$$\rho_t = \pi \rho_i L N \frac{d_p^2}{4} \quad (2.62)$$

d_p , partikularen diametroa izanik eta L oligomeroak nukleazioaren aurretik egiten duen bidea. Parametro hau *Einsteinen* erlazioaren bidez adierazten da:

$$L = (2 D_w t)^{1/2} \quad (2.63)$$

non: D_w , oligomeroak uretan duen batezbesteko barreiapen-koefizientea eta

t , hasiera eta hauspeaketaren artean pasatako denbora bait d_i ra, hain zuzen:

$$t = j_{krt} / k_p [M]_w \quad (2.64)$$

j_{krt} , polimerizazio-maila kritikoa, GPC-z egindako fase akuosaren analisiaren bidez kalkulatu izan da, eta MMA-arentzat 65 dela aurkitu da.

Partikularen diametroaren dependentzia denborarekiko, hurrengo ekuazioaren bidez kalkula daiteke [33]:

$$v = (V_m k_p [M]_w / N_A k_{t_w}) \ln [\cosh (\rho_i k_{t_w})^{1/2} t] \phi_p \quad (2.65)$$

non: $[M]_w$, fase akuosoan dagoen monomeroaren kontzentrazioa,
 k_{t_w} , fase akuosoan gertatzen den oligomero eta erradikalen arteko bukaera-erreakzioaren konstantea eta
 ϕ_p , partikulan dagoen polimerozko frakzioa bait dira.

Beraz, partikularen eratze-abiadura ondorengoa izango da:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i \left\{ 1 - (\pi N)^{1/3} \left[(3V_m k_p [M]_w / (k_{t_w} \phi_p N_A)) \cdot \ln (\cosh (\rho_i k_{t_w})^{1/2} t) \right]^{2/3} L \right\} \quad (2.66)$$

Partikulen kopurua ekuazio honen integrazio numerikoz lortzen da. Kalkulatutako balioak esperimentalarekin bat egin dezan hasta razlearen efikaziaren oso balio txikiak suposatuta behar dira; guzti hau zentzuzkoa dirudi fase akuoson ematen den bukaera-maila altua kontutuan izanik.

*Fitch*en teoriaren aurka dagoen argudiorik kezagarriena hauxe da: partikuletan gertatzen den oligomeroen absortzioa partikulen azalarekiko proportzionala dela suposatzen du teoria honek eta hau, II eranskinean frogatzen denaren aurka doa.

2.2.4.- NUKLEAZIOAREN EREDU OROKORTUA

Hansen eta *Ugelstad*ek [9] proposatu zuten eredu hau. Ereditu honetan, bai nukleazio homogenoaren posibilitatea, zein katen luzera kritiko bat duten oligomeroen hauspeaketaz ematen bait da, eta bai nukleazio heterogenoaren posibilitatea, luzera kritikoa baino txikiagoa duten oligomeroen absortzioz mizeletan ematen dena hain zuzen, hartzen dira kontutan. Fase akuosoan dauden erradikalen populazio-balantzean oinarritzen da. Hastarazlearen erradikalen balantzea hauxe izango da:

$$\frac{dR_i}{dt} = \rho_i - k_{pi} R_i [M]_w - k_{t_{wi}} R_i R_w - R_i \sum_p k_{a_{ip}} N_p \quad (2.67)$$

Ordena korrelatiboa jarraituz, eskubiko gaien esanahia ondoko da: erradilaken eratze-abiadura hastarazlea deskonposatu egiten delako; erradikal hauen erreakzio-abiadura uretan disolbaturik dagoen monomeroarekin, oligomeroak erdiesteko; bukatze-abiadura beste erradikal batzurekin fase akuosoan eta azkenik, absortzio-abiadura polimerozko partikuletan eta mizeletan.

Desorbitutako erradikal monomerikoen balantzea ondorengo hau izango da:

$$\frac{dR_M}{dt} = k_d N_1 - k_{pM} R_M [M]_w - k_{t_{wM}} R_M R_w - R_M \sum_p k_{a_{Mp}} N_p \quad (2.68)$$

Hastarazlearen bidez sortutako erradikalak desortzioz sortutakoak baino hidrofiloagoak dira, beraz azken hauek emango dituzten oligomeroak egonkorragoak izango dira. Hau dela ta, beharrezkoa gertatzen da alde batetik hastarazlearen bidez sortutako oligomeroen balantzea egitea eta bestetik erradikal desorbituen bidez erdietsitako oligomeroena. Honela, hastarazlearen bidez erdietsitako 1-meroen balantzea hau xe da:

$$\frac{dR_{I1}}{dt} = k_{pi} R_i [M]_w - k_p R_{I1} [M]_w - k_{t_w} R_{I1} R_w - R_{I1} \sum_p k_{a_{I,1p}} N_p \quad (2.69)$$

Desorbitutako erradikalen bidez erdietsitako 1-meroen balantzea:

$$\frac{dR_{M1}}{dt} = k_{pM} R_M [M]_w - k_p R_{M1} [M]_w - k_{t_w} R_{M1} R_w - R_{M1} \sum_p k_{a_{M,1p}} N_p \quad (2.70)$$

Hastarazlearen bidez eratutako j luzera duten oligomeroen balantzea:

$$\frac{dR_{Ij}}{dt} = k_p R_{I(j-1)} [M]_w - R_{Ij} (k_p [M]_w + k_{tw} R_w + \sum_p k_{aI,jp} N_p) \quad (2.71)$$

Bigarren gaiaren lehenengo atala, (j-1) luzera duten oligomeroetatik abiatuz j luzera duten oligomeroen eratze-abiadura da. Beste atalek j oligomeroen desagerketa adierazten dute, bai uretan disolbatu-rik dagoen monomeroarekin edota uretan dauden erradikalekin erreakzio-natu dutelako, bai polimerozko partikuletan edota mizeletan absorbituak izan direlako.

Desorbitutako erradikalen bidez eratu diren j luzerako oligomeroen balantzea ondokoa da:

$$\frac{dR_{Mj}}{dt} = k_p R_{M(j-1)} [M]_w - R_{Mj} (k_p [M]_w + k_{tw} R_w + \sum_p k_{aM,jp} N_p) \quad (2.72)$$

non: R_I eta R_M , hastarazlearen eta monomeroari katen transferentzia-ren bidez erdietsitako erradikalen kontzentrazioa fa-se akuosoan bait dira, hurrenez hurren;

R_{Ij} eta R_{Mj} , hastarazlearen eta erradikal desorbituen bidez erdie-tsitako j oligomeroen kontzentrazioak dira eta

N_p , partikula-kopuru totala da eta mizelak eta monomeroz-ko tantak ere kontutan hartzen ditu.

Fase akuosoan dauden erradikalen kontzentrazio totala hauxe da:

$$R_w = R_i + \sum_{j=1}^{j_{Ikrt}} R_{Ij} + R_M + \sum_{j=1}^{j_{Ikrt}} R_{Mj} \quad (2.73)$$

Absortzio-gaien batura hauxe da:

$$\sum_p k_{aI,jp} N_p = k_{aI,jm} N_m + k_{aI,j0} N_0 + k_{aI,j1} N_1 + k_{aI,jd} N_d \quad (2.74)$$

$\sum_p k_{aM,jp} N_p$ gaia antzera adieraz daiteke.

Absortzio-abiadurak mizeletan hauexek dira:

$$k_{aI,jm} = 4\pi r_m D_w F_{Ijm} \quad (2.75)$$

$$k_{aM,jm} = 4\pi r_m D_w F_{Mjm} \quad (2.76)$$

Partikula eta tantentzat antzeko adierazpenak lortzen dira, beren erradio (r) eta efikazi faktoreak (F) kontutan harturik.

Polimerozko partikula berriak ondoren aipatzen diren era desberdinez era daitezke: a) oligomeroen hauspeaketaz luzera kritikoa gainditzen dutelako; b) oligomeroak mizeletan sartzen direlako eta c) erradikalak mizeletan sartzen direlako. Bestalde, partikulak koagulazioz desagertzen dira. Beraz, faktore hauek kontutan harturik, hauxe dugu partikulen eraketa-abiadura:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & k_p [M]_w (R_{Ijkrt} + R_{Mjkrt}) + \sum_j k_{M,jm} R_{Mj} N_m + \sum_j k_{aI,jm} R_{Ij} N_m + k_{aim} N_m R_i + \\ & + k_{aMm} N_m R_M - K_{11} N^2 \end{aligned} \quad (2.77)$$

Seguraski, j_{Mkrt} baino txikiagoa izango da, ez bait dago elektrostatikoki kargaturik.

N_1 -en eraketa-abiadura hauxe da, oligomeroen hauspeaketaz eta oligomero edo mizeletan edota zero erradikal duten partikuletan erradikalen sorreraz eratzen diren partikula berrien eraketa-abiadura ken oligomero edo erradikalen sorrera erradikal bat duten partikuletan. Bestalde, kontutan hartu behar da erradikal bakarria duten partikulak erradikal bakarria duten beste partikulekin koagulazioz ere desagertu daitezkeela N_1 -en eraketa-abiadura hurrengo ekuazioaren bidez adierazten da:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} = & \frac{dN}{dt} + K_{11} N^2 + N_0 \left[\sum_{j=1}^{j_{Ikrt}} k_{aI,j0} R_{Ij} + \sum_{j=1}^{j_{Mkrt}} k_{aM,j0} R_{Mj} + k_{aio} R_i + \right. \\ & \left. + k_{aMo} R_M \right] - N_1 \left[\sum_{j=1}^{j_{Ikrt}} k_{aI,j1} R_{Mj} + \sum_{j=1}^{j_{Mkrt}} k_{aM,j1} R_{Mj} + k_{ai1} R_i + k_{aM1} R_M \right] - \\ & - K_{11} N_1^2 \end{aligned} \quad (2.78)$$

N_0 -ren eraketa-abiadura hau da:

$$\frac{dN_0}{dt} = \frac{dN}{dt} - \frac{dN_1}{dt} \quad (2.79)$$

(2.67-2.79) ekuazioak numerikoki integra daitezke. Kalkulua erraztu egiten da fase akuosoan dauden erradikalak egoera egonkorrean daudela suposatzen bada:

$$\frac{dR_{Mj}}{dt} = 0 \quad (2.80)$$

$$\frac{dR_{Ij}}{dt} = 0 \quad (2.81)$$

β_j , j-mero baten propagazio-probabilitatea bezala definituz, hau da:

$$\beta_{ij} = \frac{R_{ij}}{R_{I(j-1)}} = \frac{k_p [M]_w}{k_p [M]_w + k_{tw} R_w + \sum_p k_{aI,jp} N_p} \quad (2.82)$$

$$\beta_{Mj} = \frac{R_{Mj}}{R_{M(j-1)}} = \frac{k_p [M]_w}{k_p [M]_w + k_{tw} R_w + \sum_p k_{aM,jp} N_p} \quad (2.83)$$

Beraz:

$$\frac{dN}{dt} = \rho_i \beta_i \prod_{j=1}^{j_{Ikr}} \beta_{ij} + k_d N_1 \beta_M \prod_{j=1}^{j_{Mkr}} \beta_{Mj} \quad (2.84)$$

Mizelen kopurua kalkulatzeko polimerozko partikulen bolumen totalaren garapena ezagutu behar da, hots

$$\frac{dV_p}{dt} = N \cdot \mu \quad (2.85)$$

Ekuazio honetan oligomeroen eta mizelen bolumena arbuia-
rria dela kontsideratzen da.

V_p ezagutu ondoren, mizelen kopurua eta nukleazioaren denbora finala nukleazio heterogenoan bezala determinatzen dira ((2.52) ekuazioa). Nukleazioaren amaieran lortzen den konbertsioa kalkulatu nahi bada, integratu behar den ekuazio-sisteman materi balantzea ((54) ekuazioa) sartzea nahikoa da.

Eredu honen bidez, nukleazioa bukatuko den denboraunea, erdiesten den partikula-kopurua eta lortzen den monomeroaren konbertsioa kalkula daitezke. Baina aurkeztutako ekuazioetan batezbesteko erradikal-kopurua partikularekiko agertzen da parametro bezala, eta honen kalkulua izango da, hain zuzen, hurrengo atalaren helburua.

2.3. - **ERRADIKAL-KOPURUAREN BANAKETA POLIMEROZKO PARTIKULETAN**

Erradikal-kopuruaren banaketa polimerozko partikuletan eta beraz, partikulekiko batezbesteko erradikal-kopurua partikulen populazio-balantzeak ebatziz kalkula daitezke. Baina, populazio-balantzea egiterakoan kontsideratzen diren prozesuen arabera eta ebazpen-metodoaren arabera emaitza diferenteak lortzen dira.

2.3.1.- PARTIKULEN POPULAZIO-BALANTZEA

n erradikal duten partikulen populazio-balantzea horrela gelditzen da:

$$\begin{aligned} \frac{dN_n}{dt} = & \frac{\rho_t}{N} \cdot N_{n-1} + k_d (n+1) N_{n+1} + c(n+2)(n+1) N_{n+2} \\ \left[\begin{array}{l} n \text{ erradikal duten} \\ \text{partikula kopuru-} \\ \text{aren aldaketa} \end{array} \right] = & \left[\begin{array}{l} \text{Erradikal baten} \\ \text{sarrera } n-1 \text{ erra-} \\ \text{dikal duen parti-} \\ \text{kula batean} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Erradikal baten} \\ \text{desortzioa } n+1 \\ \text{erradikal duen} \\ \text{partikula batean} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} n+2 \text{ erradikal} \\ \text{duen partikula} \\ \text{baten bukaera} \\ \text{konbinazioz} \end{array} \right] \\ - \frac{\rho_t}{N} \cdot N_n & - k_d n N_n - c n(n-1) N_n \\ - \left[\begin{array}{l} \text{Erradikal baten} \\ \text{sarrera } N_n\text{-en} \end{array} \right] & - \left[\begin{array}{l} \text{Desortzioa} \\ N_n\text{-en} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Bukatze-erreakzioa} \\ N_n\text{-en} \end{array} \right] \quad (2.86) \end{aligned}$$

non, $c = k_t / v \cdot N_A$ bait da.

N_1 -en balantzean, N_0 hartzen da mizela-kopuru bezala.

2.3.2.- SMITH / EWART-EN EBAZPENA

Smith eta *Ewartek* [6] zenbait kasu konkretuetako partikulen populazio-balantzeak egoera geldikorrean, $dN_n/dt=0$, ebatzi zituzten.

1. kasua: Desortzio garrantzitsua $\rho_A/N \ll k_d$. Kasu honetan ez da erradikal bat baino gehiago duen partikularik egongo, beraz:

$$N_T = N_0 + N_1 ; \quad N_2 = N_3 = \dots = 0 \quad (2.87)$$

N_n -ren balantzea $n=0$ denean horrela gelditzen da:

$$\frac{\rho_t}{N} N_0 = k_d N_1 \quad (2.88)$$

(2.88) ekuazioa berrordenatuz, eta $N \approx N_0$ dela kontutan harturik, zera lortzen da:

$$N_1 = \frac{\rho_t}{N} \frac{N_0}{k_d} \approx \frac{\rho_t}{k_d} \quad (2.89)$$

Erradikalen bukaera, fase akuosoan edota polimerozko partikulan gerta daiteke. Bukaera fase akuosoan gertatzen bada nagusiki,

$$c \ll k_d \quad \text{eta} \quad \rho_A = 2 k_{tw} R_w^2 \quad \text{izango da.} \quad (2.90)$$

Erradikalen banatze-koefizientea polimerozko partikulen eta uraren artean honela definituz:

$$a' = \frac{[R]}{R_w} = \frac{N \cdot q/v}{R_w} \quad (2.91)$$

batezbesteko erradikal-kopurua, q , hauxe da:

$$q = \frac{a' R_w v}{N} = \frac{a' v}{N} \frac{\rho_w}{2 k_{t_w}} \ll 0,5 \quad (2.92)$$

Erradikalen bukaera nagusiki partikuletan gertatzen bada,

$$c \gg k_d \quad (2.93)$$

eta kasu honetan erradikalen bukatze-abiadura, aurrez erradikal bat duten partikuletara erradikalen sartze-abiaduraren bikoitza da. Egoera egonkorrean erradikalen desagertze-abiadura eta beraien eraketarena berdina denez,

$$\rho_A = 2 \left(\frac{\rho_t}{N_I} \right) N_I \quad (2.94)$$

Bestalde, (2.89) ekuaziotik zera lortzen da:

$$\rho_t = k_d N_I = k_d q N \quad (2.95)$$

(2.95) ekuazioa (2.94) ekuazioan ordezkatuz eta q bakanduz, hauxe lortzen da:

$$q = \left[\frac{\rho_A}{2 k_d N} \right]^{1/2} \ll 0,5 \quad (2.96)$$

2. kasua: Partikulen barruan gertatzen den bukaera bapatekoa bada eta desortzioa erradikalen absortzioa baino askoz ere txikiagoa bada, ($k_d \ll \rho_t/N \ll \bar{e}$), partikulen erdiek erradikal bat izango dute eta beste erdiek zero, beraz

$$q = 0,5 \quad (2.97)$$

3. kasua: Bukaera geldia bada eta desortzioa arbuiagarria

$$\frac{\rho_t}{N} \gg c \quad (2.98)$$

Egoera egonkorrean, erradikalen sartze-abiadurak eta partikula barruko erreakzio-abiadurak berdinak izan behar dute, hau da,

$$\frac{\rho_t}{N} = \frac{2 k_t q^2}{v \cdot N_A} \quad (2.99)$$

beraz,

$$q = \left[\frac{N_A \rho_t v}{2 N k_t} \right]^{1/2} \gg 0,5 \quad (2.100)$$

2.3.3.- STOCKMAYER ETA O'TOOLEREN SOLUZIOAK

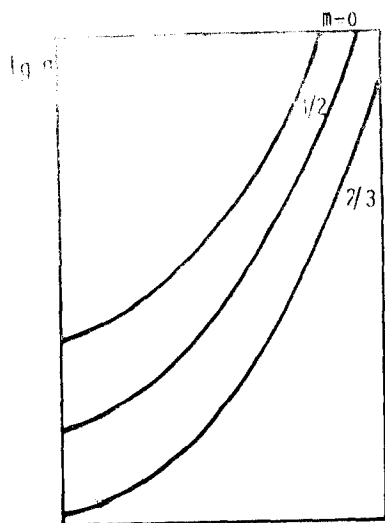
*Stockmayer*ek [34] analisi probabilistiko baten bidez egoera egonkorrerako soluzio orokorra lortu zuen, q , *Bessel*en funtzioen bitartez adieraziz

$$q = \frac{1}{4} a \left[\frac{I_m(a)}{I_{m-1}(a)} \right] ; m \leq 1,0 \text{rentzat} \quad (2.101)$$

$$q = -\frac{m+1}{2} + \frac{a}{4} \left[\frac{I_{m-2}(a)}{I_{m-1}(a)} \right] ; m \geq 1 \text{rentzat} \quad (2.102)$$

non: $a^2 = 8 \frac{\rho_t v N_A}{k_t N}$ eta $m = \frac{k_d N_A v}{k_t}$ bait dira (2.103)

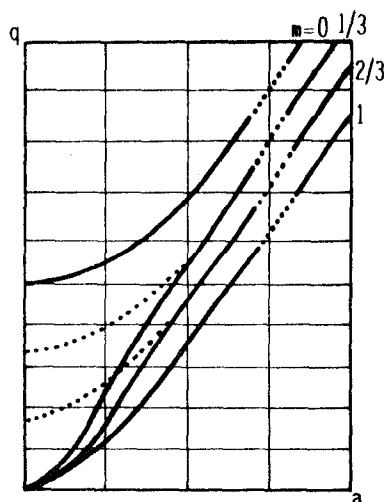
2.7 irudian (2.101) eta (2.102) ekuazioen adierazpide grafikoa adierazten da.



$$\operatorname{tg} \left[\frac{\rho_t v N_A}{k_t N} \right]$$

2.7 Irudia. *Stockmayer*ek kalkulaturako partikulekiko batezbesteko erradikal-kopurua [34].

*Stockmayer*en soluzioa ez da zuzena $m \neq 0$ kasurako, erradikalen berrabsortzioaren probabilitatea arbuizatu duelako. *O'Toole*ek [35] bere garapenean posibilitate hau kontutan hartu zuen eta batezbesteko erradikal-kopurua (2.8 irudia) eta erradikalen banaketa lortu zituen.



$$q = \frac{a}{4} \left[\frac{I_m(a)}{I_{m-1}(a)} \right]$$

2.8 Irudia. *O'Toole*ek kalkulaturako batezbesteko erradikal-kopuruaren zenbait balio [35].

*Gardone*ek [2] populazio-balantzea egoera ez-geldikorrean ebatzi zuen, desortzio-gaiak sartu gabe:

$$\frac{dN_n}{dt} = \frac{\rho_t}{N} N_{n-1} + c (n+2) (n+1) N_{n+2} - \frac{\rho_t}{N} N_n + c n(n-1) N_n \quad (2.104)$$

$m=0$ -rentzat *Stockmayer*ek lortu zituen baloreak eta balore hauek antzekoak dira, beraz egoera geldikorraren hurbilketa zuzena da.

Ugelstad eta lag-ek [36] desortzioa eta fase akuosoan ematen diren bukatze-erreakzioak kontsideratu dituzte:

$$\frac{dR_w}{dt} = \rho_A + \sum_n k_d n N_n - 2 k_{t_w} R_w^2 - \rho_t \quad (2.105)$$

Egoera, geldikorra baldin bada:

$$\rho_t = k_a R_w N = \rho_A + \sum_n k_d n N_n - 2 k_{t_w} R_w^2 \quad (2.106)$$

$$\sum_n n N_n = qN \quad (2.107)$$

(2.106) ekuazioa adimentsionalki idatziz hauxe lortzen da:

$$\alpha = \alpha' + mq - y^2 \quad (2.108)$$

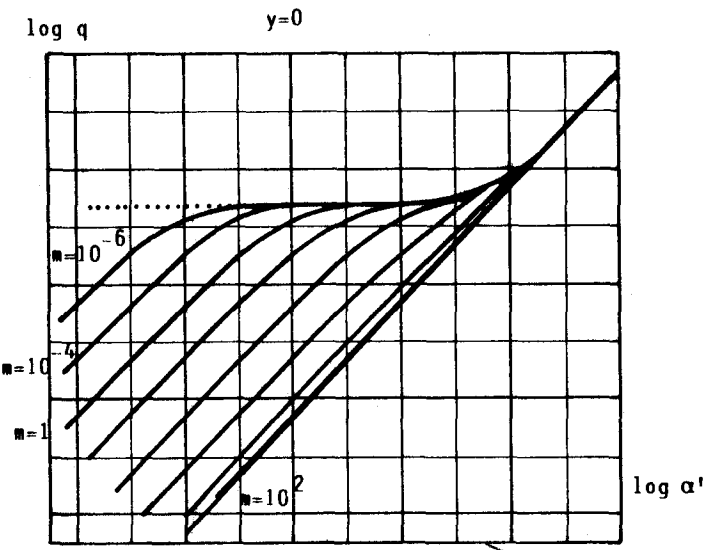
non:

$$\alpha = \rho_t / c N \quad (2.109)$$

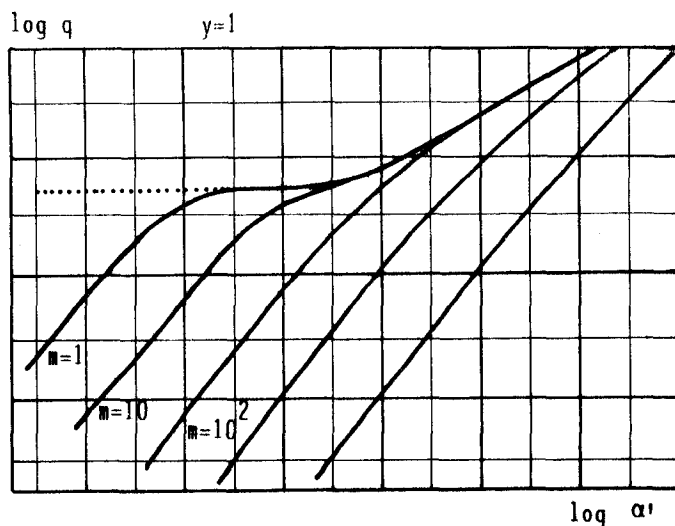
$$\alpha' = \rho_A / c N \quad \text{eta} \quad (2.110)$$

$$y = 2 k_{t_w} c / k_a^2 N \text{ bait dira} \quad (2.111)$$

Ugelstad eta lag-ek [36] (2.108) ekuazioa eta populazio-balantzeak egoera geldikorrean batera ebatzi zituzten, 2.9 eta 2.10 irudietan agertzen diren emaitzak lortuz.



2.9 Irudia. q eta α' -ren arteko erlazioa, bukatze-erreakzioa fase akuosoan arbuigarria denean.



2.10 Irudia. q eta α' -ren arteko erlazioa, bukatze-erreakzioa fase akuosoan garrantzitsua denean.

Ebazpen bateratua nahiko korapilotsua denez, zenbait hurbilketa egin dira $Y=0$ kasurako (Bukaera fase akuosoan arbuigarria)

1.- Desortziorik ematen ez bada ($m=0$)

$$q = \left(\frac{1}{4} + \frac{\alpha'}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{estirenoa}) \quad (2.112)$$

2. - $q < 0,5$ bada eta partikuletan bukatze-erreakzioa bada nagusia:

$$q = \frac{1}{2} (-c' + \sqrt{c' + 2c'}) \begin{cases} \xrightarrow{c' \rightarrow \infty} q = 0,5 \\ \xrightarrow{c' < 10^{-2}} q = \left(\frac{c'}{2} \right)^{1/2} \end{cases} \quad \begin{matrix} (\text{Binil azetatoa}) \\ c' = \alpha'/m \end{matrix} \quad (2.113)$$

3.- $q < 0,2$ bada:

$$q = \left[\frac{\alpha'}{2} \left(1 + \frac{1}{m} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Binil kloruroa}) \quad (2.114)$$

4.- $m \rightarrow \infty$ betetzen denean edo $q \gg 0,5$ bada:

$$q = \left(\frac{\alpha'}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{Binil azetatoa emultsionatzailerik gabe}) \quad (2.115)$$

Ugelstad eta lag-en metodoak [36] ez du i erradikal duten partikula-kopuruaren banaketa ematen. Banaketa hau garrantzi handikoa da latexen zenbait propietate jakiteko, eratu den polimeroaren pisu molekularra edo partikulen tamainu-banaketa jakiteko adibidez. *Ballard* eta lag-ek [37] problema hau ebazteko beste metodo bat azaldu dute. Metodoa honetan oinarritzen da: Populazio-balantzea $i=0,1,2,\dots,n-2$ erradikalentzat (2.116) ekuazioan agertzen den bezala kontsideratzen da eta n eta $n-1$ gaientzat bukaera bimolekularrez sortzen denaren eratze-abiadura arbuatu egiten da ((2.117) eta (2.118) ekuazioak).

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & \frac{\rho_t}{N} (N_{i-1} - N_i) + k_d [(i+1)N_{i+1} - iN_i] + \\ & + c [(i+2)(i+1)N_{i+2} - i(i-1)N_i] \end{aligned} \quad (2.116)$$

$$\frac{dN_{n-1}}{dt} = \frac{\rho_t N_{n-2}}{N} - \left[\frac{\rho_t}{N} + (n-1)k_d + (n-1)(n-2)c \right] N_{n-1} + nk_d N_n \quad (2.117)$$

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho_t \frac{N_{n-1}}{N} - \left[\frac{\rho_t}{N} + nk_d + n(n-1)c \right] N_n \quad (2.118)$$

Egoera geldikorrean hau lortzen da:

$$N_{n-1} = \left[\frac{\rho_t}{N} + nk_d + n(n-1)c \right] \frac{N \cdot N_n}{\rho_t} \quad (2.119)$$

$$N_{n-2} = \left\{ \left[\frac{\rho_t}{N} + (n-1)k_d + (n-1)(n-2)c \right] N_{n-1} + nk_d N_n \right\} \frac{N}{\rho_t} \quad (2.120)$$

$$\begin{aligned} N_i = & \left\{ \left[\frac{\rho_t}{N} + (i+1)k_d + i(i+1)c \right] N_{i+1} - (i+2)k_d N_{i+2} - \right. \\ & \left. - (i+3)(i+2)c N_{i+3} \right\} \frac{N}{\rho_t} \end{aligned} \quad (2.121)$$

(2.119)-(2.121) ekuazioak hurrengo algoritmoaren bidez ebazten dira.

- a) n suposatzen da.
- b) N finkatzen da.
- c) N_n suposatzen da.
- d) N_{n-1} (2.119) ekuazioaren bidez kalkulatzen da.
- e) N_{n-2} (2.120) ekuazioaren bidez kalkulatzen da.
- f) N_i (2.121) ekuazioaren bidez kalkulatzen da.
- g) $\sum_i N_i = N$ dela konprobatzen da.
- h) N_n birdoitzen da.

Prozesua n -ren balio berriekin errepikatzen da, n -ren gehikuntzak q -ren aldaketarik ematen ez duen arte.

2.4.- KONBERTSIOAREN GARAPENA

2.4.1.- HOMOPOLIMERIZAZIOA

a) I tarte

Monomeroaren materi balantzea ondokoa da:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p [M] \frac{q}{N_A} \cdot N + k_{pi} [M] \sum_j R_{ij} + k_{pi} [M] R_i + k_{pm} [M] \sum_j R_{mj} + k_{pm} [M] R_m \quad (2.122)$$

M , cm^3 bat uretan dauden monomerozko mol-kopurua da. Fase akuosoan erreakzionatzen duen monomero-kopurua arbuia garria bada, (2.122) ekuazioa honela gelditzen da:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p [M] \frac{q}{N_A} N \quad (2.123)$$

$M = M_0 (1 - X_M)$ dela kontutan izanik, zera lortzen da

$$\frac{dX_M}{dt} = \frac{k_p}{N_A M_0} [M] q N \quad (2.124)$$

non: M_0 , erreaktorean hasiera batean ur cm^3 -ekiko dauden monomerozko molak eta

X_M , monomeroaren konbertsioa bait dira.

(2.124) ekuazioan agertzen diren q eta N I tartean zehar aldatzen direnez, ekuazio hori tarte horretako populazio-balantzearekin batera integratu beharko da, N , q eta X_M aldiberean lortzearen.

b) II tarte

Bigarren tarteko materi balantzea ondokoa da:

$$\frac{dX_M}{dt} = \frac{k_p}{N_A M_0} [M] q N \quad (2.125)$$

non $[M]$ eta N konstanteak bait dira eta q tamainuaren funtzio da. Hau dela eta partikulen hazkundera adierazten duen ekuazioa planteiatu beharko da, hots,

$$\frac{dv}{dt} = \frac{k_p}{N_A} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} q \quad (2.126)$$

II tarteak, erreakzionatu ez duen monomero guztia polimerozko partikuletan aurkitzen denean bukatzen da, hau da, matematikoki ondokoa betetzen denean

$$N [M] v = M_0 (1-X_M) \quad (2.127)$$

Hurrengo atalean sakonago aztertuko dugu partikulen hazkundera. Era berean, partikulen tamainu-banaketaren arazoa ere aztertuko da. Dena dela, (2.141) ekuazioa hurbilketa ona izan daiteke, v , partikulen batezbesteko tamainua kontsideratuz.

I eta II tarteetan $[M] = [M]_s$ dela betetzen da, $[M]_s$, monomeroak bere polimeroan duen oreka-disolbagarritasuna izanik.

c) III tarteak

Tarte honetan, monomeroaren kontzentrazioa partikulan aldatuz doanez, materi balantzea beste era batean planteiatu beharko da, partikulan dagoen monomerozko mol-kopuruaren funtzio bezala hain zuzen. Honela eginez, balantzea honela geldituko da:

$$-\frac{dM_p}{dt} = \frac{k_p}{N_A v} [M] q \quad (2.128)$$

Tarte honetan gertatzen den bolumen-aldaketa, monomero eta polimeroen dentsitateak desberdinak direlako da. Partikularen bolumena hauxe izango da:

$$v = v_{III} + M_0 (X_M - X_{M_{III}}) V_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad (2.129)$$

2.4.2.- KOPOLIMERIZAZIOA

Materi balantzeak homopolimerizazioa aztertzerakoan garatu direnen antzekoak dira. Desberdintasunik nabariarik ondokoak lirateke:

- Polimerozko katearen hazkunde-abiadura aztertzean lau erreakzio desberdin gertatzen direla hartu behar da kontutan, 1-1, 1-2, 2-2 eta 2-1 erreakzioak hain zuzen.
- Monomeroek erreaktibitate eta disolbagarritasun desberdinak dituzte, tantetan aurkitzen direlarik, abiadura desberdinez kontsumitzen dira eta gerta daiteke monomero bat bestea baino lehenago agortzea. Hau dela ta, une batean zehar monomero baten kontzentrazioa partikulan konstante mantentzea da bestearena gutxituz doan neurrian. Azkenean tantak guztiz desagertu egingo dira eta bi monomeroen kontzentrazioa partikulan gutxituz joango da. 2.9 taulan kopolimerizazioen kasuan gertatzen diren tarte desberdinen eskema erakusten da.

2.9 Taula. Emultsio-kopolimerizazioan zehar azaltzen diren tarteak.

Tartea	Partikula- -kopurua	i monomeroaren kontzentrazioa	j monomeroaren kontzentrazioa
I	Gorakorra	Konstantea	Konstantea
II	Konstantea	Konstantea	Konstantea
II'	Konstantea	Beherakorra	Konstantea
III	Konstantea	Beherakorra	Beherakorra

a) I tartea

Fase akuosoan erreakzionatzen duen monomero-kantitatea arbulagarria dela kontsideratuz, A eta B monomeroen materi balantzeak ondokoak izango dira:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{Nq}{N_A M_{A_0}} (P_A k_{p_{AA}} + P_B k_{p_{BA}}) [A] \quad (2.130)$$

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{Nq}{N_A M_{B_0}} (P_A k_{p_{AB}} + P_B k_{p_{BB}}) [B] \quad (2.131)$$

Homopolimerizazioan gertatzen zen bezala, N eta q aldatuz doaz I tartean zehar, beraz (2.130) eta (2.131) ekuazioak tarte horretako populazio-balantzeekin batera integratu beharko dira (Ikus nukleazioari eta

erradikal-banaketari buruzko ikasgaiak), N , q eta X_A , X_B konbertsioak aldiriberean lortu ahal izateko.

b) II tartea

Materi balantzeak ondokoak dira:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Nq}{N_A M_{i0}} (P_A k_{p_{Ah}} + P_B k_{p_{Bi}}) [h] \quad h = A, B \text{ izanik} \quad (2.132)$$

Partikulen batezbesteko bolumen-aldaketa hauxe izango da:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{q}{N_A} V_m \frac{\rho_m}{\rho_p} \left(\frac{1}{1-\phi_m} \right) \sum_h (P_h k_{p_{hA}} [A] + P_h k_{p_{hB}} [B]) \quad h=A, B \text{ izanik} \quad (2.133)$$

Suposa dezagun tantetan lehen agortzen den monomeroa i dela. Mementu horretan ondorengo ekuazio hau beteko da:

$$N [i] v = M_{i0} (1-X_i) \quad (2.134)$$

c) II' tartea

Tarte honetako materi balantzeak hurrengoak dira:

$$\frac{di}{dt} = -\frac{iq}{vN_A} \left(P_A k_{p_{Ai}} + P_B k_{p_{Bi}} \right) \quad (2.135)$$

$$\frac{dX_j}{dt} = \frac{Nq}{N_A M_{j0}} \left(P_A k_{p_{Aj}} + P_B k_{p_{Bj}} \right) [j] \quad (2.136)$$

i partikula batean dagoen monomerozko mol-kopurua izanik.

Partikuletan gertatzen den bolumen-aldaketa, j monomeroa tantetatik partikuletara pasatzen delako gertatzen da batez ere, eta hurrengo ekuazioaren bidez adieraziko dugu:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{q}{N_A} V_m \frac{\rho_m}{\rho_p} \left(\frac{1}{1-\phi_m} \right) \left(P_A k_{p_{Aj}} + P_B k_{p_{Bj}} \right) [j] \quad (2.137)$$

Tarte hau hurrengo ekuazioa betetzean bukatzen da:

$$N [j] v = M_{j0} (1-X_j) \quad (2.138)$$

d) III tarte

Tarte honetan, erreakzionatu gabeko monomero guztia partikuletan agertzen da, eta hau da dagokion materi balantzea:

$$\frac{dh}{dt} = - \frac{h q}{v N_A} (P_A k_{p_{Ah}} + P_B k_{p_{Bh}}) \quad h=A,B \text{ izanik} \quad (2.139)$$

Partikuletan gertatzen den bolumen-aldaketaren arrazoiak monomero eta polimeroen dentsitateen arteko desberdintasuna da.

$$v = v_{III} + \sum_h M_{h0} (X_h - X_{hIII}) V_{mh} \left(\frac{\rho_h}{\rho_p} - 1 \right) \quad h=A,B \text{ izanik} \quad (2.140)$$

Bai homopolizazioaren, bai kopolimerizazioaren kasuan, materi balantzeak integratzeko q batezbesteko erradikal-kopurua kalkulatu behar da beti, eta honetarako, erradikalen banaketa partikuletan determinatu behar da aurretik. Bestalde, partikulen bolumenak q -rengan eragina duenez eta partikula guztiak tamainu berdina ez dutenez, batezbesteko bolumenak erabiltzea, nahiz eta baliagarri izan, hurbilketa bat besterik ez da eta emaitza zehatzagoak lortzeko partikulen tamainu-banaketa hartu beharko da kontutan. Horixe izango da hurrengo atalean esku artean izango duguna. Baina esan beharra dago ere, kasu praktikoko gehienetarako nahikoa dela batezbesteko partikulen bolumena kontsideratzea.

2.5.- PARTIKULEN TAMAINU-BANAKETA

Eraketa- eta hazkunde-prozesuak direla eta, partikulen tamainu-banaketa (PTB) denboran zehar aldatuz doanez erreakzioan zeharreko partikula-banaketa hori kalkulatzeko, partikulen populazio-balantzeak finkatu beharko dira.

Orain arte egindako populazio-balantzeak (2.86) ekuazioa adibidez, i erradikal zituen partikula-frakzioari ($N_i(t)$) zegozkion. Baina $N_i(t)$ -k, hau da, partikula-frakzioak ez du PTB zehazteko behar hainbat informazio, tamainuarekiko independentea delako. Beraz, bana

keta berri bat definitu behar da $n_i(\sigma, t)$, t denboran i erradikal eta σ tamainua duen partikula-frakzioa izanik. Bistan denez:

$$N_i(t) = \int_0^{\infty} n_i(\sigma, t) d\sigma \quad (2.141)$$

$n_i(\sigma, t)$ gaiaren unitatea (tamainu)⁻¹ da. Tamainu-banaketa honela kalkulatu daiteke:

$$n(\sigma, t) = \sum_i n_i(\sigma, t) \quad (2.142)$$

Autore desberdinek [38-46] $n_i(\sigma, t)$ oinarritzat harturik populazio-balantze desberdinak aurkeztu dituzte. 0-1-2 sistema kontsideratuz, $n_i(\sigma, t)$ gaiaren balantzeak ondokoak dira.

- Zero erradikal duten partikulen balantzea.

$$\frac{\partial n_0(\sigma, t)}{\partial t} = \frac{\rho_t}{N} n_0(\sigma, t) + k_d n_1(\sigma, t) + 2 c n_2(\sigma, t) +$$

$n_0(\sigma, t)$ partikula-kopuruaren aldaketa denborarekiko

sorketa-abiadura, erradikal-kopurua aldatzen doalako

(2.143)

$$+ 0 + c_0(\sigma, t)$$

sorketa-abiadura partikulen hazkundeagatik

σ tamainua eta zero erradikal dituzten partikulen sorketa-abiadura

- Erradikal bakarra duten partikulen balantzea.

$$\frac{\partial n_1(\sigma, t)}{\partial t} = \frac{\rho_t}{N} n_0(\sigma, t) - \left(\frac{\rho_t}{N} + k_d\right) n_1(\sigma, t) + \left(-\frac{\rho_t}{N} + 2 k_d\right) n_2(\sigma, t) -$$

$n_1(\sigma, t)$ partikula-kopuruaren aldaketa denborarekiko

$n_1(\sigma, t)$ partikulen sorketa-abiadura erradikal-kopurua aldarazten duten prozesuak gertatzen direlako

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \left[\frac{k_p}{N} \frac{\phi_m}{1 - \phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} n_1(\sigma, t) \right] + c_1(\sigma, t)$$

$n_1(\sigma, t)$ partikulen desagertze-abiadura partikulen hazkundeagatik

σ tamainua eta erradikal bakarra duten partikulen sorketa-abiadura

(2.144)

- Bi erradikal dituzten partikulen balantzea. (2.144) eta (2.145) ekuazioen formulazioetan, hazkuntza bolumetrikokoaren abiadura ($\frac{k_p}{N_A} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p}$) i) kontutan hartu da, beraz σ , partikularene bolumena izango da.

$$\frac{\partial n_2(\sigma, t)}{\partial t} = \frac{\rho_t}{N} n_1(\sigma, t) - \left(\frac{\rho_t}{N} + 2c + 2k_d \right) n_2(\sigma, t) - \frac{\partial \left[\frac{2k_p}{N_A} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} n_2(\sigma, t) \right]}{\partial \sigma} + c_2(\sigma, t) \quad (2.145)$$

Populazio-balantzeak era trinkoan honela idatz daitezke [43]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \Omega n - \frac{\partial kn}{\partial \sigma} + c \quad (2.146)$$

- non: n , $n_i(\sigma, t)$ banaketa adierazten duen bektorea; Ω , partikuletan gertatzen den erradikal-kopuruaren aldaketa kontutan hartzen duen matrizea eta ρ_t/N , k_d eta c -ren funtzioa;
- k , matrize diagonal bat da, non $(i+1, i+1)$ osagaia, i erradikal dituen latex-partikula baten hazkuntza abiadura bait da eta
- c , partikulen sorkuntza, sarrera eta/edo irteera sistemara adierazten duen bektorea bait dira.

Erreaktore desjarraian 0-1-2 sistema kontsideratuz, bektorearen osagaiak nukleazioan zehar hauexek dira:

$$Nc_0(\sigma, t) = \underbrace{N \int_0^\sigma K_{11} n_0(\sigma-\tau, t) \cdot n_0(\tau, t) d\tau}_{\text{partikulen eraketa koaleszentziaz}} - \underbrace{N^2 n_0(\sigma, t) \sum_{i=0}^2 \int_0^\infty K_{11} n_i(\tau, t) d\tau}_{\text{partikulen desagerketa beste partikulekin koaleszitzen direlako}} + \underbrace{K_{11} N_m N n_0(\sigma - \sigma_m, t)}_{\text{partikulen eraketa mizelekin koaleszituz}} - \underbrace{K_{11} N_m N n_0(\sigma, t)}_{\text{partikulen desagerketa mizelekin koaleszituz}} \quad (2.147)$$

$c_1(\sigma, t)$ aurrekoaren antzekoa da; diferentzia bakarra mize-
len bidez eta erradikalen hauspeaketaz sortutako partikula berriak ere
kontutan izan beharko dituela izango da.

$$Nc_1(\sigma, t) = N^2 \int_0^\sigma K_{11} n_1(\sigma - \tau, t) \cdot n_0(\tau, t) d\tau - N^2 n_1(\sigma, t) \sum_{i=0}^2 \int_0^\infty K_{11} n_i(\tau, t) d\tau +$$

$$+ K_{11} N_m N n_1(\sigma - \sigma_m, t) - K_{11} N_m N n_1(\sigma, t) +$$

$$(2.148)$$

$$+ k_p [M]_w (R_{I_{jkrt}} + R_{M_{jkrt}}) \delta(\sigma_0) + \rho_A P_m \delta(\sigma_m)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{partikulen eraketa erradikalen} \\ \text{hauspeaketaz} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Partikulen era-} \\ \text{keta mizeletan} \\ \text{erradikalen sa-} \\ \text{rreragatik} \end{array} \right]$$

$c_2(\sigma, t) = 0$ kontsidera daiteke, errore handirik sartu gabe.

Aipatu beharra dago K_{11} , koagulazioan zerikusirik duten par-
tikulen motaren eta tamainuaren funtzio dela, eta beraz, integralaren
barruan egon beharko duela. (2.148) ekuazioan agertzen diren *Dirac*-en
delta funtzioek zera adierazten dute, gai horiek zero balio dutela kasu
batean ezik, fase akuosoan (σ_0) edota mizela batean (σ_m) hauspeatzen
den oligomeroari dagokion tamainuaren balioen kasuan hain zuzen.

Bigarren eta hirugarren tartean, C bektorearen osagai guz-
tiak zero dira partikula-kopurua konstante mantentzen delako.

(2.146) ekuazioko populazio-balantzeen askapena materi ba-
lantzeekin batera egin behar da. Honen emaitza espresio integro-dife-
rentzialak eta deribatu partzialak dituen ekuazio-sistema da, numeriko-
ki ebazteko oso problema latza. Horretaz gainera denbora-eskala barie-
tate handia dago, hain zuzen segundo batetik hasi gutxi gorabehera
-erradikalen dimakinaren kasurako- eta azkeneko konbertsioa lortu arte
ko zenbait ordutako denbora-eperarte.

Lichti eta lag-ek [43] 0-1 sistemarentzat II tartean soluzio
analitikoak lortu zituzten. Problema ebazteko beste metodo bat diferen-
tzia finitoen bidea litzateke [56]. Baina, nahiz eta metodo honen bidez beti

emaitzaren bat lortu, hau numerikoki ez-egonkorra izaten da eta konputagailuari ordu luzez ihardutea eskatzen dio. Hala ere, *Pramojaneyk* [57] *Greeneren* metodoaren bertsio hobea aurkeztu berri du. Bertsio honek, alde batetik partikulen tamainu-banaketaren kurba osoa ematen du eta bestalde ez-egonkortasunak ez dio eragiten.

Beste hirugarren metodo bat, numerikoki emaitza onak lortzeko balio duena, tamainu-banaketen momentuak [40,44] erabiltzea da. $n_i(\sigma, t)$, banaketaren n momentua honela definitzen da:

$$\mu_1^n(t) = \int_0^\infty \sigma^n n_i(\sigma, t) d\sigma \quad (2.149)$$

Momentuen erabilpenak abantail garrantzitsua du, momentuek beraiek banaketen batezbestekoa eta kobariantza ematen dituztelako eta beraz, emaitza esperimentalekin zuzenki aldera daitezke. Bestalde, momentuek deribatu partzialetan dauden ekuazioak ekuazio diferentzial arrunt bihurtzen dituzte, eta hauek askoz ere errazago ebatz daitezke.

(2.143) ekuazioa momentuen funtzio bezala ipiniz zuzenki ebatz daiteke, eta era honetara gelditzen da:

$$\frac{d \mu_0^n(t)}{dt} = - \frac{\rho_t}{N} \mu_0^n(t) + k_d \mu_1^n(t) + 2 c \mu_2^n(t) + \int_0^\infty \sigma^n c_0(\sigma, t) d\sigma \quad (2.150)$$

(2.144) ekuazioarekin prozesu bera jarraitu ahal izateko beharrezkoa da aurretik hurrengo integrala askatzea:

$$\int_0^\infty \sigma^n \frac{\partial \left[\frac{k_p}{N_A} \frac{\phi_m}{1 - \phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} n_1(\sigma, t) \right]}{\partial \sigma} d\sigma = \int_0^\infty \sigma^n \frac{\partial [A n_1(\sigma, t)]}{\partial \sigma} d\sigma \quad (2.151)$$

(2.151) ekuazio zatika integratuz, hauxe lortzen da:

$$\int_0^\infty \sigma^n \frac{\partial [A n_1(\sigma, t)]}{\partial \sigma} d\sigma = \left[\sigma^n A n_1(\sigma, t) \right]_0^\infty - \int_0^\infty n \sigma^{n-1} A n_1(\sigma, t) d\sigma \quad (2.152)$$

$n_1(0, t) = n_1(\infty, t) = 0$ dela kontutan izanik, (2.152) ekuazioa honela gelditzen da:

$$\int_0^\infty \sigma^n \frac{\partial [A n_1(\sigma, t)]}{\partial \sigma} d\sigma = - \int_0^\infty \sigma^{n-1} A n_1(\sigma, t) d\sigma = -n A \mu_1^{n-1}(t) \quad (2.153)$$

Honela, (2.125) ekuazioa, momentuen funtzio bezala idatziz, ondorengoa izango da:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^n(t)}{dt} = & \frac{\rho_t}{N} \mu_0^n(t) - \left(\frac{\rho_t}{N} + k_d \right) \mu_1^n(t) + \left(\frac{\rho_t}{N} + 2k_d \right) \mu_2^n(t) + \\ & + \frac{n k_p}{N_A} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} \mu_1^{n-1}(t) + \int_0^\infty \sigma^n c_1(\sigma, t) d\sigma \end{aligned} \quad (2.154)$$

Bi erradikal dituzten partikula-banaketen momentuen ekuazioa ondokoa da:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2^n(t)}{dt} = & \frac{\rho_t}{N} \mu_1^n(t) - \left(\frac{\rho_t}{N} + 2c + 2k_d \right) \mu_2^n(t) + n \cdot 2 \frac{k_d}{N_A} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} \mu_2^{n-1}(t) + \\ & + \int_0^\infty \sigma^n c_2(\sigma, t) d\sigma \end{aligned} \quad (2.155)$$

(2.150), (2.154) eta (2.155) adierazpenak ekuazio diferentzial arruntak dira eta materi balantzeekin batera *Runge-Kutta* [28] metodoaren bidez integra daitezke.

Integrazioaren ondorio bezala banaketaren momentuak, $n_1(\sigma, t)$ lortzen dira, zeinetatik k banaketa osoa lor baitaiteke [47].

PTB-a latexen propietateekin erlazionaturik dagoen parametro bat denez, bere ezagupena nahitaezkoa da. Baina bestalde, PTB-a partikulan gertatutako prozesu zinetikoen agerpena ere bada.

Azken alderdi hau kontutan izanik, berrikitan, tamainu-banaketaren garapena parametro zinetikoak estimatzeko metodo bezala proposatua izan da [48].

2.6.- PISU MOLEKULARREN BANAKETA

Pisu molekularren banaketak (PMB) polimeroaren propietateen gain duen eragina oso inportantea denez, ikerlariek beren ahalegin guztiak egin dituzte PMB-a aurrerango duten ereduak eraikitze ko. Eredu horren bidez PMB jakin bat lortzeko behar diren operazio-baldintzak zeintzu diren finkatu ahal izango dugu.

Literaturan eredu asko agertzen dira **PMB**-a kalkulatzeko [12,44,49,50,51], baina horietatik *Lichti* eta lag-ena [51] da pisu molekularren banaketa osoa, eta zailtasun handiegirik gabe, kalkulatzeko metodo bakarra. Honexegatik metodo hau izango da aztertuko den lehena, ondoren beste zenbait bide aurkeztuko direlarik.

Polimeroa parterik handienez II eta III tarteetan eraten denez, pisu molekularren banaketa nukleaziotik abiatuz aztertuko dugu.

2.6.1.- HOMOPOLIMERIZAZIOA

Era orokor batean adieraziz, metodoa honetan datza: populazio-balantzeetatik abiatuz polimerozko kateen hazkuntz denboren banaketa lortzean. Hazkuntz denbora hauek kateen pisu molekularrekin proportzionaltasun-konstante batzuren bidez erlazionaturik daudenez, hazkuntz abiadurak hain zuzen-, posible izango da pisu molekularren banaketa kalkulatzeko.

2.6.1.1.- KATEA BAKARRA DUTEN PARTIKULA KATALOGATUEN POPULAZIO-BALANTZEAK

Populazio-balantzeak eraiki aurretik $N'_i(t, t')$ definitzea komenigarria da. Demagun i erradikal dituen polimero-frakzioa eta erradikal horietatik bat t denboran hazten hasi dela eta $t+t'$ denboran hazten jarraitzen duela. Polimero-frakzio hori $N'_i(t, t')$ bezala definitzen da. Denbora esperimentalak hau da:

$$t_e = t + t'$$

0-1-2 sistema kontsideratzen badugu, sistema honetan hazten ari diren partikulak N'_1 eta N'_2 izango dira. N'_1 -k erradikal bakarra duenez ez du konbinaziozko bukatze-erreaktziorik emango. N'_2 partikulek bi erradikal dute; erradikal baten jaiotza-denbora ezagutzen da, baina bestearena ez. Partikula hauetan bukatze-erreakzioak eman daitezke. $N'_1(t, t')$ -en eboluzioa ekuazio honen bidez azaltzen da:

$$\frac{dN'_1(t,t')}{dt'} = -\frac{\rho_t}{N} N'_1(t,t') - k_{tr} [M] N'_1(t,t') - k_d N'_1(t,t') +$$

[Erradikal baten sarrera] $\left[N_1 = \text{kte.}; \text{Erradikal baten transferentzia baina erradikal berria ez da } N_1 \text{ taldearena} \right]$ [Erradikal baten desortzioa]

$$+ k_d N'_2(t,t') + \frac{\rho_t}{2N} \cdot N'_2(t,t') \quad (2.156)$$

[Katalogatu gabeko erradikalaren desortzioa] $\left[\text{Erradikal baten sarrera. Bapateko bukatze-erreakzioa gertatzen da. Bukatze-erreakzioen erdiak erradikal katalogatuarekin emango dira eta beste erdiak katalogatu gabearrekin emango dira. Azken hauek dira hemen kontutan hartzen direnak} \right]$

$N_2(t,t')$ -rentzat populazio-balantzea hauxe da:

$$\frac{dN'_2(t,t')}{dt} = \frac{\rho_t}{N} N'_1(t,t') - \frac{\rho_t}{N} N'_2(t,t') - 2k_d N'_2(t,t') -$$

[Erradikal baten sarrera] $\left[\text{Bapateko bukaera erradikal bat sartu delako.} \right]$ [Bietako edozein erradikalen desortzioa]

$$- k_{tr} [M] N'_2(t,t') - 2c N'_2(t,t') \quad (2.157)$$

[Erradikal katalogatuaren transferentzia] $\left[\text{Bi erradikalek elkarrekin ematen duten bukatze-erreakzioa} \right]$

Ekuazio honetan, c-k zera adierazten du:

$$c = \frac{\Sigma \text{bukaera bimolekularren konstanteak}}{N_A \cdot v} \quad (2.158)$$

(2.156) eta (2.157) ekuazioak birtaldekatuz, ondoko adierazpen hauek lortzen dira:

$$\frac{dN'_1(t,t')}{dt'} = - \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M] + k_d \right) N'_1(t,t') + \left(k_d + \frac{\rho_t}{2N} \right) N'_2(t,t') \quad (2.159)$$

$$\frac{dN'_2(t,t')}{dt'} = \frac{\rho_t}{N} N'_1(t,t') - \left(\frac{\rho_t}{N} + 2k_d + 2k_{tr} [M] + 2c \right) N'_2(t,t') \quad (2.160)$$

Ekuazio diferentzialen sistema hau numerikoki integra daiteke, baina hori egiteko hasierako baldintzak ezagutu behar dira; hauek ondoren adierazten den bezala lortzen dira: $N'_1(t, t')$ partikulak, bai partikula ez-aktiboetan eta baita aktiboetan ere transferentzi erreazioak ematen direlako, era daitezke. Beraz, t denboran sortu den $N'_1(t, t')$ partikula-kopurua hau da:

$$N'_1(t, t' = 0) = \frac{\rho_t}{N} N_0(t) + k_{tr} [M] N_1(t) \quad (2.161)$$

Modu berean $N'_2(t, t')$ -rentzat ondoko hau lortzen da:

$$N'_2(t, t' = 0) = \frac{\rho_t}{N} N_1(t) + 2k_{tr} [M] N_2(t) \quad (2.162)$$

non $N_1(t)$ eta $N_2(t)$, t denbora batentzat, partikula-balantzearen ekuazioen bidez lortzen bait dira, eta ekuazio hauek 0-1-2 sistemarentzat ondokoak dira:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\frac{\rho_t}{N} N_0 + k_d N_1 + 2c N_2 \quad (2.163)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{\rho_t}{N} N_0 - \left(\frac{\rho_t}{N} + k_d\right) N_1 + \left(\frac{\rho_t}{N} + 2k_d\right) N_2 \quad (2.164)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\rho_t}{N} N_1 - \left(\frac{\rho_t}{N} - 2c + 2k_d\right) N_2 \quad (2.165)$$

2.6.1.2.- KATEA KATALOGATUA DUTEN PARTIKULEN HAZKUNTZ DENBOREN ETA PISU MOLEKULARREN BANAKETA

Suposa dezagun $S_i(t, t')$ adierazpena, i erradikal duten partikulen frakzioa dela, partikula hauek t denboran "jaio" den polimerozko katea dutela eta katea hori $t+t'$ denboratik aurrera ez dela gehiago hazten. Honela,

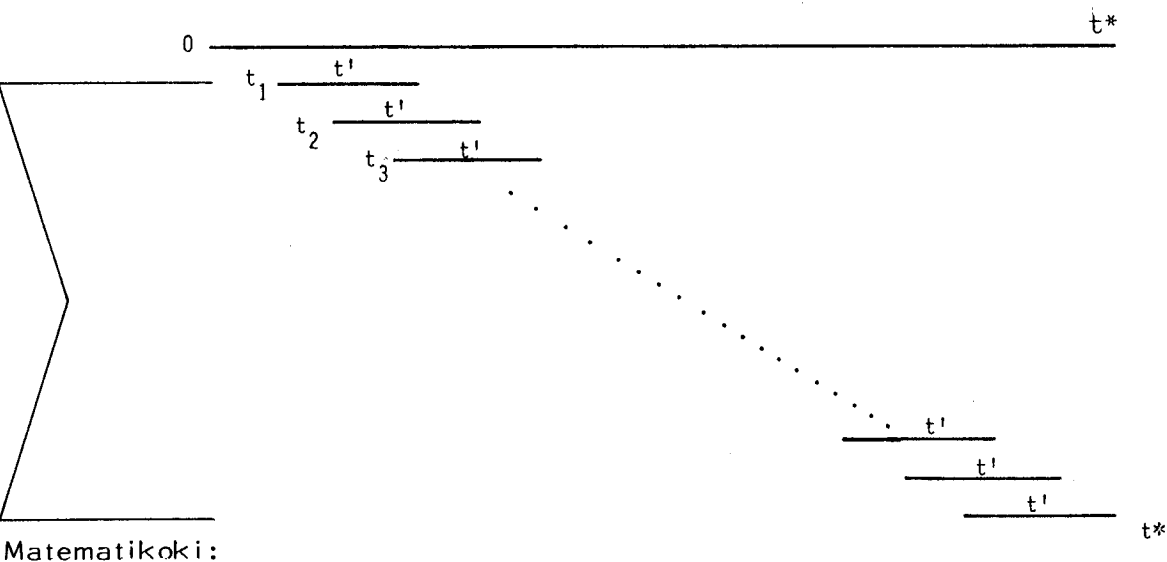
$$S_1(t, t') = (k_{tr} [M] + k_d) N'_1(t, t') \quad (2.166)$$

$$S_2(t, t') = (k_{tr} [M] + k_d + \rho_t/2N) N'_2(t, t') \quad (2.167)$$

Ohar bedi irakurlea $S_1(t, t')$ erradikal bat duten partikuletan hazten jarraitzen ez duten katen kopurua dela eta $S_i(t, t')$ polimerozko katen hazkuntz denboren banaketa da. $S_i(t, t')$ -rengan eragiten du

ten prozesuek ez dute zergatik N_i -rengan ere eraginik izan beharrik. Honela N_i -n transferentzi erreakzioa ematen bada zera gertatzen da: polimero-katea batek hazteari utziko diola beste bat haz dadin, baina partikula honetan dagoen erradikal-kopurua ez da aldatuko.

t , erreakzio-denbora totala kontsideratzen bada (zeinetan lagin bat hartzen bait da, adibidez) luzera jakin bateko katen frakzioa t' denboran hazi den katen frakzioarekiko proportzionala da. t' denboran hazi den katen frakzioa t denbora desberdinetan hazi diren katen kopuruaren batuketa izango da.

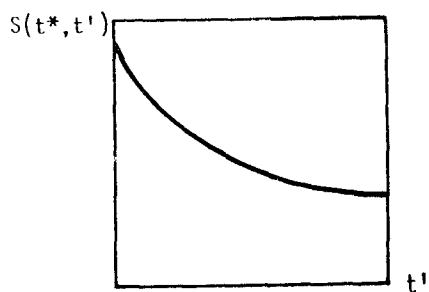


Matematikoki:

$$S(t^*, t') = \int_0^{t^* - t'} [S_1(t, t') + S_2(t, t')] dt \tag{2.168}$$

Integrala $(t^* - t')$ -raino hedatzen da, zeren eta denbora horren ondoren hazten hasten den edozein katea t^* denboran t' baino hazkuntz denbora txikiagoa izango bait du.

Integral hau hazkuntz denbora desberdinentzat errepikatuz, hazkuntz denboren banaketa lortzen da, 2.11 irudian agertzen dena.

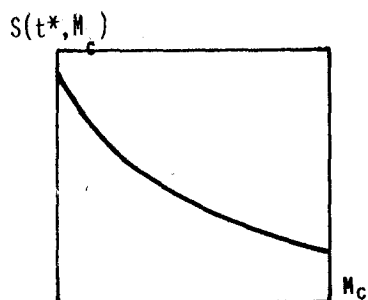


2.11 Irudia. t^* erreakzio-denboran hartutako lagin baten hazkuntz denboren banaketa.

Banaketa hau beren pisu molekularren funtzio diren katen kopuruaren banaketa bihur daiteke, II tartean ondorengo ekuazioa betetzen dela kontutan hartuz:

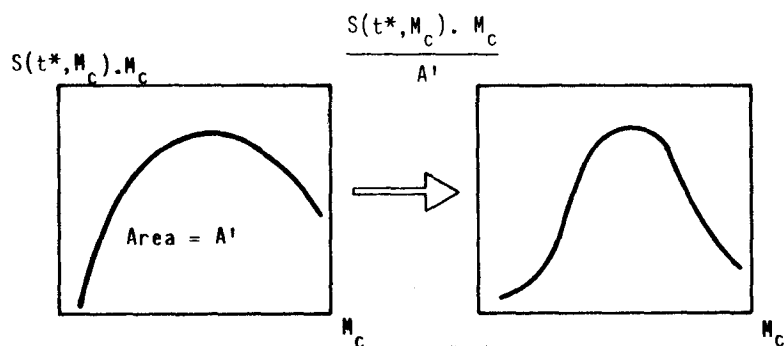
$$M_c = k_p [M] P_n t' \quad (2.169)$$

M_c , polimerozko katearen pisua eta P_n , unitatearen pisu molekularra izanik. 2.12 irudian, pisu molekular jakin bat duten kateen zenbakizko frakzioa zenbakian, $S(t^*, M_c)$ vs pisu molekularra, M_c agertzen da.



2.12 Irudia. Pisu molekular jakin bat duten polimerozko katen frakzioa.

Pisu molekularren banaketara pasatzeko frakzio bakoitzaren pisua, $S(t^*, M_c) \cdot M_c$ vs M_c irudikatzen da. Banaketa honen normalizazioak pisu molekularren banaketa ematen du (2.13 irudia).



2.13 Irudia. Pisu molekularren banaketa.

Pisu molekularren banaketa hau prozesu monomolekularren bi tartez lortu da, ezinezkoa gertatuz, konbinazio bidezko bukaera-erreakzioa ematen denean gertatzen den katearen luzapena kontuan hartzea. Bukaera desproporzioz gertatzen den kasuan ere ez dezakegu jakin zein den bigarren katearen luzera. Guzti honen arrazoiak katalogatu gabe dagoen polimerozko katearen luzera ezezaguna izatea da. Beraz 0-1-2 sistemarentzat N_2 partikulen bigarren katea katalogatu egin behar da.

2.6.1.3.- BI BIDER KATALOGATUTAKO PARTIKULAK

Biz $N_2''(t, t', t'')$ 0-1-2 sisteman polimerozko bi katea eta biak katalogatuak dituen partikula-frakzioa. Lehenengo katea t denboran "jaio zen" eta bigarrena $t+t'$ denboran. $t+t'+t''$ denboran biak oraindik hazten ari dira, beraz t_e denbora esperimentalak hauxe izango da.

$$t_e = t + t' + t'' \quad (2.170)$$

$N_2''(t, t', t'')$ -ren bilakaera ondorengoa da:

$$\begin{aligned} \frac{dN_2''(t, t', t'')}{dt''} = & - \frac{\rho_t}{N} N_2''(t, t', t'') - 2cN_2''(t, t', t'') - \\ & - [\text{Erradikal baten sarrera}] - [\text{Bukatze-erreakzioa}] - \\ & - 2k_{tr} [M] N_2''(t, t', t'') - 2k_d N_2''(t, t', t'') \quad (2.171) \\ & - \left[\text{Bi erradikaletatik baten transferentzia } N_2'' \text{ partikula desberdin bat ematen duelarik} \right] - \left[\text{Edozein erradikalen desortzioa} \right] \end{aligned}$$

Ekuazio hau integratzeko hasierako baldintzak ezagutu behar dira, $N_2''(t, t', t''=0)$. $t+t'$ denboran eratu diren partikulak hauek dira:

$$N_2''(t, t', t'' = 0) = \frac{\rho}{N} N_1'(t, t') + k_{tr} [M] N_2'(t, t') \quad (2.172)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Erradikal baten} \\ \text{sarrera } N_1' \text{ -en} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{Erradikal ez-kataloga-} \\ \text{tuaren transferentzia } N_2' \text{ -n} \end{array} \right]$$

$N_1'(t, t')$ eta $N_2'(t, t')$ gaiak (2.179) eta (2.160) ekuazio diferentzialetatik lortzen dira; baina ekuazio hauek (2.163-2.165) ekuazioen populazio-balantzeen emaitza behar dute, hasierako baldintzak de terminatzeko.

Argi dago konbinazio bidezko bukaeraz lortutako polimerozko kateak, bukaera desproporzioz gertatuko balitz lortuko liratekeen kateak baino handiagoak direla. Hau dela eta, bi bukaera-mota hauek aparte aztertu beharko dira.

2.6.1.3.1.- Konbinazio bidezko bukaera

Dematzagun bi bider katalogatutako partikulak, zeinetan lehenengo erradikala t denboran sartzen bait da eta bigarrena $t+t'$ denboran. $t+t'+t''$ denboran konbinazioz gertatutako bukaera-erreakzioa jasan dutela ere suposatuko dugu. Hauen banaketa ondorengo ekuazioaren bidez adieraziko dugu:

$$S_2''(t, t', t'') = 2c_c N_2''(t, t', t'') \quad (2.173)$$

non c_c , konbinazio bidezko bukaera-koefizientea bait da: $(c_c = k_{tc} / N_A v)$

Eratu den polimerozko katearen pisu molekularra hau izango da:

$$M_c = a(t' + 2t'') \quad (2.174)$$

non a proportzionaltasun-konstantea bait da $(a = k_p [M] P_n)$.

t' gaia t'' eta M_c gaien funtzio bezala adieraz daiteke, hurrengo espresioaren bidez:

$$t' = \frac{M_c}{a} - 2t'' \quad (2.175)$$

Pisu molekular hau t'' eta t' balio-bikote infinitoen bidez era daiteke. t'' hartzen bada aldagai bezala, M_c , $t'' = \frac{M_c}{2a}$ -tik (bi kateak denbora guztian batera hazten dira) $t''=0$ arteko t'' -ren balio desberdinen bidez lortu ahal izango da ($t''=0$ kasuak zera adierazten du, polimerozko katea etengabeki arituko dela hazten eta azkenean, etorri berria den erradikal batekin bukaera-erreakzioa jasango duela). Beraz, t denboran hazi diren eta M_c luzera bera duten katea guztien batura ondorengoa da:

$$\int_0^{\frac{M_c}{2a}} 2c_c N_2'' \left(t, \frac{M_c}{a} - 2t'', t'' \right) dt'' \quad (2.176)$$

Eta batuketa t -rainoko denbora guztientzat hedatzen bada, konbinazio bidezko bukaera izan duten eta M_c pisu molekularra duten kateen banaketa lortuko da:

$$S_{bc}(t^*, M_c) = \int_0^{t^* - \frac{M_c}{a} + t''} \left[\int_0^{M_c/2a} 2c_c N_2'' \left(t, \frac{M_c}{a} - 2t'', t'' \right) dt'' \right] dt \quad (2.177)$$

2.6.1.3.2.- Desproporzio bidezko bukaera

Katea luzeak eta katea motzak bereiztu behar dira. Katea luzeak horrela haziko dira:

$$M_1 = a(t' + t'') \quad ; \quad (2.178)$$

beraz,

$$t' = \frac{M_1}{a} - t'' \quad (2.179)$$

Eta katea motzak beste era honetan:

$$M_s = at'' \quad (2.180)$$

Beraz, aukera zabala da eta muga kasuak ondokoak lirateke:

a) Biak berdin haztea ($t''=M/a$)

b) Motza hastarazlearen zati bat besterik ez izatea ($t=0$).

Beraz M_1 luzera duten katea guztien batuketa hau izango da:

$$\int_0^{M_1/a} 2 c_d N''_2 \left(t, \frac{M_1}{a} - t'', t'' \right) dt'' \quad (2.181)$$

non c_d desproporzio bidezko bukaera-koefizientea bait da.

t^* denbora arte denbora guztien batuketa ondorengoa da:

$$S_{bd_1}(t^*, M_1) = \int_0^{t^*-M_1/a} \left[\int_0^{M_1/a} 2 c_d N''_2 \left(t, \frac{M_1}{a} - t'', t'' \right) dt'' \right] dt \quad (2.182)$$

t' denbora bakoitzean eratzen diren $M_s = at''$ luzerako katea motzak hauek dira:

$$2 c_d N''_2(t, t', t'') \quad (2.183)$$

Beraz, emandako t denbora batentzat t' denbora guztietarako batuketa egiten bada zera lortzen da:

$$\int_0^{t^*-t-t''} 2 c_d N''_2 \left(t, t', \frac{M_s}{a} \right) dt' \quad (2.184)$$

Hau t bakoitzarentzat gertatzen da, eta denbora guztientzat egiten badugu:

$$S_{bd_s}(t^*, M_s) = \int_0^{t^*-t''} \left[\int_0^{t^*-t-t''} 2 c_d N''_2 \left(t, t', \frac{M_s}{a} \right) dt' \right] dt \quad (2.185)$$

Desproporzioari dagokion banaketa, katea luzeen (S_{bd_1}) eta katea motzen (S_{bd_s}) banaketen batuketa izango da.

$$S_{bd} = S_{bd_1} + S_{bd_s} \quad (2.186)$$

Banaketa osoa, prozesu monomolekularren (S) eta konbinazio bidezko (S_{bc}) eta desproporzio bidezko (S_{bd}) prozesu bimolekularren batura izango da.

$$S_{TOT} = S + S_{bc} + S_{bd} \quad (2.187)$$

Banaketa honen zenbakizko eta pisuzko batezbesteko pisu molekularrak hauexek dira:

$$\bar{M}_n = \frac{\int_0^\infty M_c S_{TOT} (t^*, M_c) d M_c}{\int_0^\infty S_{TOT} (t^*, M_c) d M_c} \quad (2.189)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\int_0^\infty M_c^2 S_{TOT} (t^*, M_c) d M_c}{\int_0^\infty M_c S_{TOT} (t^*, M_c) d M_c} \quad (2.189)$$

2.6.1.4.- PISU MOLEKULARREN BANAKETA III TARTEAN

Hirugarren tartean zehar partikuletako monomero-kontzentrazioa jarraiki jaisten da, eta katearen pisu molekularren (M_c) eta hazten ari den denboraren arteko proportzionaltasuna ez da konstante mantentzen. Konbertsio bakoitzerako, pisu molekularren banaketaren aldiuneko balioa eta zenbakizko eta pisuzko batezbesteko pisu molekularren aldiuneko balioak aurreko ataletan azaldu den bezala kalkulatzen dira. Balio metatuak, hau da, erreakzioa bukatu ondoren hartutako lagin bati dagozkionak hurrengo espresioen bidez adierazten dira:

$$S_{metatua} = \frac{1}{X_M} \int_0^{X_M} S_{TOT} dX \quad (2.190)$$

$$\bar{M}_n^{\text{metatua}} = \frac{X_M}{\int_0^{X_M} \frac{dX}{\bar{M}_n}} \quad (2.191)$$

$$\bar{M}_w^{\text{metatua}} = \frac{1}{X_M} \int_0^{X_M} \bar{M}_w dX_M \quad (2.192)$$

S_{TOT} , $\bar{M}_n$ eta $\bar{M}_w$ aldiuneko balioak izanik.

2.6.2.- KOPOLIMERIZAZIOA

Homopolimerizazioarekin duen diferentziazio garrantzitsua katearen pisuaren eta hazkuntz denboraren arteko erlazioan datza. (1-22) ekuaziotik abiatuz 0-1-2 sistemako kopolimerizazioaren kasura, M_c eta t' -ren arteko erlazioa ondokoa dela ikusten da:

$$M_c = \left[P_A (k_{p_{AA}} [A] P_{m_A} + k_{p_{AB}} [B] P_{m_B}) + P_B (k_{p_{BA}} [A] P_{m_A} + k_{p_{BB}} [B] P_{m_B}) \right] t' \quad (2.193)$$

non P_A eta P_B probabilitateak (1-23) eta (1-24) ekuazioen bidez definiturik bait datoz.

Beraz, kopolimerizazioan zehar lortu diren pisu molekularrak kalkulatzeko, homopolimerizazioan erabili diren ekuazio berdinak erabil daitezke, kopolimerizazioari dagokion katearen hazkuntz abiadura kontutan izanik.

2.6.3.- PISU MOLEKULARREN BANAKETA 0-1 SISTEMAN

0-1 sistemarentzat balantzeen ekuazioak asko sinplifikatzen dira eta posible da, bai pisu molekularren banaketen, bai zenbakizko eta pisuzko pisu molekularren aldiuneko balioak kalkulatzeko espresio analitiko errazak lortzea.

Egoera geldikorra kontsideratzen bada eta erradikalen desortzio-abiadura arbuia garria bada, partikulen populazio-balantzea honela geldituko da:

$$N_0 = N_1 = N/2 \quad (2.194)$$

$N_1(t, t')$ -ren garapena ondorengo espresioaren bidez adierazten da:

$$\frac{dN_1(t, t')}{dt} = - \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M] + k_d \right) N_1(t, t') \quad (2.195)$$

Ekuazio honen hasierako baldintza, t denboran eratu diren N_1 partikulen kopurua da, honetatik aurrera N_1 partikulak bereizten hasten direlarik:

$$N_1'(t, t' = 0) = \frac{\rho_t}{N} \cdot N_0 + k_{tr} [M] N_1 = \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M] \right) N_1 \quad (2.196)$$

(2.171) ekuazioa integratuz, $[M] = k_t$ betetzen den kasurako, zera lortzen da:

$$\ln \frac{N_1'(t, t')}{\frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M]} = -k' t' \quad (2.197)$$

$$k' = \frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M] + k_d \quad \text{izanik}$$

t denboran jaio diren kateetik t' hazkuntz denbora duten katen frakzioa hau da:

$$S_1(t, t') = (k_{tr} [M] + \frac{\rho_t}{N} + k_d) N_1'(t, t') \quad (2.198)$$

(2.197) ekuazioa (2.198) ekuazioan ordezkatuz, hauxe lortzen da:

$$S_1(t, t') = k' \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M] \right) \exp[-k' t'] \quad (2.199)$$

t^* aldiunean jasotako lagin batean, t' denboran zehar hazi direnen katen frakzioa zera izango da:

$$S(t^*, t') = \int_0^{t^*-t'} S_1(t, t') dt \approx \int_0^{t^*} S_1(t, t') dt \quad (2.200)$$

II tartean $S_1(t, t')$ konstante da, beraz:

$$S(t^*, t') = S_1(t, t') \cdot t^* = k' \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M] \right) t^* \exp[-k' t'] \quad (2.201)$$

(2.201) ekuazioa, 0-1 sistemako emultsio-polimerizazioaren II tartearen hazkuntz denboren banaketa da. Pisu molekularren banaketa, lehenago esan den bezala, hau izango da:

$$S(t^*, M_c) = k' \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M] \right) t^* \exp \left[- \frac{k' M_c}{k_p [M] P_M} \right] \quad (2.202)$$

Zenbakizko eta pisuzko pisu molekularrak ondokoak dira:

$$\bar{M}_w = \frac{\int_0^\infty M_c^2 S(t^*, M_c) dM_c}{\int_0^\infty M_c S(t^*, M_c) dM_c} \quad (2.203)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\int_0^\infty M_c S(t^*, M_c) dM_c}{\int_0^\infty S(t^*, M_c) dM_c} \quad (2.204)$$

Integral hauek III eranskinean askatzen dira. Lortzen diren aldiuneko pisu molekularrak hauek dira:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{k_2} \quad (2.205)$$

$$\bar{M}_w = \frac{2}{k_2} \quad (2.206)$$

$$k_2 = \frac{\left[\frac{\rho_t}{N} + k_{tr} [M] + k_d \right]}{k_p [M] P_M} \quad (2.207)$$

Aldiuneko balioak kalkulatu ondoren, (2.190)-(2.192) ekuazioen bidez balio metatuak determinatzen dira.

2.7.- KOPOLIMEROEN SEKUENTZIA BANAKETA

Nahiz eta masaz eta soluzioz erdietsitako kopolimeroen sekuentzia banaketaren determinazioa, bai esperimetalki eta bai teorikoki literaturan oso zabalki tratatua izan [24,52], ez da gauza bera gertatu emulsioz lortutako kopolimeroekin. *Ballard* eta lag-ak [53,54] izan dira orain dela gutxi kopolimeroaren konposizio orokorra eta sekuentzia banaketa denborarekin nola aldatzen diren aurreateko eredu bat proposatu dutenak. Eta oraintsu [55] *Markoven* prozesuetan oinarritutako beste eredu bat aurkeztu da, propietateak era errazago batean determinatzen dituen.

2.7.1.- BALLARD ETA LAG-EN EREDUA [53,54]

Izan bedi $N_{iAjB}(t)$, $i+j$ polimerozko katea aktibatuta duten partikulen frakzioa, non i erradikal A molekuletan bait daude eta j erradikal B molekuletan.

Partikula hau populazio-balantzea horrela gelditzen da:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{iAjB}}{dt}(t) = & - \left[\frac{\rho_{tA}}{N} + \frac{\rho_{tB}}{N} + i k_{dA} + j k_{dB} + i(i-1)c_{AA} + 2ijc_{AB} + j(j-1)c_{BB} + \right. \\ & \left. + j\gamma_{AB} + j\gamma_{BA} \right] \cdot N_{iAjB} + \frac{\rho_{tA}}{N} N_{(i-1)AjB} + \frac{\rho_{tB}}{N} N_{iA(j-1)B} + \\ & + (i+1)k_{dA} N_{(i+1)AjB} + (j+1)k_{dB} N_{iA(j+1)B} + (i+2)(i+1)c_{AA} N_{(i+2)AjB} + \\ & + 2(i+1)(j+1)c_{AB} N_{(i+1)A(j+1)B} + (j+2)(j+1)c_{BB} N_{iA(j+2)B} + \\ & + (i+1)\gamma_{AB} N_{(i+1)A(j-1)B} + (j+1)\gamma_{BA} N_{(i-1)A(j+1)B} \end{aligned} \quad (2.208)$$

non $\gamma_{AB} = (k_{p_{AB}} + k_{tr_{AB}}) [B]$ bait da. Antzeko definizioa ematen da γ_{BA} -ren tzat. c_{AA}, c_{AB}, c_{BA} eta c_{BB} bukatze-koefizienteak dira, eta honela definitzen dira: $c_{AA} = k_{t_{AA}} / N_A \cdot v$, $c_{BB} = k_{t_{BB}} / N_A \cdot v$, ...

ρ_{t_A} eta ρ_{t_B} , erradikalen sartze abiadurak A eta B bukaerak dituzten partikuletan hurrenez hurren k_{d_A} eta k_{d_B} , A eta B erradikalen desortzio-abiadurak dira.

0-1 sistemarentzat, populazio-balantzeak honela gelditzen dira:

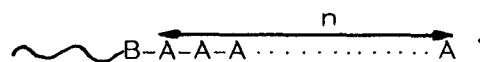
$$\frac{dN_{0A0B}}{dt} = - \frac{\rho_t}{N} N_{0A0B} + \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{d_A} \right) N_{1A0B} + \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{d_B} \right) N_{0A1B} \quad (2.209)$$

$$\frac{dN_{1A0B}}{dt} = \frac{\rho_{t_A}}{N} N_{0A0B} - \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{d_A} + \gamma_{AB} \right) N_{1A0B} + \gamma_{BA} N_{0A1B} \quad (2.210)$$

$$\frac{dN_{0A1B}}{dt} = \frac{\rho_{t_B}}{N} N_{0A0B} + \gamma_{AB} N_{1A0B} - \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{d_B} + \gamma_{BA} \right) N_{0A1B} \quad (2.211)$$

non $\rho_t = \rho_{t_A} + \rho_{t_B}$ bait da.

$D_{n,A}(t)$ honela definitzen da: t denboran zehar hazten ari diren eta bata bestearen aldamenean dauden A-zko n molekulen katen frakzioa.



Katen frakzioek ondorengo baldintza beteko dute:

$$\sum_n D_{n,A} = N_{1A0B} \quad (2.212)$$

B-rentzat baldintza bera betetzen da,

$$\sum_n D_{n,B} = N_{0A1B} \quad (2.213)$$

$D_{1,A}(t)$ -ren balantzea honela gelditzen da:

$$\frac{dD_{1,A}}{dt} = Z_{1A} - \epsilon_{1A} D_{1,A} \quad (2.214)$$

non:

$$Z_{1A} = \frac{\rho_{t_A}}{N} N_{0A0B} + \gamma_{BA} N_{0A1B} + k_{tr_{AA}} [A] N_{1A0B} \quad \text{eta} \quad (2.215)$$

$$\epsilon_{1A} = \frac{\rho_t}{N} + k_{dA} + \gamma_{AA} + \gamma_{AB} \quad \text{bait dira} \quad (2.216)$$

$D_{n,A}(t)$ -rentzat balantzea eginik, hauxe lortzen da:

$$\frac{d D_{n,A}}{dt} = k_{p_{A,A}} [A] D_{n-1,A} - \epsilon_{1A} D_{n,A} \quad n \geq 2 \quad (2.217)$$

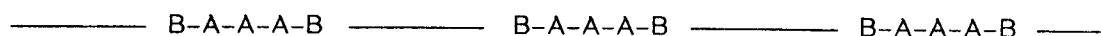
B-ren balantzeak ondokoak dira:

$$\frac{d D_{1,B}}{dt} = Z_{1B} - \epsilon_{1B} D_{1,B} \quad (2.218)$$

$$\frac{d D_{n,B}}{dt} = k_{p_{BB}} [B] D_{(n-1)B} - \epsilon_{1B} D_{n,B} \quad n \geq 2 \quad (2.219)$$

A ala B-zko partikulen segidez osatutako kateen behin betiko banaketa katea ez-hazkorrez osatuta dago. Banaketa hori $G_{n,A}(t)$, honela definitzen da: t denboran hazten ari ez diren A-zko n molekuletako katen kopuru osoa partikula bakoitzeko. Polimerozko katea batean $G_{n,A}$ desberdinak egon daitezkeela hartu behar da kontutan.

Adibidez, $G_{3,A}$ kasuan:



Katea bat $G_{n,A}$ -ren parte izatea arrazoi diferenteengatik gerta daiteke, $D_{n,A}$ katea batek B-rekin erreakzionatzen duelako edota desortzioz edo transferentziaz erradikala galtzen duelako edota partikulan sartzen den erradikal batekin erreakzionatzen duelako. Prozesu hauek kontutan izanik, $G_{n,A}$, eta $G_{n,B}$ -ren aldaketak ondokoak dira:

$$\frac{d G_{n,A}}{dt} = N \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{dA} + \gamma_{AB} + k_{tr_{AA}} [A] \right) D_{nA} \quad (2.220)$$

$$\frac{d G_{n,B}}{dt} = N \left(\frac{\rho_t}{N} + k_{dB} + \gamma_{BA} + k_{tr_{BB}} [B] \right) D_{nB} \quad (2.221)$$

(2.209)-(2.221) ekuazioak materi balantzeekin batera integratuz kopolimeroaren sekuentzi banaketa lortzen da, $\frac{G_{n,A}}{\sum_n G_{n,A}}$ eta $\frac{G_{n,B}}{\sum_n G_{n,B}}$ hain zuzen. Integratu behar diren ekuazio diferentzialen garri murriz daiteke $N_{iA,jB}$, $D_{n,A}$ eta $D_{n,B}$ -ren egoera pseudogeldikorra kontsideratuz.

$$\frac{dN_{0A0B}}{dt} = \frac{dN_{1A0B}}{dt} = \frac{dN_{0A1B}}{dt} = 0 \quad (2.222)$$

$$\frac{dD_{n,A}}{dt} = \frac{dD_{n,B}}{dt} = 0 \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.223)$$

Sinplifikazio honekin, N_{AB} , $D_{n,A}$ eta $D_{n,B}$, ekuazio algebrakoen bidez kalkula daitezke.

Dena dela, bistakoa da kalkulu-arazoa korapilatzen joango dela erradikal-kopuru hazkorra partikulako duten sistemak kontsideratzerakoan.

Batez ere bi fenomeno dira eredia konplexuagotu egiten dutenak: i) kopolimeroaren sekuentzi banaketa aurreateko kopolimero-kateen bizitzaren hasieran eta bukaeran gertatzen den guztia hartzen du kontutan ereduak. ii) Hazten ari diren sekuentzien populazio-balantzeak geroz eta korapilatsuagoak dira partikulako erradikal-kopurua haziz doan heinean.

Dena dela, katea luzeko polimeroen kasuan, sekuentzia gehienak katearen barruan daude eta hauen eraketan ez dute polimero-katearen "jaiotzarekin" edo "hilketarekin" erlazionaturik dauden transferentzi edo bukaera-erreakzioek eragiten. Kasu honetan, monomeroaren sekuentzi banaketa propagazio-erreakzioaren bidez kontrolatu behar da. Partikulako erradikal-kopuruak eta transferentzi eta bukaera-erreakzioek ez dute polimeroaren mikroegiturarengan inolako eraginik.

Berriki frogatua izan da [55] sekuentzi banaketa independente dela partikula bakoitzeko erradikal-kopuruarekiko.

Kopolimeroaren mikroegitura ez badute ez partikulako erradikal-kopuruak, ezta ere transferentzi edo bukaera-erreakzioak ere eragiten, sekuentzi banaketa, *Markoven* prozesu estatistikoak erabiliz sor daiteke.

Beraz **A**-ren sekuentzi banaketa honela adieraziko da:

$$\begin{matrix} & n-1 \\ p & p \\ AA & AB \end{matrix} \quad (2.225)$$

Era berean, **B**-rena:

$$\begin{matrix} & n-1 \\ p & p \\ BB & BA \end{matrix} \quad (2.226)$$

Probabilitateak propagazio-konstanteen eta partikuletako monomero-kontzentrazioen funtzio dira. Beraz, II tartean zehar sekuentzi banaketa konstante izango da. III tartean aldiz, sekuentzi banaketa katalisatzailearen partikulan dagoen monomeroaren kontzentrazioarekin aldatuz doa. $X_{A1} - X_{A2}$ konbertsio-tarte batean lortu den banaketa orokorra ondorengo izango da.

$$\left[\begin{matrix} \text{Banaketa} \\ \text{orokorra} \end{matrix} \right] = \frac{1}{X_{A2} - X_{A1}} \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \left(p_{AA}^{n-1} p_{AB} \right)_{\text{aldiuneko}} dX \quad (2.227)$$

(2.225) eta (2.227) ekuazio-bikoteen bidez sekuentzi banaketa oso errazki kalkula daiteke eta *Ballard* eta lag-en metodo [55] korapilotsua erabiliz lortutako zehaztasun berdinarekin gainera.

NOMENKLATURA

A	Mizelaren kontzentrazio kritikotik gora dagoen emultsionatzaileak gainestaltzeko azalera ($\text{cm}^2/\text{cm}^3 \text{ ur}$).
[A]	A monomeroaren kontzentrazioa partikulan (mol/cm^3).
a'	Erradikalen banatze-koefizientea polimerozko partikulen eta uraren artean (adimentsionala).
A_p	Polimerozko partikulen azalera ($\text{cm}^2/\text{cm}^3 \text{ ur}$).
a_s	Emultsionatzaile mol baten azalera (cm^2/mol)
[B]	B monomeroaren kontzentrazioa partikulan (mol/cm^3)
c	Bukaera-koefizientea ($c = k_t / N_A \cdot v$) (s^{-1})
c_c	Konbinazio bidezko bukaera-koefizientea ($c_c = k_{tc} / N_A \cdot v$) (s^{-1})
c_d	Desproporzio bidezko bukaera-koefizientea ($c_d = k_{td} / N_A \cdot v$) (s^{-1})
C_I	Hastarazlearen urarekiko pisu-portzentaia
C_s	Emultsionatzailearen urarekiko pisu-portzentaia
C_T	Emultsionatzailearen kontzentrazio totala
D_{AB}	A-ren barreiapen-koefizientea B-n (cm^2/s)
$D_{n,A}$	t denboran zehar hazten ari diren ondoz ondoko A-zko n molekulu ^u len katen frakzioa
d_p	Partikularen diametroa (cm)
D_w	Oligomeroaren batezbesteko barreiapen-koefizientea uretan (cm/s)
F_A, F_B	A edo B-ren frakzioa kopolimeroan (adimentsionala)
f_A, f_B	A edo B-ren frakzioa erreakzio-nahastean (adimentsionala)
F_{Ij}, F_{Mj}	Hastarazletik datozen eta j katen luzera duten oligomeroen edota desorbitutako erradikal monomerikoen absortzioen efikazi faktoreak mizeletan
$G_{n,A}(t)$	t denboran hazten ari ez diren ondoz ondoko A-zko n molekula ^u tako katen kopuru osoa partikula bakoitzeko
[I]	Hastarazlearen kontzentrazioa fase akuosoan ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ ur}$)
j_{krt}	Polimerizazio-maila kritikoa
K	Boltzman-en konstantea ($K = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/molekula K}$)
K_{11}	Koagulazio-konstantea (s^{-1})

$k_{aI,jm}$, $k_{aI,jo}$, $k_{aI,jl}$, $k_{aI,jd}$ j katen luzera duten eta hastarazletik datozen oligomeroen adsortzio-konstantea mizeletan, zero erradikal duten partikuletan, erradikal bakarra duten partikuletan eta tantetan

$k_{aM,jm}$, $k_{aM,jo}$, $k_{aM,jl}$, $k_{aM,jd}$ j katen luzera duten eta desorbitutako erradikal monomerikoetatik datozen oligomeroen adsortzio-konstantea mizeletan, zero erradikal duten partikuletan, erradikal bakarra duten partikuletan eta tantetan

k_d Erradikalen desortzio-konstantea (s^{-1})

k'_d Hastarazlearen deskonposaketa-konstantea (s^{-1})

k_p Propagazio-konstantea ($cm^3/mol\ s$)

k_{pAA} , k_{pBA} , k_{pBB} Propagazio-konstanteak ($cm^3/mol\ s$)

k_{pi} Hastarazletik datozen erradikalen eta uretan disolbaturiko monomeroen arteko erreakzioaren propagazio-konstantea ($cm^3/mol\ s$)

k_{pM} Desorbitutako erradikal monomerikoen eta uretan disolbaturiko monomeroen arteko erreakzioaren propagazio-konstantea ($cm^3/mol\ s$)

k_{tc} Konbinazio bidezko bukaera-koefizientea ($cm^3/mol\ s$)

k_{tr} Monomerorako transferentziaren konstantea ($cm^3/mol\ s$)

k_{tw} Fase akuosoan gertatzen den oligomero eta erradikalen arteko bukaera-erreakzioaren konstantea ($cm^3/mol\ s$)

k_{twi} Hastarazletik datozen erradikalen eta uretan disolbaturiko beste erradikalen arteko bukaera-erreakzioaren konstantea ($cm^3/mol\ s$)

k_{twM} Desorbitutako erradikal monomerikoen eta uretan disolbaturiko beste erradikalen arteko bukaera-erreakzioaren konstantea ($cm^3/mol\ s$)

L Oligomeroen ibilbidea nukleazioaren aurretik (cm)

M Monomerozko mol-kopuru totala cm^3 ur bakoitzeko ($mol/cm^3\ ur$)

M_0 Erreaktorean hasieran dagoen monomerozko mol-kopuru totala cm^3 ur bakoitzeko ($mol/cm^3\ ur$)

$[M]$ Monomeroaren kontzentrazioa partikulan (mol/cm^3)

$[M]_s$ Monomeroak bere polimeroan duen oreka-disolbagarritasuna

$[M]_w$ Monomeroaren kontzentrazioa fase akuosoan (mol/cm^3)

MKK	Mizelaren kontzentrazio kritikoa (mol/cm^3 ur)
N	Partikula-kopurua cm^3 ur bakoitzeko (cm^{-3})
N_A	Avogadro-ren zenbakia (mol^{-1})
N'_A, N'_B	A edo B polimerozko katean sartzen diren aldi-kopurua
N_A''	Materi fluxu totala ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$)
N_d	Monomerozko tanta-kopurua cm^3 ur bakoitzeko (cm^{-3})
N_i	i erradikal duten partikulen kopurua cm^3 ur bakoitzeko (cm^{-3})
$\dot{n}_i$	Erradikalen absortzio-abiadura i erradikal duen partikula batean (s^{-1})
$N'_i(t, t')$	i erradikal duten partikulen frakzioa zeinetan bat t denboran hazten hasirik, t+t' denboran hazten jarraitzen duen
$N'_i(t, t', t'')$	i erradikal duten partikulen frakzioa zeinetan t eta t+t' denboretan jaiotako bi polimero-kateak t+t'+t'' denboran oraindik hazten jarraitzen duten
N_m	Mizela-kopurua cm^3 ur bakoitzeko (cm^{-3})
$\dot{n}_m$	Erradikalen absortzio-abiadura mizela batean (s^{-1})
$n(\sigma, t)$	t denboran dauden σ tamainuko partikulen-frakzioa (tamainu $^{-1}$)
$n_i(\sigma, t)$	t denboran dauden σ tamainuko eta i erradikal duten partikulen frakzioa (tamainu $^{-1}$)
P_A, P_B	Katearen hazkuntzan zehar erradikala A edo B-ren gainean aurkitzeko denborarekiko batezbesteko probabilitatea (adimentsionala)
P_{AA}, P_{BB}	A ala B erradikalek katean sartzeko duten probabilitatea (adimentsionala)
P_i	Fase akuosoan dagoen erradikal batek i erradikal duen partikula batean sartzeko duen probabilitatea
P_{ji}	Erradikala j-n badago, ji erreakzioa sortzeko probabilitatea
P_M	Unitate monomerikoaren pisu molekularra
P_m	Fase akuosoan dagoen erradikal batek mizela batean sartzeko duen probabilitatea
q	Batezbesteko erradikal-kopurua
r	Partikula baten erradioa (cm)

$[R]$	Erradikalen kontzentrazioa partikulan (mol/cm^3)
R_i	Hastarazletik datozen erradikalen kontzentrazioa fase akuosoan (mol/cm^3)
R_{ij}	j katen luzera duten eta hastarazlearen erradikalen bidez sortutako oligomeroen kontzentrazioa fase akuosoan (mol/cm^3)
R_M	Desorbitutako erradikal monomerikoen kontzentrazioa fase akuosoan (mol/cm^3)
r_m	Mizelaren erradioa (cm)
R_{Mj}	j katen luzera duten eta desorbitutako erradikal monomerikoen bidez sortutako oligomeroen kontzentrazioa fase akuosoan (mol/cm^3)
R_W	Erradikalen kontzentrazio totala fase akuosoan (mol/cm^3)
S	Mizelen kontzentrazio kritikoari dagokionetik gora dagoen emulSIONATZAILEAREN kontzentrazioa (mol/cm^3 ur)
$S(t^*, t')$	t^* erreakzio-denboran jasotako lagin batean, t' hazkuntza-denbora batean zehar prozesu unimolekularrez eratutako katen frakzioa
S_{bd}	Desproporzioz eratutako katen banaketa totala
$S_{bc}(t^*, M_c)$	t^* erreakzio-denboran jasotako laginean konbinazio-erreakzioz eratutako katen frakzioa
$S_{bd1}(t^*, M_c)$, $S_{bd5}(t^*, M_c)$	t^* erreakzio-denboran jasotako laginean desproporzio-erreakzioz eratutako katea luze eta motzen frakzioak
$S_i(t, t')$	i erradikal duten partikulen-frakzioa, zeinetan t denboran hazten hasi zen katea, aktiboa izanik, $t+t'$ denboran hazteari utzi bait dio
S_{TOT}	t^* erreakzio-denboran jasotako lagineko katen banaketa globala
t	Denbora (s)
v	Partikula baten bolumena (cm^3)
V_m	Monomeroaren bolumen molarra (cm^3/mol)
V_{mi}	i monomeroaren bolumen molarra (cm^3/mol)
v_m	Mizelaren bolumena (cm^3)
V_p	Ur cm^3 bateko polimerozko partikula guztien bolumena (cm^3 partikula/ cm^3 ur)

v_{III}	Partikularen bolumena III tartearen hasieran (cm^3)
W_A, W_B	A eta B-ren pisu-frakzioa (adimentsionala)
$W_{m/p}$	Monomeroaren eta polimeroaren pisuen arteko erlazioa partikulan (adimentsionala)
x_A, x_B	A eta B monomeroen pisu-frakzioak ((2.34) ekuazioa)
X_M	Monomeroaren konbertsioa
$X_{M_{III}}$	Monomeroaren konbertsioa III tartearen hasieran
ρ_A	Erradikalen sortze-abiadura totala ingurune akuosoan (s^{-1})
ρ_i	Erradikalen eratze-abiadura (erradikal-kopurura/ cm^3 ur s)
ρ_m	Monomeroaren dentsitatea (g/cm^3)
ρ_{mi}	i monomeroaren dentsitatea (g/cm^3)
ρ_p	Polimeroaren dentsitatea (g/cm^3)
ρ_{pi}	i homopolimeroaren dentsitatea (g/cm^3)
ρ_t	Erradikalen absortzio-abiadura partikuletan (s^{-1})
μ	Partikulen hazkuntz abiadura (cm^3/s)
Ω	Partikula batean polimero bihurtu diren monomerozko mol-kopurua (mol)
ϕ_m	Monomeroaren bolumen-frakzioa partikulan (adimentsionala)
ϕ_p	Polimeroaren bolumen-frakzioa partikulan (adimentsionala)
η	Ingurune jarraiaaren biskositatea ($\text{g}/\text{cm s}$)
$\beta_{ij} \quad \beta_{Mj}$	Hastarazletik edota desorbitutako erradikaletatik datorren j-merobaten propagazio-probabilitatea (adimentsionala)
σ	Tamainua (bolumena, gainazala, diametroa)
σ_m	Mizela baten tamainua
σ_0	Tamainu kritikoa duen oligomero baten hauspeaketaz eratutako partikularen tamainua
$\mu_0^n(t)$	$n_i(\sigma, t)$ banaketaren n mailako momentua
γ_{ij}	Erradikala i espezieetik j espeziera zein abiaduraz transferitzen den deskribatzen duen koefiziente zinetikoa
	$\gamma_{ij} = [k_{p_{ij}} + k_{tr_{ij}}][j] \quad (\text{cm}^3/\text{mol s})$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kumar, A., Gupta, S.K., "Fundamentals of Polymer Science and Engineering", Tata Mc Graw-Hill Publ. Co. Ltd, New Delhi, 1978.
- 2.- Gardon, J.L., Journal Polym. Sci. Part A-1, 6, 623 (1968).
- 3.- Schork, F.G., "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", 15th Annual Short Course, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 1984.
- 4.- Gilbert, R.G., "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", 15th Annual Short Course, Lecture 18, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 1984.
- 5.- Feeney, P.J., Napper, D.H., Gilbert, R.G., Macromolecules, in press.
- 6.- Smith, W.V., Ewart, R.H., J. Chem. Phys., 16, 592(1948).
- 7.- Roe, C.P., Ind. Eng. Chem., 60, 20(1968).
- 8.- Hansen, F.K., Ugelstad, J., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 16, 1953(1978).
- 9.- Hansen, F.K., Ugelstad, J., "Emulsion Polymerization", I. Piirma Editor, Academic Press, 1982.
- 10.- Harkins, W., J. Am. Chem. Soc., 69, 1428(1947).
- 11.- Gardon, J.L., J. Polym. Sci. Part A-1, 6, 643 (1968).
- 12.- Gardon, J.L., J. Polym. Sci. Part A-1, 6, 665(1968).
- 13.- Gardon, J.L., J. Polym. Sci. Part A-1, 6, 687(1968).
- 14.- Gardon, J.L., J. Polym. Sci. Part A-1, 6, 2853(1968).
- 15.- Gardon, J.L., J. Polym. Sci. Part A-1, 6, 2859(1968).
- 16.- Gardon, J.L., J. Polym. Sci. Part A-1, 9, 2763 (1971).
- 17.- Hansen, F.K., Ugelstad, J., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 3047(1979).
- 18.- Hansen, F.K., Ugelstad, J., Makromol. Chem., 180, 3069(1979).
- 19.- Harada, M., Nomura, M., Kojima, H., Eguchi, W., Nagata, S., J. Appl. Polym. Sci., 16, 811(1972).
- 20.- Nomura, M., Harada, M., Eguchi, W., Nagata, S., Am. Chem. Soc., Symp. ser., 24, 102(1976).

- 21.- Kolthoff, I.M., Miller, I.K., J. Am. Chem. Soc., 73, 3055(1951).
- 22.- Kolthoff, I.M., Miller, I.K., J. Am. Chem. Soc., 73, 5188(1951).
- 23.- Gerrens, H., Polymer Handbook, J. Brandrup eta E.M. Immergut Eds. Interscience, N.Y., 1966.
- 24.- Koenig, J.L., "Chemical Microstructure of Polymer Chains", J. Wiley, N.Y., 1980.
- 25.- Gardon, J.L., Rubber Chem. Technol, 43, 74 (1970).
- 26.- Rudin, A., Samanta, M.C., van der Hoff, B.M.E., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 493(1979).
- 27.- Goldwasser, J.M., Rudin, A., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 20, 1993(1982).
- 28.- Scheid, F., "Análisis Numérico", Mc Graw Hill, 1972.
- 29.- Fitch, R.M., "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", Basset, D.R. eta Hamielec, A.E Eds., ACS. Symposium Series 165 (1981).
- 30.- Fitch, R.M., Tsai, C.M., "Polymer Colloids", R.M. Fitch ed., p.73 (1971).
- 31.- Fitch, R.M., Br. Polym. J., 5, 467(1973).
- 32.- Fitch, R.M., Shih, L.B., Prog. Colloid. Poym. Sci., 56, 1(1975).
- 33.- Fitch, R.M., Prenosle, M.B., Sprick, K.J., J. Polym. Sci. Part C, 27, 95(1969).
- 34.- Stockmayer, W.H., J. Polym. Sci., 24, 313(1957).
- 35.- O'Toole, J.T., J. Polym. Sci., 9, 1291(1965).
- 36.- Ugelstad, J., Mork, P.C., Aasen, J.O., J. Polym. Sci. Part A-1, 5, 2281(1967).
- 37.- Ballard, M.J., Gilbert, R.G., Napper, D.H., J. Polym. Sci. Polym. Letts. Ed., 19, 533(1981).
- 38.- O'Toole, J.T., J. Polym. Sci. Part C, 27, 171(1969).
- 39.- Sundberg, D.C., Eliassen, J.D., "Polymer Colloids", R.M. Fitch Ed., p. 153-161, Plenum Press, N.Y., 1971.
- 40.- Pis'men, L.M., Kuchanov, S.I., Vysokomol. Soedin., A13 1055 (1971).

- 41.- Min, K.W., Ray, W.H., J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C11, 177(1974).
- 42.- Min, K.W., Ray, W.H., ACS Symp. Ser. 24, 1976.
- 43.- Lichti, G., Gilbert, R.G., Napper, D.H., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 1957(1977).
- 44.- Min, K.W., Ray, W.H., J. Appl. Polym. Sci., 22, 89(1978).
- 45.- Sundberg, D.C., J. Appl. Polym. Sci, 23, 2197(1979).
- 46.- Lichti, G., Gilbert, R.G., Napper, D.H., "Emulsion Polymerization", I. Piirma Ed., Academic Press, 1982.
- 47.- Min, K.W. Ph. D. Thesis, State University of New York at Buffalo, 1976.
- 48.- Gilbert, R.G., "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", 15th Annual Short Course, Lecture 16, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 1984.
- 49.- Siedel, G., Katz, S., J. Polym. Sci. Part C, 27, 149(1969).
- 50.- Katz, S., Shinnar, R., Siedel, G.M., Adv. Chem. Ser., 91, 145(1969).
- 51.- Lichti, G., Gilbert, R., Napper, D.H., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18, 1297(1980).
- 52.- Bovey, F.A., "Polymer Conformation and Configuration", Academic Press, N.Y.(1969).
- 53.- Ballard, M.J., Gilbert, R.G., Napper, D.H., J. Disper. Sci. Tech., 2, 163 (1981).
- 54.- Ballard, M.J., Napper, D.H., Gilbert, R.G., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 939(1981).
- 55.- Forcada, J., Asua, J.M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. in press

3.-ERREAKTORE ERDIJARRAIEN DISEINUA

Azken urte hauetan ikusmiren aldaketa gertatu da latex sintetikoaren merkatuan; lehen tonelaje handiko produkzioa bazen helburu nagusia, orain produktu espezializatuak, hala nola, pinturak, adhesiboak, aglomeratuak eta erabilpen klinikotarako latexak dira hain zuzen lehen mailara pasatu direnak. Latex hauek produktuen oso espezifikazio zehatzak dituzte eta beraz, prozesu komertziala, guztiz kontrolatutako baldintzen pean eraman beharko da aurrera. Bide honetan, prozesu erdijarriak erreakzio-baldintzak metodo sinpleen bidez erregula ditzaketela ikusi da, erreakzio-nahastearen gehiketa kontrolatuaren bidez hain zuzen. Gehiketa bi era desberdinetan egin daiteke:

- i) Monomero hutsaren gehiketa. Prozesuan, erreaktorea hasiera batean urez, emulSIONATzailez, hastarazleaz eta monomeroaren parte batez zamatuta egiten da polimerizazioari hasiera emateko. Denbora-tarte bat igaro ondoren (aldakorra) gaineratiko monomeroaz elikatzen da erreaktorea abiadura konstantez.
- ii) Monomerozko emulSION baten gehiketa. Prozesuan, erreaktorea hasiera batean erreakzio-nahastearen zati batez, aliquota ala ez, zamatzen da polimerizazioa hasten delarik. Denbora-tarte baten ondoren, edota batzutan denborarik pasatzen utzi gabe, gaineratiko erreakzio-nahasteaz (emulSION-eran) elikatzen da erreaktorea abiadura konstantez.

Bi prozesuok oso aipatuak dira patenteen literaturan [1] eta aspaldidanik erabiliak kopolimero homogenoagoak lortzeko [2].

Aurrera jarraitu aurretik komenigarria da prozesu erdijarriaren bidez alda daitezkeen produktu bukatuaren ezaugarriak eta operazio-mota honetako prozesu-aldagaiak zeintzuk diren aipatzea.

PRODUKTUAREN EZAUGARRIAK

- . Konbertsioa (erreakzio-abiadura)
- . Kopolimeroaren konposizioa
- . Pisu molekularren banaketa
- . Partikula-kopurua
- . Partikulen tamainu-banaketa
- . Emultsioaren egonkortasuna

PROZESUAREN ALDAGAIK*

- . Monomeroa gertatzeko era
- . Gehiketa-abiadura
- . Monomeroaren banaketa, erreaktorearen hasierako karga eta elikaduraren artean.
- . Emultsionatzailearen banaketa, erreaktorearen hasierako karga eta elikaduraren artean.
- . Emultsionatzaile/monomero erlazio totala.
- . Aurreperiodoaren iraupena
- . Hastarazlearen banaketa hasierako karga eta elikaduraren artean (Erdibizitza-denbora motza duten hastarazleentzat)
- . Komonomeroen erlazioa elikaduran
- . Monomero/ur erlazio totala.

Prozesu erdijarraiak duen garrantzi ekonomikoa oso handia izan arren, oso lan zientifiko gutxi publikatu dira gai honi buruz. Informazio-falta honek asko zailtzen du prozesuaren aldagai desberdinek produktuaren ezaugarrietan duten eraginaren azterketa sistematikoa egitea. 3.1 taulan literatura zientifikoan publikatu diren emaitza garrantzitsuenen laburpen bat agertzen da.

Lehenengoz, 3.1 taulan azaldutako emaitzak komentatuko dira, produktuaren ezaugarrien arabera ordenatuz. Ondoren emultsioaren prozesu erdijarraiarentzat literaturan agertzen den eredu matematiko bakarria aurkeztuko da, eta bukatzeko, etorkizunean azterketa sakonago bat mereziko duten zenbait punturi gainbegiratu bat emango zaie.

.....

*Polimerizazio erdijarraiarentzat espezifikokoak diren prozesu-aldagaiak bakarrik hartzen dira kontutan. Adibidez, ez da tenperatura bezalako aldagaien eragina aztertzen, erreaktore desjarraiari buruzko ikasgaiari nahiko sakonki egin baitzen.

3.1 TAULA: Prozesu-aldagaien eragina produktuaren ezaugarrietan. Literatura zientifikoan argitaratutako lan garrantzitsuenen laburpena.

ALDAGAIA PRODUK- TUAREN EZAUGARRIA	MONOMEROAREN GENTIBIDEA	GEHITZE-ABIADURA	MONOMEROAREN BANAKETA	EMULSIONATZAILEAREN BANAKETA
ERREAKZIO- -ABIADURA		Gehitze-abiadura handitzera koan, polimerizazio-abiadura R_p , handitu egiten da. Puntu batetik aurrera, polimerizazio-abiadura konstante mantentzen da eta gehiketarekiko independentea da. [3,4]	Hasierako zama bezala sartu den erreakzio-nahastearen frakzioa handitzean polimerizazio-abiadura handitu egiten da [4].	Hasierako zamaren emulsio natzaile-frakzioa handitzean polimerizazio-abiadura handitu egiten da [5-7].
KOPOLIMEROAREN KONPOSIZIOA		Gehitze-abiadura baxua bada, kopolimeroaren konposizio orokorra elikaturarena da, [11-18]. Bestalde, kopolimeroa homogenoagoa da [19].		
PISU MOLEKULARRAREN BANAKETA	Banaketa bimodalak erdi-jarraian [9-20].	Gehitze-abiadura balio kritikoa baino baxuagoa bada, M_n gehitze abiadura Balio kritikotik gora M_n konstante da eta gehitze-abiadurarekiko independentea [4].		
PARTIKULA-KOPURUA	Emulsioz elikatuz lortzen den partikula-kopurua, desjarraian edota monomero purua erabiliz lortzen dena baino txikiagoa da [4]. Monomero desberdinekin emaitza desberdinak lortu dira [20].		Hasierako zama handitzean, partikula-kopurua handitu egiten da.	Hasierako zamaren emulsio natzaile-frakzioa handitzean partikula-kopurua handitu egiten da, emulsionatzaile-frakzioaren balio bateraino. Hortik aurrera, partikula-kopurua konstante mantentzen da [7].
PARTIKULEN TAMAINU-BANAKETA	Monomeroaren emulsioz elikatuz partikulen tamainu handiagoa eta banaketa estuagoa lortzen da, era desjarraian edota monomero puruz elikatuz baino [4]. Emaitza honek parte hartzen duten monomeroekin zeharrikusi handia du [20].			Hasierako zamaren emulsio natzaile-frakzioa handitzean partikulen tamainua txikitzen da [7].
EMULTSIOAREN EGONKORTASUNA	Zenbait kasutan, emulsio erdi-jarraiez lortutako latexak koagulazio-mugan dardela adierazten da [7,15]. Polimerizazioan zehar gertatzen den koagulo-eraketak monomeroaren katea alkitikoaren luzerarekin zeharrikusia du [15,25].			Polimerizazioan zehar gerta daitekeen koagulo-eraketa hainbat eta txikiagoa izango da, hasierako zamaren emulsionatzaile-frakzioa txikiagoa den heinean [15,25].

EMULSIONATZAIL E MONOMERO E ERLAZIO TOTALA	AURREPERIODOAREN IRAUPENA	HASTARAZLEAREN BANAKETA	KOMONOMEROEN ERLAZIOA ELIKADURAN	MONOMERO/UR ERLAZIOA
			Erreaktibitate-aldake- ta eragin difusionala- ren kausaz [18]. Beste monomeroak eragindako disolbagarritasuna [17].	
			Pisu molekularren bana ketak komonomeroek eli kaduran duten erlazioa rekin zerikusi handia du [20].	
Partikula-kopurua handitu egiten da emulsionatzaile/ur erlazioa handitzean [7].	Aurreperiodoa txiki- tzean partikula-kopu rua handitu egiten da [4].			
Partikulen tamainua txikitu egiten da emulsionatzaile/ur erlazioarekin bate- ra [7].	Aurreperiodoa handi- tzean polidispersi- tatea txikitu egiten da [4].		Aldaketak, batezbeste- ko tamainuan eta poli- dispersitatean [20].	
			Emulsionatzailerik ga beko latexen egonkor- tasunak konposizioaz dependatzen du [20,24]. Zenbait talderen pre- sentziak karboxiloak adibidez, koaguloaren eraketa murrizten du [15,25].	

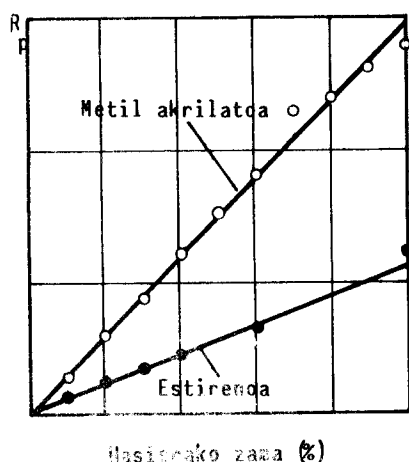
3.1.- PROZESU-ALDAGAIEN ERAGINA LATEXEN PROPIETATEETAN

3.1.1.- ERREAKZIO-ABIADURA

Wesslingek [3] teorikoki aztertu zuen monomeroen gehiketa jarraiak monomero disolbaezinen kasuan erreakzio-abiaduran zuen eragina. Azterketa horren ondorioz hauxe aurkitu zuen: balio kritiko batetik gorako gehiketa-abiaduratan (R_z) partikulak monomeroz aseturik daude eta erreakzio-abiadura konstante mantentzen da, gehiketa-abiadurarekiko independente eta II tarteko erreakzio abiaduraren (R_{pmax} -ren) balio berdina du. Aldiz, balio kritikotik beheragoko gehiketa-abiaduratan, erreakzioak egoera egonkorra lortzen du eta polimerizazio-abiadurak R_z -z dependatzen du elkarrekiko erlazio baten arabera.

Wesslingek teorikoki aurrean zuen egoera egonkorra Gerrensek [4] esperimentalki frogatu zuen. Autore honek estireno eta metil akrilatoaren polimerizazioak egin zituen era erdijarraian, bai monomero hutsez bai monomero emulsiionatuz elikatuz. Erreakzioak kapitulu honen hasieran deskribatzen diren prozesuen arabera egin zituen. Elikadura emulsiio-eran egin zuen kasuan, erreaktorearen hasierako zama bezala nahaste orokorraren zati aliquota erabili zuen. R_z -k balio kritikoa baino balio txikiagoak hartzen dituen prozesuetan, $R_p = R_z$ zela betetzen zen. Balio kritiko horren gainera, monomerozko tantak agertzen ziren erreaktorean eta erreakzio-abiadura konstante mantentzen zen R_{pmax} balioa hartuz.

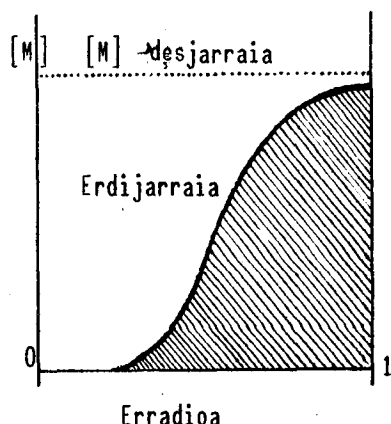
Emulsiio-eran egindako elikaduraren kasuan, Gerrensek aurkitu zuen erreakzio-abiadura, hasiera batean erreaktorean zamatzen den nahaste totalaren portzentaiarekiko proportzionala zela (3.1 irudia) egite honen erantzulea partikula-kopuruaren handitzea da eta dagokion atalean aztertuko da xehetasun handiagoz.



3.1 Irudia: Polimerizazio-abiadura vs. hasierako zamen portzentaia [4 erref.]

Šnupárekek [5-7] metil metakrilatoaren eta butil akrilatoaren kopolimerizazioa emulsioz eta era erdijarraian aztertu zuen monomeroa emulsioz elikatuz. Erreaktorearen hasierako zama, ura, hastarazlearen zati bat eta emulsionatzailearen zati aldakor bat zen. Elikadura monomerozko emulsioa zen, gaineratiko hastarazlea eta emulsionatzailea uretan zuena. Beraz, aurreperiodorik ez zegoen eta aztertu beharreko aldagaia, emulsionatzailearen banaketa hasierako zamaren eta erreaktorearen artean zen. Autore honek aurkitu zuenez, erreaktorean emulsionatzailearen frakzioa handitzean erreakzio-abiadura ere handitu egiten zen. Partikula-kopuruaren analisiak handitze hau partikula-kopuruaren handitzearen ondorio zela frogatu zuen.

Orain arte aipatutako lanak, uretan nahiko disolbaezinak diren monomeroekin eginak izan dira. *Elgood* eta lag-ek [8] uretan disolbagarria den binil azetatoaren polimerizazioa aztertu zuten, bi gehibideak erabiliz. Bi prozesuetan lortutako konbertsioek partikularen kanpoko azalarekiko erlazio lineala jarraitzen dute, prozesu bakoitzean partikulen kopuru eta tamainuetan diferentzia nabarmenak aurkitu arren. Oraintsu *Bataille* eta lag-ek [9] binil azetatoaren polimerizazio erdijarraia aztertu dute. Hauen metodo esperimentalak Šnupárekek [5-7] erabilitakoaren antzekoa da, baina hasieran ura besterik ez da zamatzen erreaktorean. Autore hauen ikerlanen arabera, monomeroaren polimerorako bihurketa lehenengo mailakoa da eta ez da monomero kontzentrazioaren eraginik nabaritzen. Bestalde, erreakzio-abiaduraren eta partikulen kanpoko azaleraren arteko erlazio lineala baieztatzen dute. Azken eragin hau *Kracker* eta *Naidusen* [10] eredua erabiliz esplikatzen dute. Ereduek proposatzen duena zera da, konbertsio altuetan eta monomeroaren gehiketan zehar, partikularen barruan monomero-kontzentrazioaren profil launa finkatu beharrean, prozesu desjarraian gertatzen den antzera, profil beherakorra ematen dela, 3.2 irudian ikus daitekeen bezala. Hau dela eta, erreakzioaren zatirik handiena gainazaleraren inguruko zonan gertatuko da. Zona honen bolumena kanpoko azalarekiko proportzionala izango da. Bestalde, zona honetako monomeroaren kontzentrazioak erreakzio osoan zehar uniformeago mantentzena joko du.



3.2 Irudia: Monomeroaren kontzentrazio-
-profila partikulan, proze-
su desjarraian eta erdi ja-
rraian zehar.

3.1.2.- KOPOLIMEROAREN KONPOSIZIOA

Kopolimeroaren konposizio globala eta kopolimeroaren mikro-egitura, hau da, komonomeroek kopolimeroaren katean duten ordena bereiztu egin behar dira. Honela eta hasteko, prozesu-aldagaiek kopolimeroaren konposizio globalean duten eragina aztertuko da.

Gorago ikusia dugunez, bai monomero disolbagarri eta disolbaezinentzat, bi gehibide desberdinentzat, R_z parametroaren balio baxuetan kopolimeroaren konposizio globala eta elikadurarena berdina da [11-16]. Aldiz R_z altuetan, elikaduraren konposizioarekin zerkusirik ez duten kopolimeroak lortzen dira, eta erreaktore desjarraietan gertatzen den antzera, konposizioak, komonomeroen erreaktibitatearekin eta polimerozko partikuletako monomeroen kontzentrazioarekin, -zein monomero bakoitzak kopolimeroan duen oreka-disolbagarritasunaz determinatzen bait da-, zerkusia du. *Guillot* eta *Riose* [7] monomero berri baten presentziak aurretik zegoen monomeroaren disolbagarritasunean eragiten duela aurkitu zuten. Honela, akrilonitriloaren disolbagarritasuna partikulan bortizki handitzen da estirenoaren aurrean edota toluenoa bezalako disolbatzailearekin.

Štupárek eta *Kásparek* [18] aldiz jokaera honekiko zenbait desbideratze aurkitu zituzten konbertsio altuetako etil akrilato eta butil akrilatoaren kopolimerizazioan. Autore hauek ikusi zutenenez, erreaktibitate efektiboen erlazioak komonomeroek elikaduran duten erlazioekin aldatzen dira. Fenomeno honen justifikazioa partikularen ingurune oso biskoscan gertatzen den komonomeroen barreiatzearen desberdinean datza.

Pichot eta lag-ek [19] C^{13} -ko erresonantzia magnetiko nuklearraren bidez, errektore erdijarraia eta desjarraian lortutako binil azetato (VAc) eta butil akrilatozko (BA) kopolimeroen mikroegitura aztertu zuten. Nahiz eta bi monomeroen erreaktibitateak oso desberdinak izan, hots $r_{VAc} = 0,04$ eta $r_{BA} = 5,50$, errektore erdijarraian erdiesten den kopolimeroa oso homogenoa dela ikusi zuten, bi komonomeroek alternantzia handia agertuz polimerozko katean zehar. T_g bakarra agertzen delako frogatu daiteke hori. Errektore desjarraian aldiz, kopolimero heterogenoa erdiesten zela frogatu zuten, bi T_g oso desberdin lortzen bait ziren, homopolimerozko katea luzeen existentziaren kausaz hain zuten.

3.1.3.- PISU MOLEKULARREN BANAKETA

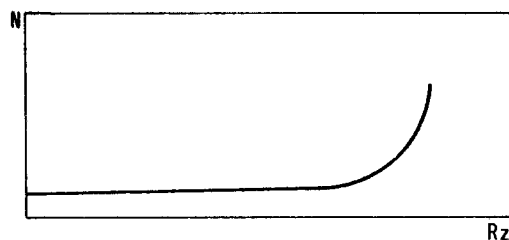
*Gerrens*ek [4] emulsio-erako elikadurarekin lan eginez erreakzio-abiadurarentzat behatutako joera berdintsua aurkitu zuen pisu molekularrean ere . Gehiketa-abiadura txikietan, pisu molekularra R_z -rekiko proportzionala da, eta R_z -ren balio batetik aurrera pisu molekularra konstante mantentzen da. Aipatu beharra dago saiakuntzak, emulsioaren gehiketa partikula berririk ez sortzeko moduko baldintzetan egin zela.

El-Aasser eta lag-ek [20] binil azetato eta butil akrilatoarekin lan eginez, erreakzioa errektore erdijarraian egiten zenean, pisu molekularren banaketa bimodala lortzen zela aurkitu zuten, errektore desjarraian lortzen dena monomodala izanik. Portaera hau bai homopolimerizazioetan bai kopolimerizazioetan behatua izan zen eta *Bataille* eta lag-ek [9] binil azetatoaren kopolimerizazioan lortutako emaitzekin ados zegoen. Banaketa bimodalak tontor zabala bat agertzen du pisu molekular baxuetan eta tontor estua bat altuetan. *Bataille* eta lag-ek [9] diotenez pisu molekular altuko tontor estua katea luzearen adarkatzearen kausa da. *El-Aasser* eta lag-en [20] ustez poli(butil akrilato)aren kasuan polimeroari transferentzi erreakzioak izan behar du nagusi. Lehenengo tontorrak errektore desjarraian lortutako pisu molekularra baino pisu molekular baxuago du. Honen esplikazio posiblea hau da: partikuletan dagoen monomero-kontzentrazioa baxuagoa da eta hasiera, neurri handi batetan prozesu erdijarraian fase akuosoan ematen denez [10], pisu molekular baxuko oligomeroen kontzentrazio altua sortzen da.

El-Aasser eta lag-ek [20] tontorrak banan bana aztertu zituzten, jarraian azalduko diren ondorioak lortuz. Lehenengo tontorren pisu molekularra eta polisakabanatze-indizea txikituz doaz butil akrilatoaren edukina kopolimeroan handituz doan heinean, %29ko edukina lortu arte eta hortik aurrera, handitu egiten dira, butil akrilatoaren edukina handituz doan neurrian. Bigarren tontorrak, zein katen transferentziazko erreakzioarekin erlazionaturik bait dago, kopolimeroaren konposizioarekin zerikusi handia du. Pisu molekularra txikituz doa butil akrilatoaren edukina handituz doan neurrian eta desagertu egin daiteke butil akrilatoaren %29ra iristen denean, ondoren berriro agentzen delarik. Autoreek ez diote inongo esplikaziorik ematen fenomeno honi.

3.1.4.- PARTIKULA-KOPURUA

Gerrensek [4] estireno eta metil akrilatoaren polimerizazioaren azterketan ikusi zuen monomero hutsez elikatzen zenean partikula-kopurua konstante mantentzen zela eta R_z -rekiko independentea zela. Aldiz, monomerozko emultsioz elikatuz eta aurreperiodorik gabe edota aurreperiodo labur batekin lan eginez, R_z -ren balio batetik gora partikula berriak eratzen ziren, 3.3 irudian ikus daiteken bezala. Aurreperiodoa handitzen bada, nukleazioa ezabatu egiten da monomeroaren gehiketan zehar eta partikula-kopurua konstante mantentzen da. Erreaktoreko hasierako zama handitzean partikula-kopurua ere handitu egiten da. Hau da, aurreperiodoa dagoenean, partikula-kopururik handiena aurreperiodo horretan eratzen da.



3.3 Irudia: Partikula-kopurua vs. elikatze-abiadura. Aurreperiodorik gabe egingako saiakuntza, elikadura emultsio-eran izanik (4 erref.)

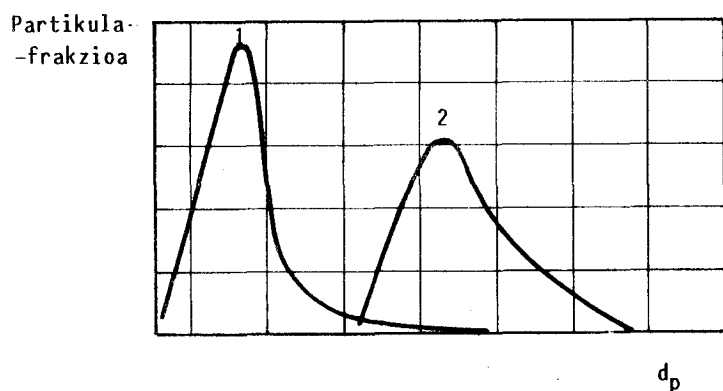
Šnupárek ek [7] emultsio-eran elikatuz eta hasierako zama monomeroik gabe lan eginez zera aurkitu zuen, partikula-kopurua determinatzen duen oinarritzko parametroa hasierako zamaren eta elikaduraren arteko emultsionatzailearen banaketa zela.

Hasierako zaman dagoen emulsionatzaile-kopurua %15eraino gutxi gorabehera handitzean partikula-kopurua ere handitu egiten da baina hortik aurreragoko handitzeak ez du partikula-kopuruaren gehikuntzarik ekartzen, partikulak ez bait daude emulsionatzailez nahiko estalirik eta koagulatu egiten dira. Emulsionatzaile /monomero erlazio globalaren handitzeak partikula-kopuruaren handitzea dakar.

Elgood eta lag-ek [8]binil azetatoaren polimerizazioan zehar erreakzioa aurrera zihoan neurrian partikula-kopurua txikituz zihoala aurkitu zuten. *Bataille* eta lag-ek [9] emaitza berdintsuak aurkitu zituzten, eta partikula guztiak egonkortzeko beharrezkoa zen gatzapena ematen zela justifikatu zuten.

3.1.5.- PARTIKULEN TAMAINU-BANAKETA

Estireno eta metil akrilatoaren polimerizazioak aztertuz, monomero hutsez elikatutako erreakzio erdijarraian lortutako partikulen tamainu-banaketa eta erreaktore desjarraian lortutakoa berdinak zirela, aurkitu zuen *Gerrensek* [4]. Bestalde eta gehiketan zehar nukleazioa ekiditen bada, monomero-gehiketa emulsio-eran eginez, monomero hutsa elikatuz baino tamainu-banaketa estuago eta batezbesteko partikula-tamainu handiagoa lortzen du (ikus 3.4 irudia).



3.4 Irudia: Partikulen tamainu-banaketa 1 kurba, monomero hutsaren elikadura. 2. kurba, emulsio-erako elikadura.

Šnupárek [7]aurkitu zuen partikularen batezbesteko tamainuak hasierako zama eta elikaduraren arteko emulsionatzailearen banaketaz dependatzen duela. Hasierako zaman emulsionatzailearen frakzioa handitzerakoan partikularen tamainua gutxitu egiten da neurri batera arte eta hortik aurrera konstante mantentzen da. Emulsionatzailearen kontzentrazioa bortizki handitzen den zonetan berremate-arazoak, hau da,

produktuaren ezaugarriak erreproduzitzeko arazoak sortzen dira. Hasierako zamako emulsionatzaile-frakzioaren balio konstante batentzat partikularen tamainua txikitu egiten da emulsionatzaile/monomero erlazio globalarekin batera.

Binil azetatoaren polimerizazioa aztertuz *Elgood* eta lag-ek [8]alde batetik eta *Bataille* eta lag-ek [9]bestetik partikula-tamainua erreakzioan zehar handitu egiten zela aurkitu zuten. Aldiz *Guillot* eta *Riose* [17] estireno eta akrilonitriloaren terpolimerizazioan partikula-tamainua erreakzioan zehar txikitu egiten zela aurkitu zuten. Hala ere, saiakerak ez dira guztiz konparagarriak, zeren eta, *Guillot* eta *Riose* aurreperiodo batekin lan egiten duten bitartez, zeinetan konbertsio altua lortzen bait dute, beste autoreek aurreperiodorik gabe egiten dituzte haien saiakuntzak.

El-Aasser eta lag-ek [20] zera aurkitu zuten, prozesu erdijarraiaz lortutako bai poli(butil akrilato) bai binil azetato/butil akrilato kopolimeroaren latexen batezbesteko partikula-tamainua, erreaktore desjarraian erdietsitako latexetakoa baino txikiagoa zela. Binil azetatoaren kasuan guztiz kontrakoa gertatzen da. Erreaktore desjarraian lortutako kopolimeroen batezbesteko tamainuak kopolimeroaren konposizioarekiko oso dependentzia txikia du, aldiz, prozesu erdijarraian lortutako latexen batezbesteko tamainua txikituz doa eta polisakabanatzea handituz butil akrilatoaren edukina handituz doan neurrian. Partikulen tamainuen arteko diferentzia hau eta polimeroaren konposizioarekiko duen dependentzia, nukleazioa gertatzen den tokiaren bidez eta erreakzioan zehar partikularen morfologiak emulsionatzailearen adsortzioaren gain eta latexen egonkortasunaren gain duen eraginaren bidez esplikatu daiteke.

Prozesu desjarraian, nukleazioa batez ere mizeletan gertatzen da [21]; partikulak, beraz, denbora-tarte txiki batean eratzen dira, polimerizazioaren hasierako unetan hain zuzen. Partikularen hazkuntza monomeroa partikuletara barreiatu eta polimerizatu egiten delako gertatzen da nagusiki. Bi monomeroen arteko erreaktibitate-diferentzia dela eta, partikula, poli(butil akrilato)tan aberatsa den zentru batez eta poli(binil azetato)tan aberatsa den azal batez osaturik dago. Ondorioz, erreaktore desjarraian lortutako latexen tamainua ez dago kopolimeroaren konposizioaren menpe.

Prozesu erdijarraian, nukleazioa fase akuosoan gertatzen da nagusiki [10, 22], eta partikulak prozesu guztian zehar eratzen dira, hauen hazkundera gehienbat koaleszentzia ematen delarik. Bestalde, polimerizazio-baldintzak direla eta kopolimeroa oso homogenoa denez, nahiko hidrofobo den butil akrilatoak emulsionatzailearen adsortzioa faboratzen du, era berean latexen egonkortasuna handituz. Beraz bukaerako latexak tamainu txikiko partikulak izango ditu eta tamainu-banaketa zabala izango du. Butil akrilatoaren edukina gutxitzen doan neurrian, partikulen egonkortasuna txikiagotu egiten da eta partikula txikien koaleszentzia handitu, banaketa estuagoa lortuz baina partikulen tamainua handiagoa izanik. Partikularik handienak erreaktore desjarraian egindako binil azetatoaren polimerizazioan aurkitu ziren [20].

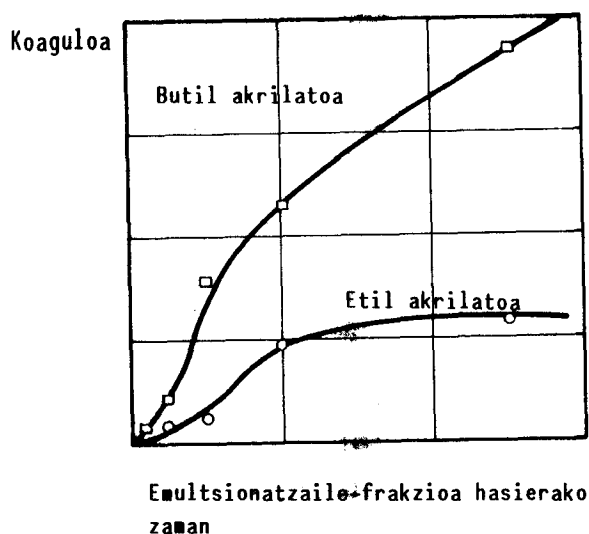
3.1.6.- EGONKORTASUNA

Atal honetan bukaerako latexen eta koagulatu ondoren sortutakoen egonkortasuna, azken hau *Vanderhoff* [23] ikerlariak aipatzen duen eran ulertua; aztertuko dira. Espezifiki ez dira polimerizazioan zehar gertatzen diren partikulen aglomerazio-prozesuak kontutan hartuko, hauen emaitza bakarra partikula handiago bat eratzea besterik ez bait da.

Šňupárek [7] , berak lortutako latexek oso egonkortasun mekaniko kaskarra zutela aurkitu zuen polimeroko partikulak ez zeudelako emulsionatzailez behar adina asetuta. Sistema koloidala flokulazio-mugan dago eta egonkortasun gehigarri bat aplikatu behar zaio. Beste autoreek ez dute egonkortasun hau aipatzen.

El-Aasser eta lag-ek [20] prozesu erdijarraiez eta desjarraiez lortutako latexen egonkortasuna aztertu zuten elektrolito-gehiketen bidez. Partikulek izan zezaketen emulsionatzailea ioi-trukaketaz aurrez kendua izan zen. Eta lortutako ondorioak hauexek izan ziren: butil akrilato kantitate txiki baten presentziak kopolimeroan, gainazaleko indar azidua txikitu egiten du, eta beraz, egonkortasuna ere bai. Zahartzapenak egonkortasuna handitzen du poli(binil alkohol)a eratzen delako, zeinek egonkortzaile esteriko bezala joka bait dezake. Hidrolisiak ere egonkortasuna handiarazi egiten du gainazaleko talde karboxiloen eraketa bultzatzen duelako. *Šňupárek* eta *Tuřáková* [24] talde karboxiloen eragin egonkortzaile berau aurkeztu dute.

Šnupárek [15, 25] monomero akrilikoaren polimerizazio erdijarraian zehar koaguloak nola eratzen diren aztertu duenean, katea alkilikoaren luzera handitu ala koagulazioa eratzeko joera handituz doala aurkitu du. Koaguloen formazioa murriztu egiten da hasierako zaman dagoen emulSIONATZAILE-FRAKZIOA txikitzen den heinean (3.5 irudia). Azido akriliko edota sulfoetil metakrilatoa ~~kantitate~~ txikietan gehitu direlako azaltzen diren talde azido edo sulfoek ia guztiz ezabatzen du koaguloen eraketa.



3.5 Irudia: Kate luzearen eta emulSIONATZAILE-FRAKZIOAREN ERAGI NA HASIERAKO ZAMAN.

3.2.- EMULSIONATZAKO PROZESU ERDIJARRAIEN DISEINU ETA KONTROLERAKO EREDU MATEMATIKOA

Elektronikaren sarrerak, eta batez ere mikrokonputagailuak, renak, polimerizazio erdijarraiak kontrolatzeko eta automatizatzeko produkzioaren eta eskulanaren kostua izugarri jaitsiko du. Baina metodo sofistikatu hauen erabilerak eredu matematiko konplexu baten beharra du, operazio horretan erdiesten den latexaren ezaugarriak kuantitatiboki estimatzeko gai izango den prozesuaren simulazioa hain zuzen.

Oraintsu Omi eta lag-ek [26,27] homopolimerizazio erdijarraiak simulatzeko eredu bat aurkeztu dute. Eredu horrek, hurrengo murriztapenak hartzen ditu kontutan:

- Monomeroaren gehiketan zehar polimerozko partikula-kopurua konstante mantentzen da, hau da, gehiketa-periodoan zehar ez da ez koagulaziorik ez nukleaziorik gertatzen.

- b) Haste-abiadura konstantea da, eta hastarazlearen kontzentrazioa konstante mantenduz lortzen da, hau da, hastarazlea kontsumitzen den arabera gehituz
- c) Monomeroa disolbagarria da polimeroan, beraz monomeroak partikula-
ren edozein posiziotan duen kontzentrazioa berdina da.
- d) Monomeroaren garraioan eragina izango duen erresistentzia difusionalik ez dago.

Suposizio hauetan oinarriturik, ondorengo materi balantzeak finka daitezke:

a) Monomeroari dagokion materi balantzea

Gehiketa-abiadura txikia bada, erreaktorean monomerozko tan-
tarik ez izateko moduan, materi balantzea honela gelditzen da:

$$\frac{d ([M]_p \phi_p V)}{dt} = (F_V [M]_F - r_p V) \quad (3.1)$$

non: $[M]_p$, monomeroaren kontzentrazioa polimerozko partikuletan,
 ϕ_p , partikulek betetzen duten erreakzio-nahastearen bolumen-frak-
zioa,
 V , erreakzio-nahastearen bolumena,
 F_V , monomerozko emultsioaren elikadur emaria,
 $[M]_F$, monomeroaren kontzentrazioa elikaduran eta
 r_p , polimerizazio-abiadura erreakzio-nahastearen bolumen unitate-
arekiko bait dira.

r_p abiadura honela adierazten da:

$$r_p = k_p [M]_p \frac{q \cdot N}{N_A} \quad (3.2)$$

non: k_p , hedapen-konstantea,
 q , partikula bakoitzeko batezbesteko erradikal-kopurua,
 N_A , Avogadro-ren zenbakia eta
 N , partikula-kopurua erreakzio-nahastearen bolumen unitateareki-
ko bait dira.

Lehenengo suposizioaren arabera, partikula-kopurua edozein mementutan honela adieraz daiteke:

$$N = N_0 \quad V_0 / V \quad (3.3)$$

non: N_0 eta V_0 , partikula-kopurua eta erreakzio-nahastearen bolumena hasierako unean bait dira hurrenez hurren.

Monomerozko tantarik ez dagoenean, monomeroaren kontzentrazioa partikulan, monomeroak bere polimeroan duen oreka-disolbagarritasunari dagokiona baino txikiagoa da:

$$[M]_p < [M]_{p_s} \quad (3.4)$$

Gehiketa-abiadura altua bada, monomerozko tantak agertzen dira erreaktorean. Kasu honetan, monomero-balantzea hauxe da:

$$\frac{d([M]V)}{dt} = F_V [M]_F - r_p V \quad (3.5)$$

non: $[M]$, erreakzio-nahaste osoari dagokion monomeroaren kontzentrazioa bait da. Monomerozko tantak daudenean:

$$[M]_p = [M]_{p_s} \quad (3.6)$$

Erreakzio-nahastearen gehiketa-abiadura edozein dela eta, erreakzio-nahastearen bolumena aldatuz doa denborarekin gehiketa bera dela batetik, eta bestetik monomeroa polimero bihurtzerakoan jasaten duen kontzentrazioagatik. Fase akuosoaren dentsitatea konstante mantentzen dela suposatuz, bolumen-aldaketa honela adierazten da:

$$\frac{dV}{dt} = F_V + r_p V V_m \frac{\rho_m}{\rho_p} - r_p V V_m = F_V + r_p V V_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad (3.7)$$

[bolumen- aldaketa]	[Gehitu- tako bo- lumen]	[eraturako poli- meroaren bolu- mena.]	[transforma- tutako mo- nomoaren bolumena.]
------------------------	--------------------------------	--	--

non: V_m , monomeroaren bolumen molarra eta

ρ_m eta ρ_p , monomero eta polimeroaren dentsitateak, hurrenez hurren bait dira.

Fase akuosoaren bolumena, V_w , ondorengoa izango da:

$$V_w = V_{w_0} + F_V (1 - \Psi_M) t \quad (3.8)$$

V_{w_0} , fase akuosoaren hasierako bolumena eta Ψ_M monomerozko bolumen-frakzioa elikaduran izanik.

Partikulek betetzen duten erreakzio-nahastearen bolumen-frakzioa honek adieraz daiteke:

$$\phi = vN = 1 - \frac{V_w}{V} \quad [M]_p < [M]_{p_s} \quad \text{bada} \quad (3.9)$$

$$\phi = vN = \frac{V - V_{\text{tantak}} - V_w}{V} \quad [M]_p = [M]_{p_s} \quad \text{bada} \quad (3.10)$$

Tanten bolumena zera da:

$$V_{\text{tantak}} = \left[\begin{array}{c} \text{Monomeroaren} \\ \text{bolumen totala} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Partikuletan} \\ \text{dagoen monomeroaren} \\ \text{bolumena} \end{array} \right] \quad (3.11)$$

$$V_{\text{tantak}} = V [M] V_M - [M]_{p_s} \phi_p V_M V \quad (3.12)$$

(3.12) ekuazioa (3.10) ekuazioan ordezkatzuz eta berrordenatuz hauxe lortzen da:

$$\phi_p = \frac{1 - V_w/V - [M] V_M}{1 - [M]_{p_s} V_M} \quad (3.13)$$

Latexek duen solido-edukina, W , polimeroango etekina ere esaten zaiona, hauxe da:

$$W = \frac{\text{Polimeroaren pisua}}{\text{Erreakzio-nahastearen bolumena}} = \frac{\rho_p \cdot (\text{polimeroaren bolumena})}{V} \quad (3.14)$$

Polimeroaren bolumena ondorengoa da:

$$V_{pol} = \left[\begin{array}{c} \text{Partikulen} \\ \text{bolumena} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Partikuletan dagoen} \\ \text{monomeroaren bolu-} \\ \text{mena.} \end{array} \right] \quad (3.15)$$

$$V_{pol} = V \phi_p - [M]_p V_M \phi_p \quad (3.16)$$

(3.16) ekuazioa (3.14) ekuazioan ordezkatzuz zera lortzen da:

$$W = \phi_p \rho_p (1 - V_M [M]_p) \quad (3.17)$$

Batezbesteko erradikal-kopurua partikulako eta pisuzko eta zenbakizko batezbesteko pisu molekularren aldiuneko balioak, erreaktore desjarraia aztertzen den kapitulun erakusten den bezala kalkula daitezke.

Omi eta lag-ek [26,27] bukaera konbinazioz gertatzen denean eta zinetikak *Smith-Ewart* [28] III tarteko kasua betetzen duenean sortzen den eredua aztertu dute. Bukaera konbinazioz bada, zenbakizko eta pisuzko batezbesteko aldiuneko polimerizazio-mailak $\bar{p}_n$ eta $\bar{p}_w$ hurrenez hurren, honela adieraz daiteke:

$$\bar{p}_n = \frac{1}{\frac{1}{2 v_0} + \frac{1}{v_f}} \quad (3.18)$$

$$\bar{p}_w = \frac{\frac{3}{v_0} + \frac{2}{v_f}}{\left(\frac{1}{v_0} + \frac{1}{v_f} \right)^2} \quad (3.19)$$

non $v_0 = r_p / r_i$, $v_f = r_p / r_f$, bait dira eta r_f haste-abiadura eta kate transferentziazko abiadura.

Balio metakorrak honela adierazten dira:

$$\bar{P}_n = \frac{w V}{\frac{w_0 V_0}{\bar{P}_{n_0}} + \int_{w_0 V_0}^{w V} \frac{1}{\bar{P}_n} d(wV)} \quad (3.20)$$

$$\bar{P}_w = \frac{w_0 V_0}{w V} \bar{P}_{w_0} + \frac{1}{w V} \int_{w_0 V_0}^{w V} \bar{P}_w d(wV) \quad (3.21)$$

Zinetikak *Smith-Ewart* III. kasuari jarraitzen badio, batez besteko erradikal-kopurua hauxe da:

$$q = \left(\frac{r_i}{2 k_t} \frac{v N_A^2}{N} \right)^{1/2} = \left(\frac{r_i}{2 k_t} \right)^{1/2} \phi_p^{1/2} \frac{N_A}{N} \quad (3.22)$$

k_t , bukaera-konstantea eta v , partikula baten batezbesteko bolumena izanik. q ren balioa erreakzio-abiaduraren adierazpenean, hots (3.2) ekuazioan, ordezkatzuz zera lortzen da:

$$r_p = k_p \left(\frac{r_i}{2 k_t} \right)^{1/2} [M]_p \phi_p^{1/2} = K M_p \phi_p^{-1/2} \quad (3.23)$$

$M_p = [M]_p \phi_p$ erreaktore guztia kontutan harturik, partikuletan dagoen monomeroaren kontzentrazioa da. r_p abiaduraren goiko espresioa kontutan hartuz, bolumen-aldakuntza honela geldituko litzateke:

$$\frac{dV}{dt} = F_V + K M_p \phi_p^{-1/2} V_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \quad (3.24)$$

(3.7) ekuazioa, bolumen-aldaketari dagokiona hain zuzen, monomeroaren materi balantzea adierazten duen ekuazioan ordezkatzuz, zera lortzen da:

$$\frac{dM_p}{dt} = F_V \frac{([M]_F - M_p)}{V} - K M_p \phi_p^{-1/2} \left[1 - V_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) \right] \quad (3.25)$$

(3.24) eta (3.25) ekuazioek dituzten aldagai independente bakarrak M_p , V eta t dira, ϕ_p aldagaia V eta t aldagaien funtzio bait da ((3.9) eta (3.13) ekuazioak). Integrazio zuzenak M_p eta V ren balioak ematen ditu. (3.9) edo (3.13) ekuazioen laguntzaz M_p gaia ϕ_p eta $[M]_p$ gaitan bana daiteke. Latexen solido-educina (3.17) ekuazioa askatuz kalkula daiteke eta (3.20) eta (3.21) ekuazioen integrazioa Simpsonen metodoa erabiliz egin daiteke.

Operazio erdijarraia hasi baino lehen, errektoreak desjarraian lan egiten du aurreperiodo batetan zehar. Monomeroaren gehi keta amaitutakoan, erreakzioa agortu egiten da eta desjarraian lan egiten du berriro beste tarte batetan. Hasierako uneko monomeroaren bolumena V_{m_0} eta bolumen totala V_0 ezagutzen badira, gaineratiko hasierako baldintzak ondoren adierazten den erara kalkula daitezke:

a) $[M]_{p_0} < [M]_{p_s}$ kasurako

$$\phi_{p_0} = \frac{W_0}{\rho_p} + \frac{V_{m_0}}{V_0} \quad (3.26)$$

$$[M]_{p_0} = \frac{V_{m_0}}{\rho_p V_m V_0} = \frac{1}{V_m} \left(1 - \frac{W_0}{\rho_p \phi_{p_0}} \right) \quad (3.27)$$

b) $[M]_{p_0} = [M]_{p_s}$ kasurako

$$\phi_{p_0} = \frac{W_0}{\rho_p (1 - V_m [M]_{p_s})} \quad (3.28)$$

Etapas desjarraian zehar bolurenak eta monomeroak jasaten duten bilakaera (3.24) eta (3.25) ekuazioen bidez kalkula daiteke, $F_v = 0$ eta $V_w = V_{w_0}$ baldintzak betez. Aurreperiodoaren hasieran $[M]_{p_0} = [M]_{p_s}$ bada, monomeroaren aldakuntza hurrengo ekuazioaren bidez eman daitezke:

$$\frac{d[M]}{dt} = - \left[1 + \left(\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right) V_m [M] \right] K [M]_{p_s} \phi_p^{-1/2} \quad (3.29)$$

non ϕ_p gaia $[M]$ eta V -ren funtzio bait da, (3.13) ekuazioan definitu zen bezala. Monomerozko tantak agortzen diren unea hurrengo ekuazioa bete

tzen den unea da hain zuzen,

$$W = W_c = \frac{(1 - V_M [M]_{P_s}) / (1 - V_M [M]_{P_s} + V_P [M]_{P_s})}{\frac{V_{W_0} / V_0}{W_0 + V_{M_0} / V_0} + \frac{(1 - V_M [M]_{P_s}) / (1 - V_M [M]_{P_s} + V_P [M]_{P_s})}{\rho_p (1 - V_M [M]_{P_s})}} \quad (3.30)$$

Une honetatik aurrera (3.24) ekuazioa erabili behar da, $F_v = 0$ baldintzarekin. Kalkulu hauek aurrera eramateko programaren fluxu-diagrama agertzen da 3.6 irudian.

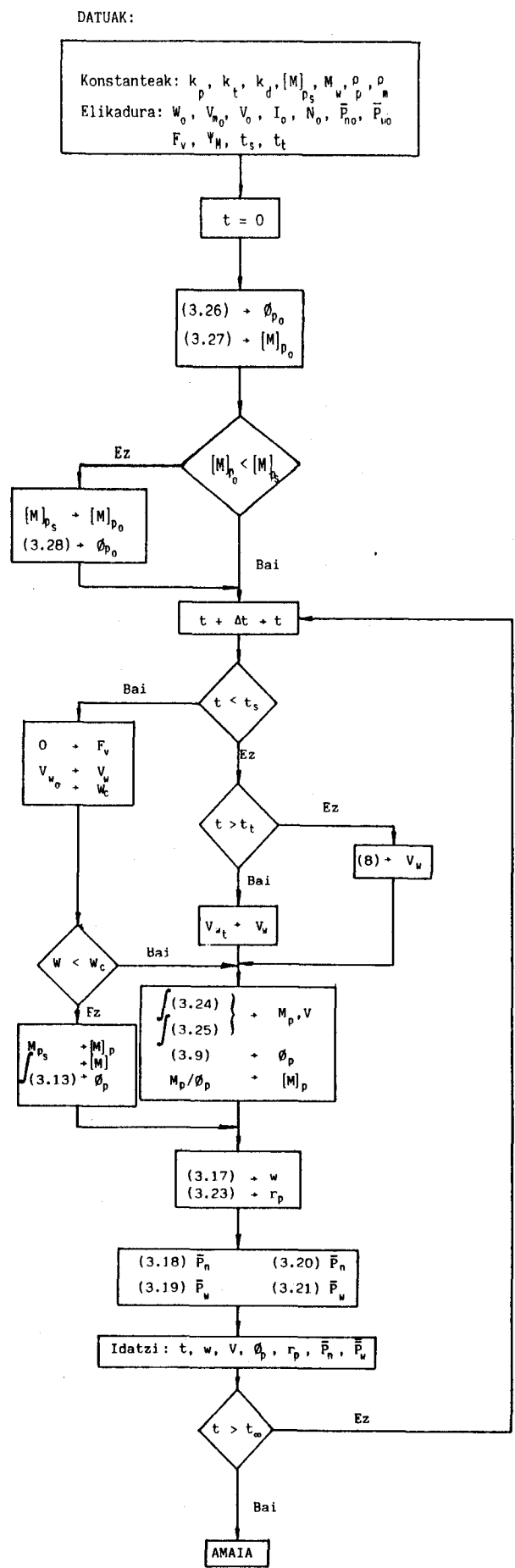
Hastarazlearen kontzentrazioa erreaktorean $[I]$ ezin bada konstantetzat hartu, hastarazleari dagokion materi balantzea ere egin beharko da. Balantzea ondokoa litzateke:

$$\frac{dI}{dt} = F_v I_F - k_d I \quad (3.31)$$

$I = [I] V$, erreaktorean dagoen hastarazlearen mol-kopurua izanik.

Etorkizunean ikertu beharko diren zenbait atal

- 1) Emandako sistema batentzat, prozesuaren aldagai guztiek produktua ren ezaugarri guztietan duten eragina aztertuko duten ikasketa sistematikoak.
- 2) Orain arte ikertuak izan ez diren sistemen azterketa. Adibidez: kopolimerizazioak zeinetan komomero bera den uretan disolbagarriena eta erreaktiboena.
- 3) Kopolimerizazioetan, emultsionatzailearen gehiketan zehar jasaten den partikula-kopuruaren aldaketa, monomeroak bere polimeroan duen disolbagarritasun txarra edota antzeko aspektuak kontutan hartuko dituzten simulazio-ereduen garapena.



3.6 Irudia: Erreaktore erdijarrairearen kalkulurako fluxu-diagrama (27. erreferentziatik moldatua).

NOMENKLATURA

F_V	Monomerozko emultsioaren gehiketa-abiadura (ml/min)
$[I]$	Hastarazlearen kontzentrazioa, erreakzio-nahaste osoarekiko (mol/ml)
I	Hastarazle mol-kopurua erreaktore osoa kontutan harturik (mol)
k_d, k_p, k_t	Hastarazlearen deskonposizio-konstantea (min^{-1}) eta propagazio- eta bukaera-konstanteak (ml/mol.min), hurrenez hurren
$[M]$	Monomeroaren kontzentrazioa, erreakzio-nahaste osoarekiko (mol/ml)
$[M]_p$	Monomeroaren kontzentrazio partikulan (mol/ml)
$[M]_{p_s}$	Monomeroaren kontzentrazioa partikulan, oreka-disolbagarritasunaren baldintzapean (mol/ml)
M_p	Monomeroaren kontzentrazioa partikuletan erreaktore osoa kontutan hartuko balitz (mol/ml)
M_w	Monomeroaren pisu molekularra (g/mol)
N	Erreakzio-nahastearen , polimerozko partikula-kopurua bolumen unitateko (ml^{-1})
N_A	Avogadro-ren zenbakia (mol^{-1})
$\bar{p}_n, \bar{p}_w$	Zenbakizko eta pisuzko batezbesteko aldiuneko polimerizazio-mailak
$\bar{P}_n, \bar{P}_w$	Zenbakizko eta pisuzko batezbesteko polimerizazio-maila metakorrak
r_f, r_i, r_p	Kate transferentziazko, haste- eta hedatze-abiadurak (mol/ml.min)
R_z	Monomeroaren gehiketa-abiadura (mol/ml.min)
t	Erreakzio-denbora (min)
t_s, t_t	Monomeroaren elikaduraren hasierako eta bukaerako denbora (min)
V, V_m, V_w	Erreakzio-nahastearen, monomeroaren eta fase akuosoaren bolumenak (ml)

v	Partikula baten batezbesteko bolumena (ml)
V_M	Monomeroaren bolumen molarra (M_w / ρ_M) (ml/mol)
V_p	M / ρ_p (ml/mol)
W	Latexen solido-edukina (g/ml)
ϕ_p	Partikulek betetzen duten bolumen-frakzioa
ψ_M	Monomeroaren bolumen-frakzioa emulsioan
ρ_M, ρ_p	Monomeroaren eta polimeroaren dentsitateak (g /ml)

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4th Ed., vol XIV/1, Georg Thieme Verl., Stuttgart 1961.
- 2.- Fikentscher, H, Hengstenberg, J., German Pat. 629.220 (1933).
- 3.- Wessling, R.A., J. App. Polym Sci., 12, 309 (1968).
- 4.- Gerrens, H, J. Polym. Sci. Part C, 27, 77(1969).
- 5.- Šňupárek, J., Angew. Makromol. Chem., 25, 105(1972).
- 6.- Šňupárek, J., Angew. Makromol. Chem., 25, 113(1972).
- 7.- Šňupárek, J., Angew. Makromol. Chem., 37, 1(1974).
- 8.- Elgood, B.G., Gulbekian, E.V., Kinsler, D, Polymer Letters, 2, 257(1964) .
- 9.- Bataille, P., Van, B.T., Pham, Q.B., J. Appl. Polym. Sci., 22, 3145(1978) .
- 10.- Krackeler, J.J., Naidus , H., J. Polym. Sci. Part C, 27, 207 (1969).
- 11.- Chujo, K., Harada, J., Tokuhara, S., Tanaka, K.; J. Polym. Sci. Part C, 27, 321(1969).
- 12.- Misra, S.C., Pichot, C., El-Aasser, M.S., Vanderhoff, J.W., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 17, 567 (1979).
- 13.- Misra, S.C., Pichot, C.; El-Aasser, M.S., Vanderhoff, J.W., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 21, 2383 (1983).
- 14.- Šňupárek, J., Krška, F., J. Appl. Polym. Sci., 20, 1753 (1976).
- 15.- Šňupárek, J., Acta Polymerica, 32, 368(1981).
- 16.- Šňupárek, J., Krška, F., J. Appl. Polym. Sci., 21, 2253 (1977).
- 17.- Guillot, J., Rios-Gerrero, L., Makromol. Chem., 183, 1979 (1982).
- 18.- Šňupárek, J.; Kašpar, K., J. Appl. Polym. Sci., 26, 4081 (1981) .
- 19.- Pichot, C., Llauro, M., Pham, Q.T., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 2619 (1981) .
- 20.- El-Aasser, M.S., Makgawinata, T., Vanderhoff, J.W., Pichot, C., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 21, 2363(1983) .

- 21.- Nomura, M., Harada, M., Eguchi, W., Nagata, S., Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 24(1976).
- 22.- Dunn, A.S., Chong, L.C.H., Br. Polym.J., 2, 49(1970).
- 23.- Vanderhoff, J.W., Am.Chem.Soc.Symp.Ser., 165 (1981).
- 24.- Šňupárek, J., Tuťálková, A., J. Appl. Polym. Sci., 24, 915 (1979).
- 25.- Šňupárek, J., J. Appl. Polym. Sci., 24, 909(1979) .
- 26.- Omi, S., Negishi, M., Tanaka, J., Iso, M., Annual Report of SMERL, Tokyo Univ. of Agri.& Tech., 1, 107(1983) .
- 27.- Omi, S., Negishi, M., Tanaka, J., Iso, M., J.Chem.Eng.Japan, 16, 248(1983) .
- 28.- Smith, W.V., Ewart, R.H., J.Chem.Phys., 16, 592(1948).

4.- TANGA - ERREAKTORE JARRAIEN DISEINUA

Latex sintetiko asko, kautxuak adibidez, tonelaje handitan erdiesten dira. Kasu hauetan, prozesu jarraiak abantaila handiak ditu, eskulanaren kostuak jaitsi, prozesuaren kontrola errazagotu eta kalitate uniformeko produktua lortzen bait da. Gaur egun butadieno/estireno (SBR), neopreno/estireno (NSR), kloropreno (CR), PVC, akrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS) kautxuak erreaktore jarraiak erabiliz lortzen dira. Sistema hauek, seriean konektatutako tanga-erreaktoreen bateriaz osatuta daude. Erreakzionatzaileak lehenengo erreaktorean elikatzen dira eta azkenekotik produktuak atera. Batzutan, erreakzionatzaileak baterian zehar ere elikatzen dira. Beroa ator kalorifugatuen bidez edota barne-hodibihurrez trukutzen da. SBRaren ekoizpenean adibidez, 12-15 tanga-erreaktore seriean dituzten bateriak erabiltzen dira erreaktore guztien tamainua berdina delarik, 9 eta 14 m³ artekoa. Bateria osoaren batezbesteko egoitza-denbora 8 ordukoa izaten da. Baina badirudi azken urte hauetan tanga-kopuru txikiagoa eta tamainu desberdinez osatutako erreaktore-bateriak erabiltzeko joera ageri dela.[1]

Bestalde, bateriaren lehenengo erreaktore bezala hodizko erreaktorea jar daiteke. Honen abantaila garrantzitsuena zera da, sistemaren egonkortasun handiagoa lortzen dela, interean konbertsioak izaten dituen oszilazioak gutxituz. Zenbait kasutan, monomero-, ur-, edota emultsionatzaile-korronteak sartzen dira baterian zehar, partikulen sor-keta, kopolimeroen konposizioa, partikulen morfologia eta partikulen tamainu-banaketa kontrolatzeko bide bezala.

Tanga-erreaktore jarraien eta desjarraien arteko diferentzia nabarmenenak ondokoak dira [1]

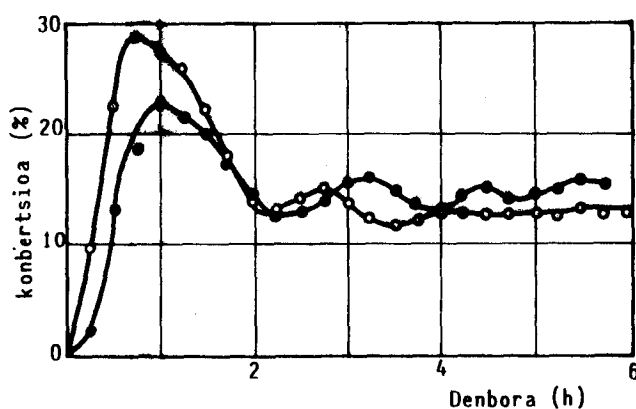
- Tanga-erreaktore jarraien egoitza-denboren banaketa oso zabala da. Honen ondorio bezala, partikulen hazkuntza-denboren banaketa eta beraz, tamainuena, zabaldu egiten da (egoitza-denboren banaketari buruzko xehetasun gehiago 2 erreferentzian aurkituko du irakurleak).

- Erreaktore desjarraietan elikaduran aurkitzen diren inhibitzaileek polimerizazioaren hasieran erreakzionatuko dute, ondoren erreakzioak era normalean jarraitzen duelarik. Jarraietan aldiz, inhibitzaileak jarraiki elikatzen direnez, operazioa abiadura txikiagotan egin ahal izango da.
- Erreaktore desjarraian, kopolimeroaren konposizioa denborekin aldatuz doa etengabeki. Hasieran, kopolimeroa erreaktiboena den monomeroan aberatsagoa da, erreakzioaren bukaera aldean alderantzizkoa gertatzen delarik. Erreaktore jarraian erdietsitako kopolimeroak konposizio homogenoa du erreaktoreak egoera geldikorrean lan egiten badu. Baina bateriaren tanga desberdinetan ekoiztutako kopolimeroek konposizio desberdina izaten dute.
- Erreakzionatzaile desberdinen gehiketa (bai erreakzioaren hasieran bai baterian zehar) korrante desberdinez egiten da, beraz, korrantea erreaktorean oso azkar eta guztiz nahasteko behar den nahaste-maila aseguratu beharko da. Hastarazlearen gehiketa kritikoa gertatzen da. Normal ki erabiltzen diren hastarazleak elektrolitoak dira; hauen kontzentrazioaren handitze lokalak flokulazioak sortzen ditu. Monomeroak ere kontu handiz elikatu behar dira, polimerizazioa difusionalki kontrolaturik gerta ez dadin.
- Erreaktore desjarraian bero-ezabapena aldakorra den bitartean, jarraian jarraiki egiten da (operazioa egoera geldikorrean dela suposatuz).
- Tanga-erreaktore jarraiak gas/likido fasearterik gabe lan egin dezake. Baldintza hauen pean, koaguloak eratzeko arriskua txikitu egiten da [3-6]. Baina aldiz, erreaktorea garbitu nahi denean operazioa gelditu egin beharko da.
- Erreaktore jarraien bidez lortzen den konbertsio-eremua operazio desjarraiaren batezbesteko konbertsioa baino hantu diagia izaten da. Hau dela eta, adarkatze eta cross linking gehiago gertatzen dira erreaktore jarraian.

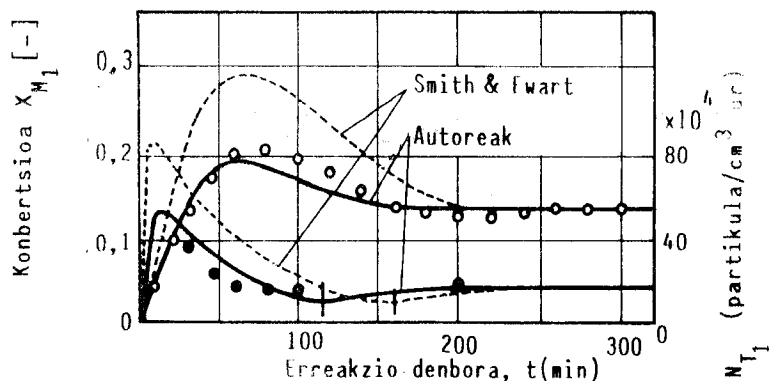
4.1.- TANGA-ERREAKTORE JARRAIAREN DISEINUA

Tanga erreaktore jarraien sistemek egoera geldikorrean lan egiten duten kasuetan bakarrik erabil daitezke. Baina instalazioa mar-txan jartzeko prozesuan sistemak ez du egoera geldikorrean lan egiten. Egoera geldikorra erraz lortuko balitz eta denbora-tarte txikian, honek ez luke inongo garrantzirik izango, hasieran lortutako polimeroa buka-eran lortuko litzatekeenaren oso frakzio txikia izango bait litzateke. Tamalez, egoera ez-geldikorraren tarte hau kontrolatzea oso zaila ger-tatzen da eta luze iraun dezake, egoera geldikorra noiz lortuko den jakin gabe. Adibide gisa, literaturan argitaraturiko zenbait emaitza agertuko dira.

Brooks eta *Iag*-ek [7] tanga-erreaktore baten abiarazte-pro-zesua aztertu zuten estirenoaren polimerizazioan zehar. Erreaktorea has-tarazlerik gabeko erreakzio-nahastearekin bete zen eta erreakzio-tenpe-raturara eraman zen. Hau lortu zenean, hastarazledun erreakzio-nahas-tea ponpatu zen, erreakzioari hasiera emanez. 4.1 irudian, lortutako zen-bait emaitza erakusten da. Portaera oszilakor indargetua lortzen dela ikus daiteke. *Gershberg* eta *Longfieldek* [8] antzeko emaitzak lortu zituz-ten tanga-erreaktoreen bateriaren kasurako. *Nomura* eta *Iag*-ek [9] aldiz, lehenengo handitzearen ondoren sistemak oszilaziorik gabeko egoera gel-dikorra lortzen duela aurkitu zuten (4.2 irudia).

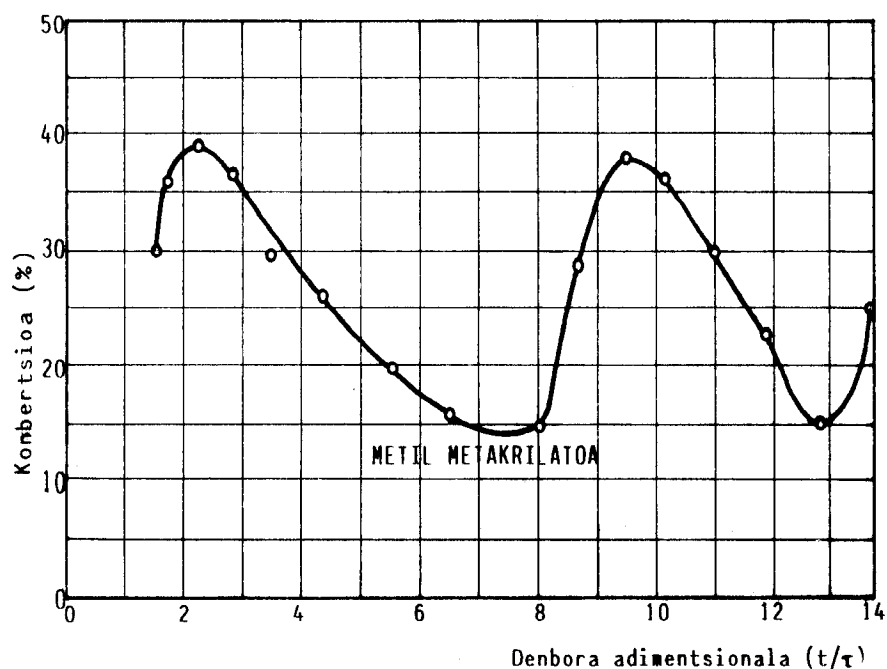


4.1 Irudia: Tanga-erreaktore jarraian lortutako konbertsioa vs denbora (7 erref.).



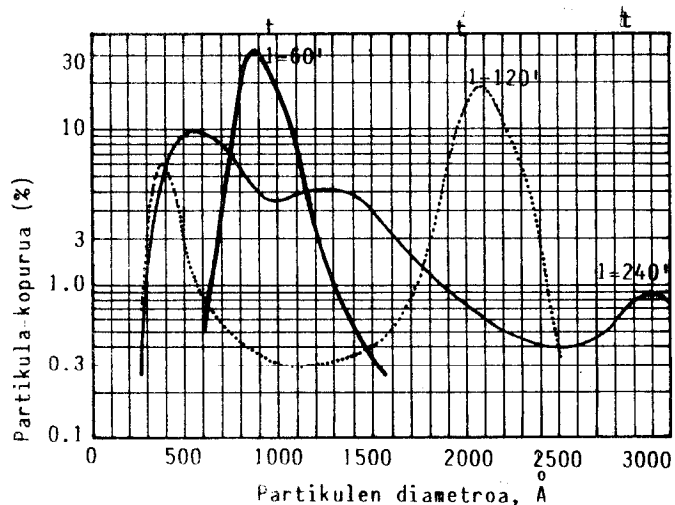
4.2 Irudia: Estirenoaren emultsio-polimerizazio jarraiaren bilakaera tipikoa.(a) : (o) konbertsioa; (•) partikula-kopurua (9 erref.).

Greene eta lag-ek [10] oszilazio nabarmenagoak aurkitu dituzte metil metakrilatoaren polimerizazioa aztertzerakoan (4.3 irudia).

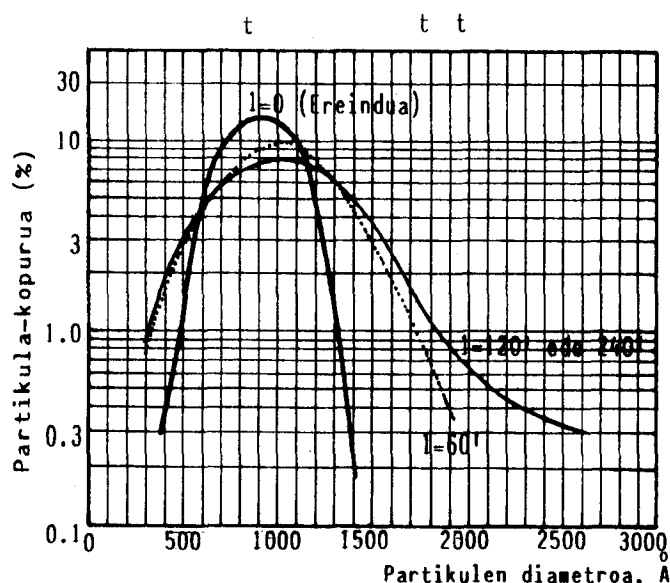


4.3 Irudia: Metil metakrilatoaren konbertsioaren bilakaera vs denbora. Baldintzak: $T = 40^\circ\text{C}$; $\tau = 20$ min; $S = 0,01$ mol/l; $I = 0,01$ mol/l; Monomeroa/ura = 0,43; $[\text{NaHCO}_3] = 0,01$ mol/l; $[\text{NaCl}] = 0,02$ mol/l (10 erref.).

Berensek [11] binil kloruaren polimerizazioa aztertzerakoan zera aurkitu zuen, partikulen tamainu-banaketan gertatzen ziren oszilazioak bortizki gutxitzer zirela erreaktorea polimerozko partikulaz erein dako korrante batez elikatzen zenean (4.4 eta 4.5 irudiak).



4.4 Irudia: Partikulen tamainu-banaketa denbora desberdinetan, erein gabeko korrante jarraian.



4.5 Irudia: Partikulen tamainu-banaketaren denbora desberdinetan, ereindako korrante jarraian.

Erreaktore baten abiaraztearen ikasketak agertzen dituen emaitza desberdinak direla eta, tanga-erreaktoreen dinamikaren egoera ez-geldikorreko funtzionamenduan ikerketa sakonago bat egitearen beharra ikusi da. Honela, etapa kritikoa oso ondo ezagutzen bada, posible izango da operazioak bideratzea egoera geldikorra oso azkar jadtets dadin. Beraz, nahaste osoko tanga-erreaktoreen diseinuaren azterketa egiterakoan, lehenik bere portaera dinamikoa (martxan jartzea) aztertuko da eta ondoren, bere funtzionamendua egoera geldikorrean.

4.1.1.- PORTAERA DINAMIKOA

Tanga-erreaktore jarraien portaera dinamikoa aztertzeko literaturan ageri diren ereduak ondoko bi taldetan bana daitezke:

- Partikulen tamainu-banaketan oinarritutako ereduak [12-15].
- Partikulen adinaren edota egoitza-denboren banaketan oinarritutako ereduak [16-18].

Hauetaz gain *Nomura* eta lag-ek[9] estirenoaren polimerizaziorako proposatutako ereduak aipatu beharra dago, zein ezin bait da goiko bi talde horietan sartu.

4.1.1.1.- PARTIKULEN TAMAINU-BANAKETAN OINARRITUTAKO EREDUAK

Funderburk[19] izan zen eredu-mota hau erabili zuen lehena. Hasiera batean partikulen tamainu-banaketan besterik oinarritzen ez baziren ere, ondoren, konbertsioa kalkulatzeko beharrezkoak diren monomeroaren eta hastarazlearen materi balantzeak kontsideratzen hasi ziren. *Kirillôv* eta *Ray*[15] izan ziren formulazio garatuena aurkeztu zutenak, *Min* eta *Ray*ren [14] eredu orokorra tanga-erreaktoreen dinamikaren ikasketarako aplikatuz.

Azalpena era ulerterrazean eta mailaz-maila egitearren, lehenik *Thompson* eta *Stevens*ek[13] garatutako populazio-balantzea aurkeztuko da, hau jakin ondoren partikulen tamainu-banaketa kalkulatzeko posible izango baita eta azkenik *Kirillov* eta *Ray*ren eredua azalduko da.

4.1.1.1.1.- Thompson eta Stevens-en eredua [13]

$n_i(\sigma, t)$ nomenklaturaren bidez definitzen dute, t denbora batean i erradikal eta σ tamainua duten partikulen frakzioa (ohar be-
di irakurlea definizio bera 2.5 atalean erabilia izan dela, partikulen tamainu-banaketa erreaktore desjarraian kalkulatzeko).

Partikula hauen populazio-balantzea ondokoa da:

$$\frac{\partial n_i(\sigma, t)}{\partial t} + \frac{\partial (n_i(\sigma, t) \cdot R_{\sigma_i})}{\partial \sigma} = \frac{[n_i(\sigma, t)]_0 - [n_i(\sigma, t)]_1}{\tau} + r_{n_i(\sigma, t)} \quad (4.1)$$

$$\left[\begin{array}{l} n_i(\sigma, t) \text{ partikula-} \\ \text{-kopuruaren abiadura} \\ \text{aldaketa denborare-} \\ \text{kiko.} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} n_i(\sigma, t) \text{ partikulen} \\ \text{desagertze-abiadura} \\ \text{-partikulen hazkun-} \\ \text{tza dela eta} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} n_i(\sigma, t) \text{ partikulen} \\ \text{sarrera-irteera} \\ \text{erreaktorean} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} n_i(\sigma, t) \text{ par-} \\ \text{tikulen} \\ \text{eraketaren} \\ \text{abiadura} \\ \text{netoa} \end{array} \right]$$

non: R_{σ_i} , i erradikal dituen partikula baten tamainu-hazkuntzaren abiadura;
 τ , batezbesteko egoitza-denbora eta
 $r_{n_i(\sigma, t)}$, partikula berrien eraketaren abiadura netoa bait dira.
 $[n_i(\sigma, t)]_0$ eta $[n_i(\sigma, t)]_1$, erreaktorean sartzen eta erreaktoretik ateratzen diren partikulei dagozkien gaiak dira.

σ , partikulen bolumena bada, R_{σ_i} , homopolimerizazioaren kasurako honela adierazten da:

$$R_{\sigma_i} = R_{v_i} = \frac{k_p}{N_A} \frac{\phi_m}{1 - \phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} i \quad (4.2)$$

non: R_{v_i} , i erradikal dituen partikula baten bolumenaren hazkuntz abiadura.

k_p , propagazio-konstantea.

N_A , Avogadro-ren zenbakia.

ϕ_m , monomeroak betetzen duen partikularen bolumen-frakzioa.

ρ_m eta ρ_p , monomero eta polimeroaren dentsitateak eta

i , partikularen erradikal-kopurua bait dira.

Thompson eta *Stevens*ek [13] $r_{n_i}(\sigma, t)$ gaia *Smith* eta *Ewart*en [20] errekusio-formularekin identifikatu zuten.

$$r_{n_i}(\sigma, t) = c [(i+2)(i+1)n_{i+2}(\sigma, t) - i(i-1)n_i(\sigma, t)] + \frac{\rho_t}{N} [n_{i-1}(\sigma, t) - n_i(\sigma, t)] + k_d [(i+1)n_{i+1}(\sigma, t) - i n_i(\sigma, t)] \quad (4.3)$$

non: c , bukatze-koefizientea $c = k_t / N_A$ v.

ρ_t , erradikalen sartze-abiadura partikuletan eta

k_d , erradikalen desortzio-abiadura partikuletatik bait dira.

Azpiindize negatiboa duen gaia desagertu egiten da. k_d eta ρ_t tamainuarekiko independenteak kontsideratzen dira (tamainuarekiko dependenteak diren formulazioak [13] erreferentzian agertzen dira).

Bistan dagoenez, *Thompson* eta *Stevens*ek partikulak mizelatetik era zitezkeela eta baita koaleszentziaren eragina ere ahaztu zitezuten. Bestalde, (4.2) ekuazioa egoera geldikorraren kasurako besterik ez zuten integratu.

4.1.1.1.2.- Ray eta lag-en eredua [14,15]

Mn eta *Ray*ren [14] eredu orokorra tanga-erreaktore jarraian egindako polimerizazioaren kasurako zuzenean aplikatzean ondoko populazio-balantzea lortzen da.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i(v,t)}{\partial t} = & c [(i+2)(i+1)n_{i+2}(v,t) - i(i-1)n_i(v,t)] + \\ & + \frac{\rho_t}{N} [n_{i-1}(v,t) - n_i(v,t)] + k_d [(i+1)n_{i+1}(v,t) - i n_i(v,t)] - \\ & - \frac{\partial \left[\frac{k_p}{N_A} \frac{\phi}{1-\phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} n_i(v,t) \cdot i \right]}{\partial \sigma} + C_i(v,t) \end{aligned} \quad (4.4)$$

$i = 0, 1, \dots$; kasuetarako

$C_i(v,t)$ gaiak partikulen sarrera eta/edo iteera sistematik, eta partikula hauen eraketa erreakzio-ingurunean dagoen emultsionatzailetik abiatuz (batez ere mizela-itxuran) hartzen ditu kontutan. j , partikula bakoitzeko dagoen erradikal-kopuru maximoa da.

$n_0(v,t)$ partikulen kasuan, $C_0(v,t)$ gaiak honelako itxura hartzen du.

$$\begin{aligned} C_0(v,t) = & \frac{[n_0(v,t)]_0 - [n_0(v,t)]_1}{\tau} + \frac{N^2}{N} \int_0^v K_{11} n_0(v-v',t) n_0(v',t) dv' - \\ & \left[\begin{array}{l} n_0(v,t) \text{ partikulen} \\ \text{sarrera-iteera} \\ \text{erreaktorean} \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{l} n_0(v,t) \text{ partikulen eraketa} \\ \text{koaleszentziaz} \end{array} \right] \\ - & \frac{N^2}{N} n_0(v,t) \sum_{i=0}^j \int_0^\infty K_{11} n_i(v',t) dv' + K_{11} \frac{N_m \cdot N}{N} \cdot n_0(v - v_m, t) - \\ & \left[\begin{array}{l} n_0(v,t) \text{ partikulen desagerketa} \\ \text{beste partikulekin koaleszitzen} \\ \text{direlako} \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{l} n_0(v,t) \text{ partikulen eraketa} \\ \text{mizelekin koaleszitzen dire} \\ \text{lako.} \end{array} \right] \\ - & K_{11} \frac{N_m \cdot N}{N} n_0(v,t) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\left[\begin{array}{l} n_0(v,t) \text{ partikulen desagerketa} \\ \text{beste mizelekin koaleszitzen di} \\ \text{relako.} \end{array} \right]$$

Ekuazio honetan, N_m , mizela-kopurua cm^3 ur bakoitzeko da;
 v_m , mizela baten bolumena;
 K_{11} , gatzapen-abiaduraren konstantea
 zeinak partikulen tamainuaz dependa-
 tzen bait du (ikus 2.2.2.3 atala);
 j , erradikal-kopuru maximoa partikulako;
 N , partikula-kopuru totala da, eta hone-
 la adierazten da:

$$N = \sum_{i=0}^j N_i = \sum_{i=0}^j \int_0^{\infty} n_i(v, t) dv \quad (4.6)$$

$C_1(v, t)$ kasurako, ekuazioa aurrekoaren antzekoa da, baina bai mizelen bidez bai erradikalen hauspeaketaz sortzen diren partikula berriak kontutan hartzen ditu.

$$\begin{aligned} C_1(v, t) = & \frac{[n_1(v, t)]_0 - [n_1(v, t)]_1}{\tau} + \frac{N^2}{N} \int_0^v K_{11} n_1(v - v', t) n_0(v', t) dv' - \\ & - \frac{N^2}{N} n_1(v, t) \sum_{i=0}^j \int_0^{\infty} K_{11} n_i(v', t) dv' + K_{11} \frac{N_m}{N} N n_1(v - v_m, t) - \\ & - K_{11} \frac{N_m}{N} N n_1(v, t) - k_p [M]_w (R_{I_{jkrt}} + R_{M_{jkrt}}) \delta(v_0) + \\ & \quad \left[\begin{array}{l} \text{Erradikalen hauspeaketarik} \\ \text{partikula berrien eraketa} \end{array} \right] \\ & + \rho_A \frac{P_m}{N} \delta(v_m) \end{aligned} \quad (4.7)$$

$\left[\begin{array}{l} \text{Partikula berrien eraketa} \\ \text{erradikal bat mizeletan} \\ \text{sartzen delako.} \end{array} \right]$

non: $[M]_w$, monomeroaren kontzentrazioa fase akuosoan;
 $R_{I_{jkrt}}$, hastarazletik sortzen diren luzera kritikozko oligomeroen kontzentrazioa;
 $R_{M_{jkrt}}$, desorbitutako erradikaletik sortutako luzera kritikoa duten oligomeroen kontzentrazioa;
 ρ_A , erradikalen eraketa-abiadura totala fase akuosoan eta
 P_m , erradikal batek mizela batean sartzeko duen probabilitatea bait dira (erreaktore desjarraiari dagokion atalaren ekuazioaren bidez emanik dator).

Dirac-en delta-funtzioek zera adierazten dute, gai horien balioak

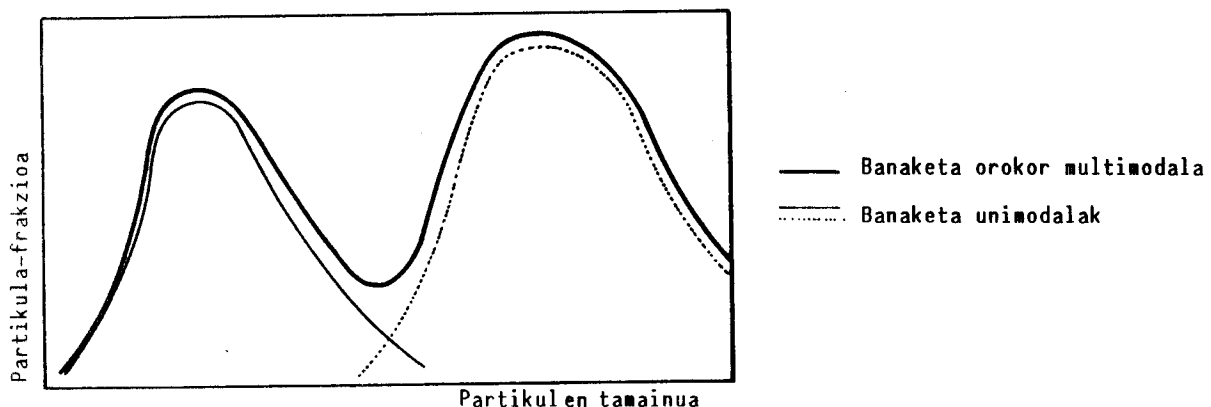
zero direla, fase akuosoan hauspeatzen den oligomeroari (v_0) edota mizelari (v_m) dagokion tamainuaren baliorako salbu.

$i = 2$ edota balio altuagoen kasuan, $C_i(v, t)$ honela gelditzen da:

$$C_i(v, t) = \frac{[n_i(v, t)]_0 - [n_i(v, t)]_1}{\tau} \quad (4.8)$$

(4.1) ekuazioak espresio integro-diferentzialak eta deribatu partzialetan dituen ekuazio-sistema bat adierazten du. 2.5 atalean agertu zen bezala, ekuazio hauek askatzeko erarik errazena tamainu-banaketen momentuak erabiltzea da, deribatu partzialetan dauden ekuazioak ekuazio diferentzialak bihurtzen bait dira orduan.

Emultsio-polimerizazioa tanga-erreaktore jarraian egitean, partikulen tamainu-banaketa multimodala lortzen dela ikusi da, partikula berriak sartzen direlako hain zuzen (ikus 4.4 irudia). Kasu hauetan jarraitu behar den prozedura zera da, banaketa orokor multimodala banaketa unimodalen serie batez osaturik dagoela kontsideratu (4.6 irudia) eta banaketa bakoitzarentzat (4.1) ekuazioaren antzeko populazio-balantzea garatu.



4.6 Irudia: Partikulen tamainu-banaketa multimodalaren deskonposaketa zenbait banaketa unimodaletan

n banaketa unimodalaren n momentua honela definitzen da:

$$\left[\mu_i^n(t) \right]_h = \int_0^\infty v^n [n_i(v, t)]_h dv \quad (4.9)$$

Populazio-balantzea momentuen funtzio bezala agertzeko hau-
xe egiten da:

$$\begin{aligned} \frac{d[\mu_i^n(t)]_h}{dt} = & \frac{\rho_t}{N} [\mu_{i-1}^n(t)]_h - \left(\frac{\rho_t}{N} + i(i-1)c + ik_d \right) [\mu_i^n(t)]_h + \\ & + n.i \frac{k_p}{N_A} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \frac{\rho_m}{\rho_p} [\mu_i^n(t)]_h + \int_0^\infty v^n [C_i(v,t)]_h dv \end{aligned} \quad (4.10)$$

h banaketaren partikula-kopuru totala hauxe da:

$$\sum_{i=0}^j [\mu_i^0(t)]_h \quad (4.11)$$

Hastarazlearen balantzea honela gelditzen da:

$$\frac{d[l_2]}{dt} = \frac{[l_2]_0 - [l_2]}{\tau} - k_I [l_2] \quad (4.12)$$

Monomeroaren balantzea ondokoa da:

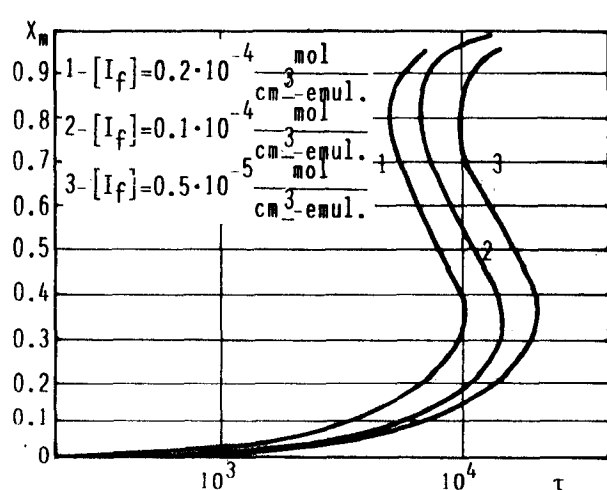
$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_0 - M_1}{\tau} - \sum_h \frac{k_p}{N_A} [M]_{ph} q_h \sum_{i=0}^j [\mu_i^0(t)]_h \quad (4.13)$$

non: M , monomeroaren kontzentrazioa, erreaktorearen ur guztiarekiko;
 M_0 eta M_1 , erreaktorearen sarrerako eta irteerako monomeroen kon-
tzentrazioa ur guztiarekiko;
 $[M]_{ph}$ h banaketa duten partikuletan dagoen monomero-kontzentra-
zioa eta
 q_h , banaketa horretako batezbesteko erradikal-kopurua bait dira.

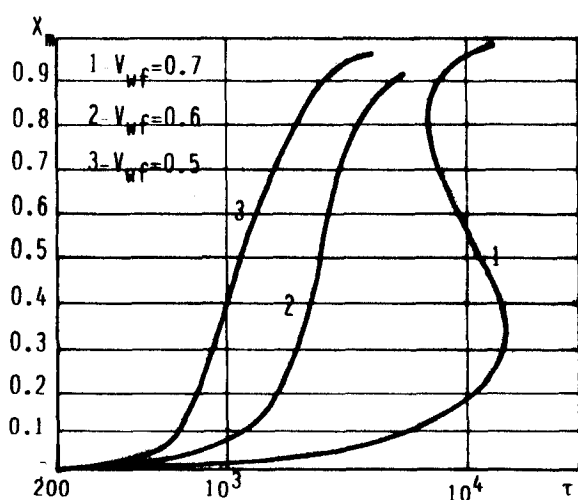
(4.10) - (4.13) ekuazioak ekuazio diferentzialak dira eta *Runge-Ku-*
tta metodoaren bidez integra daitezke. Integratu ondoren lortzen dena

erreaktorearen abiarazte-prozesuan zeharreko partikulen tamainu-banaketen garapena eta konbertsioa dira. Aipatu beharra dago ρ_A , ρ_t eta P_m bezalako parametroak kalkulatzeko 2.2.2.2 ataleko materi balantzeen antzekoak egin beharko direla.

Kirillov eta Rayk [15] ekuazio hauek integratzean lortu zituzten emaitzen artean, egoera geldikor asko existitzen direla aurrezaten dute la aipatu behar da bereziki. 4.7 eta 4.8 irudietan hastarazlearen kontzentrazioak eta elikaduran dagoen ur-bolumenaren frakzioak egoera geldikor anizkoitzen fenomenoan duten eragina agertzen da. Ikus daitekeenez, ur-kantitatea handitzean egoera geldikor anizkoitza desagertu egiten da. Autore hauek ez dute emaitza esperimentalen bidez frogatzen ereduak aurrezaten duena.



4.7 Irudia: Elikadurako hastarazlearen kontzentrazioak egoera geldikor anizkoitzen fenomenoan duen eragina [(15) erref.]



4.8 Irudia: Ur-bolumenaren frakzioaren eragina egoera geldikor anizkoitzen fenomenoan [(15) erref.]

4.1.1.2.- EGOITZA-DENBOREN BANAKETAN OINARRITUTAKO EREDUAK

Hamielc eta lag-ek [16,18] proposaturiko ereduak ez du partikulen tamainu-banaketa lortzekoibilitaterik ematen baina bere bidez, konbertsioa, partikulen kopuru totala, hauen diametroa, azalera eta bolumen totala kalkula daitezke. Tamainu totalaren eta partikula-kopuruaren arteko zatiketak batezbesteko tamainua ematen digu.

Balantzeak ondokoak dira:

- Partikula-kopuru totalaren balantzea

$$\frac{d N (t)}{dt} = - \frac{N(t)}{\tau} + f (t) \quad (4.14)$$

$f(t)$, partikulen eraketa-abiadura netoa, eta honela adierazten da:

$$f(t) = \rho_A P_m + \rho_A P_h \quad (4.15)$$

non: ρ_A , erradikalen sortze-abiadura totala;

P_m , erradikal batek mizeletan sartzeko duen probabilitatea, eta

P_h , nukleazio homogeneo gertatzeko probabilitateak bait dira.

Hamielec eta lag-en arabera probabilitate hauek ondorengoak dira:

$$P_m = \frac{k_{a_m} A_m V_p(t) / (1 - V_p(t))}{k_{a_p} A_p V_p(t) / (1 - V_p(t)) + k_{a_m} A_m V_p(t) / (1 - V_p(t)) + k_{p_w}} \quad (4.16)$$

$$P_h = \frac{k_{p_w}}{k_{a_p} A_p V_p(t) / (1 - V_p(t)) + k_{a_m} A_m V_p(t) / (1 - V_p(t)) + k_{p_w}} \quad (4.17)$$

k_{a_m} eta k_{a_p} , abosortzio-konstanteak mizeletan eta partikuletan partikularen bolumen-unitateko izanik;

A_m eta A_p , mizelen eta partikulen azalera totalak;

$V_p(t)$, partikula guztiak betetako bolumena eta

k_{p_w} , propagazio-konstantea fase akuosoan uraren bolumen-unitateko.

Erradikalen sortze-abiadura totala hauxe izango da:

$$\rho_A = R_I(t) + \int_0^t k_{de}(t, \tau) n(t, \tau) q(t, \tau) d\tau \quad (4.18)$$

[Hastarazlearen deskon-
posaketagatiko erradi-
kalen sorketa.] [Desorbitutako erra-
dikalen batuketa]

non: $n(t, \tau)$, τ denboran eratu ziren eta t denboran erreaktorean dauden partikula-kopurua eta

k_d , partikuletako erradikalen desortzio-konstantea bait dira.

Batezbesteko erradikalen kopurua ondoko espresioaren bidez adierazten da [17]:

$$q = \left(\frac{k_p R_I(t) m(t)}{24 \pi D_w \delta k_{fm}} \right)^{1/2} \left(\frac{a_p(t, \tau)}{A_p(t)} \right)^{1/2} \quad (4.19)$$

Ekuazio honetan $m(t)$, uraren eta partikularen arteko monomeroaren banatze-koefizientea da;

D_w , monomeroaren barreiapen-koefizientea uretan;

δ , desorbitutako erradikalaren barreiapen-koefizientea;

k_{fm} , monomeroari transferentzi konstantea eta

$a_p(t, \tau)$, $n(t, \tau)$ partikula baten azalera.

(4.19) ekuazioa kontutan izanik, (4.18) ekuazioaren integrazioa honela gelditzen da:

$$\rho_A = R_I(t) + \frac{1}{2} \left[k_d^0 R_I(t) \right]^{1/2} \frac{N(t)}{[A_p(t)]^{1/2}} \quad (4.20)$$

k_d^0 , ondoko espresioaren bidez emanik dator

$$k_d^0 = k_d(t, \tau) a_p(t, \tau) \quad (4.21)$$

Hastarazlearen bidez sortutako erradikalen sortze-abiadura ondorengoa da:

$$R_i(t) = 2 k_{if} [I_2] \quad (4.22)$$

$[I_2]$ -ren balioa hastarazlearen materi balantzea integratuz lor daiteke ((4.12) ekuazioa):

$$[I_2] = \frac{[I_2]_0}{1 + k_d \tau} \left\{ 1 - \exp \left[- (1 + k_d \tau) \frac{t}{\tau} \right] \right\} \quad (4.23)$$

Emultsio-polimerizazioan erabiltzen diren hastarazle gehienak erdibizitza-denbora luzea izaten dute, beraz, $1 \gg k_d \tau$ eta (4.23) ekuazioa honela gelditzen da:

$$[I_2] = [I_2]_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (4.24)$$

- Partikulen diametro totalari dagokion balantzea.

$$\begin{aligned} \frac{d D_p(t)}{dt} = & \frac{- D_p(t)}{\tau} + \frac{k_p}{N_A} \frac{\rho_m}{\rho_p} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} q(t) \left(\frac{18}{\pi} \right)^{1/3} N(t) + \\ & + d_p(t,t) f(t) \end{aligned} \quad (4.25)$$

$\left[\text{Metaketa} \right]$

$\left[\begin{array}{l} \text{Diametro totala-} \\ \text{ren galera parti-} \\ \text{kulak erreaktore} \\ \text{tik atera egiten} \\ \text{direlako.} \end{array} \right]$

$\left[\begin{array}{l} \text{Diametroaren handiketa} \\ \text{partikulak hazi egiten} \\ \text{direlako.} \end{array} \right]$

$\left[\begin{array}{l} t \text{ denboran eratzen} \\ \text{diren partikulen} \\ \text{ekarpena.} \end{array} \right]$

Azalera eta bolumen totalari dagozkien balantzeak hauetxek dira:

$$\frac{d A_p(t)}{dt} = \frac{- A_p(t)}{\tau} + \frac{k_p}{N_A} \frac{\rho_m}{\rho_p} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} q(t) \frac{6}{D_p(t)} N(t) + a_p(t,t) f(t) \quad (4.26)$$

$$\frac{d V_p(t)}{dt} = \frac{- V_p(t)}{\tau} + \frac{k_p}{N_A} \frac{\rho_m}{\rho_p} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} q(t) N(t) + v_p(t,t) f(t) \quad (4.27)$$

- Monomeroaren balantzea.

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_0 - M_1}{\tau} - R_p(t) \quad (4.28)$$

$R_p(t)$, monomeroaren kontsumitze-abiadura izanik.

Konbertsioa honela defini daiteke:

$$X(t) = \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Erreaktorean geldituko} \\ \text{litzatekeen monomeroa} \\ \text{erreakzionik ez balego.} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Erreaktorean dagoen} \\ \text{monomeroa erreakzioa} \\ \text{gertatzen denean.} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{l} \text{Erreaktorean geldituko litzatekeen} \\ \text{monomeroa erreakzioarik ez bale-} \\ \text{go} \end{array} \right]} \quad (4.29)$$

$$X(t) = \frac{M_0 (1 - e^{-t/\tau}) - M_1}{M_0 (1 - e^{-t/\tau})} \quad (4.30)$$

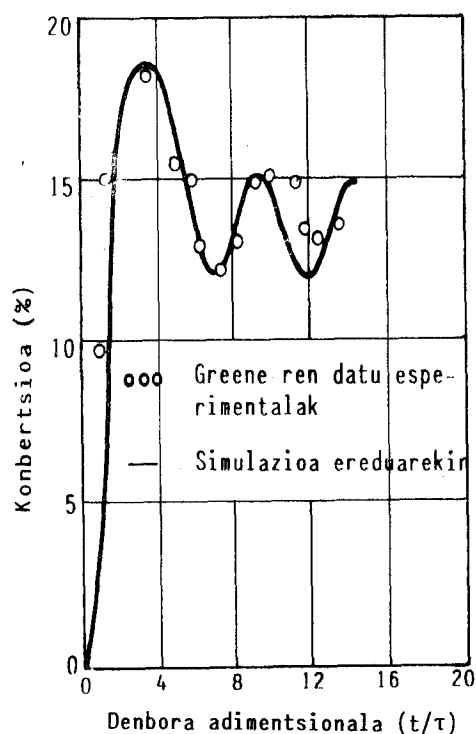
(4.30)ekuazioa t -rekiko deribatuz, zera lortzen da:

$$\frac{dX(t)}{dt} = \frac{-1}{M_0} \frac{\frac{dM(t)}{dt} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} M(t)}{(1 - e^{-t/\tau})^2} \quad (4.31)$$

(4.28) ekuazioa (4.31) ekuazioan ordezkatuz eta eragiketak eginez konbertsioaren ekuazioa lortzen da:

$$\frac{dX(t)}{dt} = \left[-\frac{X(t)}{\tau} + \frac{R_p(t)}{M_0} \right] \frac{1}{1 - e^{-t/\tau}} \quad (4.32)$$

Ekuazio hauen integrazioak *Greene* eta lag-en [10] datu esperimentalak doitzeari lotu du, 4.9 irudian ikus daitezkeen bezala.



4.9 Irudia: Konbertsioa vs denbora. Datu esperimentalen eta teorikoen arteko konparaketa binil azetatoaren emultsio-polimerizazioaren kasurako. [(17) erref.]

4.1.1.3.- NOMURA ETA LAG-EN EREDUA

Tanga-erreaktoreen bateria batean egindako estirenoaren emultsio-polimerizazioaren kasurako *Nomura* eta lag-ek [9] hurrengo suposizioetan oinarritutako eredua eraiki zuten:

- a) Erreaktore bakoitza osoki nahastuta dago;
- b) Erreakzio-nahastearen dentsitate-aldaketa arbuiagarria da;
- c) Polimerozko partikula bakoitzak gehienez erradikal bat du;
- d) Erreaktoreen artean ez da polimerizaziorik gertatzen.

4.1 taulako eskema kontsideratuz, ondoko materi balantzeak eraiki daitezke *n* erreaktorearentzat.

a) Hastarazlearen kontzentrazioa:

$$\frac{d [I_2]_n}{dt} = \frac{[I_2]_{n-1} - [I_2]_n}{\tau} - k_I [I_2]_n \quad (4.33)$$

n azpiindizeak zein erreaktoreri dagokion adierazten du.

b) Erradikalen kontzentrazioa fase akuosoan, R_w :

$$\frac{d R_w}{dt} = \frac{R_w^{(n-1)} - R_w}{\tau} - k_1 N_m R_w - k_2 N R_w \quad (4.34)$$

c) Partikula-kopuru totala :

$$\frac{d N_n}{dt} = \frac{N_{n-1} - N_n}{\tau} + k_1 N_m R_{w_n} \quad (4.35)$$

N_m , cm^3 ur bakoitzeko mizela-kopurua izanik.

d) j luzerako polimero aktibozko kateak duen partikula-kopurua:

. $j = 1$ kasuan:

$$\begin{aligned} \frac{d N_{1,n}^*}{dt} = & \frac{N_{1,n-1}^* - N_{1,n}^*}{\tau} + k_1 N_m R_{w_n} + \frac{k_f}{N_A} [M]_p N_{1,n}^* + \\ & + k_2 N^0 R_{w_n} - \left(k_p [M]_p + \frac{k_f}{N_A} [M]_p + k_2 R_{w_n} \right) N_{1,n}^* \end{aligned} \quad (4.36)$$

. $j > 1$ kasuan:

$$\begin{aligned} \frac{d N_{j,n}^*}{dt} = & \frac{N_{j,n-1}^* - N_{j,n}^*}{\tau} + k_p [M]_p N_{j-1,n}^* - \left(k_p [M]_p + \frac{k_f}{N_A} [M]_p + \right. \\ & \left. + k_2 R_{w_n} \right) N_{j,n}^* \end{aligned} \quad (4.37)$$

Katea aktibatuak dituzten partikulen balantzea honela gelditzen da:

$$\frac{d N_n^1}{dt} = k_1 N_m R_{w_n} + k_2 N_n^0 R_{w_n} - k_2 N_n^1 R_{w_n} + \frac{N_{n-1}^1 - N_n^1}{\tau} \quad (4.38)$$

e) Monomeroaren kontzentrazioa:

$$\frac{d M_n}{dt} = \frac{M_{n-1} - M_n}{\tau} - \frac{k_p}{N_A} [M]_p N_n^1 \quad (4.39)$$

f) j luzerako polimerozko katea ez-aktiboen kontzentrazioa,

M_j :

$$\frac{d M_{j,n}}{dt} = \left(k_2 R_{w_n} + \frac{k_{fm}}{N_A} [M]_p \right) N_{j,n}^* + \frac{M_{j,n-1} - M_{j,n}}{\tau} \tag{4.40}$$

g) Emulsionatzailearen kontzentrazioa:

$$\frac{d S_n}{dt} = \frac{S_{n-1} - S_n}{\tau} \tag{4.41}$$

$$S_n = S_{m_i} + \left(\frac{36 \pi}{3 a_s} \right)^{1/3} v^{2/3} N \text{ izanik} \tag{4.42}$$

Hemen S_{m_i} , mizela-eran dagoen emulsioanatzzailearen kontzentrazioa da;
 a_s , tentsoaktibozko molekula batek betetzen duen azalera eta
 v , partikulen bolumena.

$$\left(\frac{36 \pi}{3 a_s} \right)^{1/3} v^{2/3} N \geq S_n \text{ bada, orduan, } S_{m_i} = 0 \text{ izango da, hau da, ez da}$$

molekula berriak eratzeko posibilitaterik izango.

1.Taula.- Oinarrizko erreakzioak estirenoaren polimerizazioan zehar.

Erreakzioa		Abiadura
Erradikalen eraketa	$I_2 + 2R$	$2 k_f [I_2]$
Partikulen eraketa	$R + m + N^1$	$k_{1m} N R$
Erradikalen sarrera partikula ez-aktiboetan	$R + N^o + N^1$	$k_{2w} R N^o$
Erradikalen sarrera partikula aktiboetan	$R + N^1 + N^o$	$k_{2w} R N^1$
Propagazioa	$P_j + M \rightarrow P_{j+1}$	$\frac{k_p}{N_A} [M]_p N^1$
Monomeroari transferentzia.	$P_j + M \rightarrow M_j + P_1$	$\frac{k_{fm}}{N_A} [M]_p N^1$

portaera dinamikoa aztertzeko beraiek eraikitako ereduak datu esperimentalekin guztiz bat datozela. Dena dela, bat etortze horiei buruz nahiko kritikiko izan behar da, zeren eta zenbait alditan parametroen doikuntzaren bidez lortzen bait da aipatutako datu esperimentalen eta teorikoen arteko parekotasuna eta kasu honetan ereduak ona dela frogatzeko datu esperimental asko izan behar da, normalki posible ez dena. Honek ez du esan nahi ereduak erabilgarriak ez direnik, baizik eta hauen mugak ezagutu egin behar direla. Konkretuki, gaur egun ez dago tanga-erreaktore jarrai baten portaera dinamikoa aurrez zehazki aurrean dezakeen eredurik, baina, joera garrantzitsuak agertzeko gai dira. Adibidez (17):

- a) Mizelen tamainuaren handitzeak oszilazioen maiztasuna handitzen du baina ez honela anplitudea, zein txikitu egiten bait du.
- b) Propagazio-konstantearen handitzeak oszilazioen maiztasuna zertxobait handitzen du eta anplitudea, aldiz, asko handitzen du.
- c) Partikulek harrapatzen dituzten erradikalen frakzioa handitzean oszilazioen anplitudea ere handitu egiten da.
- d) Erreaktorea hasiera batean emulsionatzailez eta monomeroz zamatuturik badago, hasierako tontorra handiagoa izango da.

4.1.2.- EGOERA GELDIKORREKO FUNTZIONAMENDUA

Egoera geldikorraren analisia 4.1.1 atalean azaldutako ereduak erabiliz egin daiteke, metatze-gaiak zero eginez. Bide hau autore desberdinek erabilia izan da [9, 13]. Dena dela, hemen *Poehlein* eta lag-ek [21, 22] garatutako ereduak aurkeztuko da.

4.1.2.1.- POPULAZIO-BALANTZEAK

Partikulak erreaktorean ez direla sartzen kontutan hartuz, polimerozko partikulen populazio-balantzea honela gelditzen da.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Denbora unitatean ateratzen diren partikulak} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Denbora unitatean eratzen diren partikulak} \end{array} \right] \quad (4.43)$$

$$N \cdot Q = \rho_t V \frac{A_m}{A} \quad (4.44)$$

non: V , uraren bolumena erreaktorean;

Q , uraren emaria;

A_m , mizelen azalera eta

A , emulsionatzailearen azalera bait dira.

$$A = a_s \cdot S \quad \text{denez}$$

$$N = \rho_t \tau \frac{A_m}{a_s \cdot S N_A} \quad \text{izango da} \quad (4.45)$$

A_m -ren balioa aurkitzeko eratu diren partikulen azalera kalkulatu behar da eta horretarako tamainu-banaketa ezagutu behar da.

Partikulen tamainu-banaketa honela kalkulatzen da: zinetikak *Smith* eta *Ewart* en II kasua jarraitzen badu, polimerizazio-abiadura ondorengoa izango da:

$$R_p = k_p [M]_p [R] = k_p [M]_p \frac{q}{N_A} N \quad (4.46)$$

Eta polimerizazio-abiadura partikula bakoitzeko, (R_{pp}), hau xe izango da:

$$R_{pp} = \frac{R}{N} = k_p [M]_p \frac{q}{N_A} \quad (4.47)$$

Monomeroa soberan baldin badago: $[M]_p = [M]_{pe}$

Hazkuntza bolumetrikokoaren abiadura hau xe da:

$$\frac{dv}{dt} = 4 \pi r^2 \frac{dr}{dt} = k_1 [M]_{pe} q \quad (4.48)$$

Integratuz, ondokoa lortzen da:

$$v = v_0 + 0,5 k_1 [M]_{pe} t \quad (4.49)$$

$$r^3 = r_0^3 + 3 k_1 \frac{[M]_{pe} t}{8 \pi} \quad (4.50)$$

Nahaste osoko tanga-erreaktore jarrai baten egoitza-denboren banaketa hurrengo ekuazioen bidez azaltzen da:

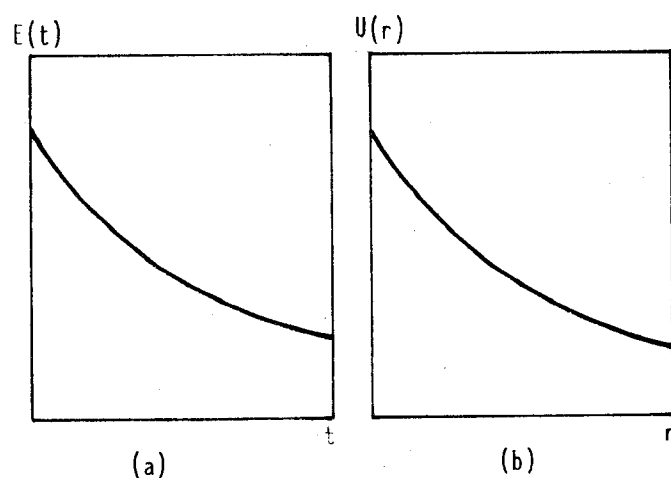
$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp (-t/\tau) \quad (4.51)$$

non: τ , batezbesteko egoitza-denbora eta

$E(t)dt$, t eta $t+dt$ arteko adina duten molekula -(edo partikula-) frakzioa bait dira.

Funtzio honen irudikapena 4.10 (a) irudian agertzen da.

Partikulek denbora-tarte desberdinak egiten badituzte erreaktorean, lortuko duten tamaina ere desberdina izango da. Bedi $U(r)$ 4.10(b) irudian agertzen den partikulen tamainu-banaketa. $U(r)dr$, r eta $r+dr$ arteko tamaina duten partikula-frakzioa izango da.



4.10 Irudia: Egoitza-denboren eta partikulen tamainu-banaketa nahaste osoko tanga-erreaktore jarraian.

t eta $t+dt$ arteko adina duten partikulek, hazte-denbora desberdina izan dutenez r eta $r+dr$ arteko erradioa izango dute. Erradio-tarte honetako partikulak $E(t)dt$ izango dira eta beste funtzioak propietate berdinak baditu, r eta $r+dr$ artean dauden partikulak $U(r)dr$ izango dira. Partikula-kopurua berdina da, eta beraz: $U(r)dr = E(t)dt$

$$U(r) = \frac{E(t) dt}{dr} = \frac{E(t)}{(dr/dt)} = \frac{\frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau)}{\frac{k_1}{8\pi} \frac{[M]_{pe}}{r^2}} \quad (4.52)$$

$q = 0,5$ hartzen delarik.

t gaia(4.50) ekuaziotik bakanduz eta (4.52) ekuazioan ordezkatuz ondorengoa lortzen da:

$$U(r) = \frac{8\pi r^2}{k_1 [M]_{pe} \tau} \exp \left[-(r^3 - r_0^3) \frac{8\pi}{3 k_1 [M]_{pe} \tau} \right] \quad (4.53)$$

Mizelen tamaina txikia bada ($r_0 = 0$), orduan:

$$U(r) = k_2 r^2 \exp \left[-\frac{k_2 r^3}{3} \right] \quad (4.54)$$

non $k_2 = 8\pi/k_1 [M]_{pe} \tau$ bait da.

Normalki datu esperimentalak banaketa-funtzio metakor batez ematen dira, eta funtzio hau ekuazio honen bidez lortzen da:

$$U(r) = \int_0^r U(r) dr = 1,0 - \exp(-k_2 r^3/3) \quad (4.55)$$

Partikulak nahiko handiak badira, $q > 0,5$ izateko adina, *Stockmayeren* [23] erlazioa edota q -ren kalkulurako 2.3 atalean emandako metodoetako bat erabili beharko da.

(4.45) ekuazioak parametro indeterminatu bat du, A_m , emulstionatzailearen azalera osoa eta polimeroaren azalera adsorbiturik dagoen emulstionatzailearen arteko kendura hain zuzen. Polimerozko partikulak emulstionatzailez osoki estalita daudela suposatzen bada:

$$A_m = a_s S N_A - A_p \quad (4.56)$$

non A_p partikulen neurri-banaketatik atera daitekeen polimerozko partikulen azalera bait da.

$$\begin{aligned} A_p &= N \cdot \bar{a} = N \cdot \int_0^\infty a U(r) dr = N \int_0^\infty 4\pi r^2 U(r) dr = \\ &= N 4\pi \int_0^\infty r^2 k_2 r^2 \exp\left[-\frac{k_2 r^3}{3}\right] dr = 3,61 \pi \left(\frac{2}{k_2}\right)^{2/3} N \end{aligned} \quad (4.57)$$

(4.45) (4.56) eta (4.57) konbinatuz, zera lortzen da:

$$N = \rho_t \tau \frac{a_s S N_A - 3,61 \pi \left(\frac{2}{k_2}\right)^{2/3} N}{a_s S N_A} \quad (4.58)$$

Berrordenatuz:

$$\frac{\rho_t \tau}{N} = 1 + 3,61 \pi \left(\frac{2}{k_2}\right)^{2/3} \frac{\rho_t \tau}{a_s S N_A} \quad (4.59)$$

Hazkuntza bolumetrikoaren konstantea, k_1 , honela azaltzen da: (ikus 2.2.2.1 atala)

$$k = \frac{k_p}{N_A [M]_{Pe}} \frac{\rho_m}{\rho_p} \frac{\phi_m}{1 - \phi_m} \quad (4.60)$$

Ekuazio hau (4.59) ekuazioan ordezkatzuz:

$$\frac{\rho_t \tau}{N} = 1 + \frac{\alpha_o \rho_t}{a_s S N_A} \left(\frac{k_p}{N_A} \frac{\rho_m}{\rho_p} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \tau \right)^{2/3} \quad (4.61)$$

Beraz polimerizazio-abiadura hauze izango da,

$$R_p = k_p \frac{[M]_{pe}}{2} \rho_t \tau / \left[1 + \frac{\alpha_o \rho_t \tau}{a_s S N_A} \left(\frac{k_p}{N_A} \frac{\rho_m}{\rho_p} \frac{\phi_m}{1-\phi_m} \tau \right)^{2/3} \right] \quad (4.62)$$

Erreakzio-abiadura ezagutuz, konbertsioa ondorengoa izango da:

$$X_1 - X_0 = \frac{R_p}{M_0} \quad (4.63)$$

M_0 , monomeroaren kontzentrazioa erreaktorearen sarrerako korrontean izanik.

4.1.2.2.- PISU MOLEKULARRAK

Nahaste osoko tanga-erreaktore jarrai batean eta transferentzi erreakzionik ez badago pisu molekularren banaketan bi faktorek eragiten dute. Lehena, antzeko tamainua duten partikulen artean tamainu molekularren aldaketa eragiten duen erradikal askoren sortzearen prozesu estokastikoa. Bigarrena, erradikal askeen batezbesteko sartze-abiadura desberdinak ematen dituen partikulen tamainu-banaketa, partikula handiek eta txikiek ez bait dituzte erradikalak erraztasun berdinaz harrapatzen: handiek, txikiek baino azkarrago harrapatzen dituzte erradikalak.

Katz, Skinner eta Saidel ek [24] r erradioa duen partikula txiki batean tamainu molekularren banaketa ondorengoa dela frogatu dute:

$$f(\overline{DP}_n) = (B/G) \exp(-B \overline{DP}_n / G) \quad (4.64)$$

non: $\overline{DP}_n$, polimerizazio-maila;

B, erradikal askeen batezbesteko iriste-abiadura eta

G, batezbesteko hedapen-abiadura bait dira.

Kasu honetarako eta latexa monodispertsoa bada $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2$ eta $B = \frac{\rho_t}{N}$ direla betetzen da. Latexa polidispertsoa bada B partikularen tamainuaren (edo r -ren) funtzio izango da. Funtzionalitate hau erradikal askeen higidurarentzat hautatu den ereduaren funtzio da. Erradikalen etorrera uniformea eta azalerarekiko proportzionala dela suposatzen bada, ondorengo ekuazioa betetzen da:

$$B = (\rho_t / N) (r^2 / \bar{r}^2) \quad (4.65)$$

non $\bar{r}^2$, r^2 -ren batezbestekoak baita.

Polidispertsoa den sistema batean tamainu molekularren banaketa globala determinatzeko partikula guztien eragina kontutan hartu behar da:

$$f(\bar{DP}_n) = (\rho_t / N) \int_0^\infty B f(\bar{DP}_n) U(r) dr \quad (4.66)$$

Erlazio honek polimeroaren produkzio-abiadura ez dela partikula-tamainuaren funtzio adierazten du (pisuan neurturik); hau *Smith* eta *Ewart* teoriaren 2. kasua da. Testuinguru honetan $f(\bar{DP}_n)$ zera da, erradikalen iriste-abiadura altua duten partikulek denbora motzean molekula asko produzitzen duteneko banaketa; baina molekula hauen batezbesteko tamainua txikia da eta horregatik, partikula handietan eratzen den polimeroaren pisu molekularra baxua da.

B -rentzat eredu bat aukeratzen bada (4.65) ekuazioa adibidez), (4.66) ekuazioa $\bar{M}_n$ eta $\bar{M}_w$ kalkulatzeko erabil daiteke probabilitate-teorien teknikak erabiliz. Kasu honetan $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 4,84$ dela lortzen da, sistema monodispertsoentzat auresandako balioa ($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$) baino dexente altuagoa.

4.1.2.3.- INHIBITZAILEAREN ERAGINA

Erreaktore desjarraian inhibitzaileak erreakzioaren hasiera atzeratzen du eta inhibitzailea ahitzen denean polimerizazioak normalki jarraitzen du aurrera. Erreaktore jarrai batean aldiz, honen eragina oso desberdina da. H_0 erreaktorearen sarreran dagoen inhibitzailearen

kontzentrazioa bada, materi balantzea horrela gelditzen da:

$$Q H_0 - Q H = r V \quad (4.67)$$

r inhibitzailearen desagertze-abiadura izanik. (4.67) ekuazioa berrordenatuz,

$$r = \frac{H_0 - H}{\tau} \quad (4.68)$$

Erradikalen eratze-abiadura inhibitzailearen aurrean hauxe izango da:

$$r_{i_{eff}} = \left(2 k_I f [I_2]_1 - \frac{r}{f_H} \right) \quad (4.69)$$

f_H = kontsumitutako erradikalak / inhibitzailezko mol-kopurua izanik.

$2 k_I f [I_2]_1 \leq \frac{r}{f_H}$ bada, erreaktorean ez da polimerizaziorik ematen; aldiz, $2 k_I f [I_2]_1 \geq r/f_H$ bada, polimerizazioa gertatuko da.

Hastarazlearen kontzentrazioa erreaktorean materi balantzea eginez lortzen da:

$$[I_2]_1 = \frac{[I_2]_0}{1 + k_I \tau} \quad (4.70)$$

Inhibitzaile guztia lehenengo erreaktorean ahitzen bada, bigarren erreaktoreko haste-abiadura hauxe izango da $2 k_I [I_2]_2 f$

4.1.3.- HOBERENATZEA[25]

Tanga-erreaktoreen bateriak eskala handiko produkzioak lortzeko erabiltzen dira. Beraz, instalazioek era hobereanean lan egiteak garrantzi ekonomiko handia izango du. Nahiz eta hoberenatze-teknikak orokorrak izan, optimazio bakoitza polimerizazioa garatzen doan eskema zinetiko konkretuan oinarritu beharko da. Atal honetan, estirenoaren emultsio-polimerizazioaren prozesu jarraiaren hobereneratzea aztertuko da eta horretarako, *Nomura* eta lag-en [9] eredu, 4.1.1.3 atalean emandakoa hain zuzen, erabiliko da.

Erreaktore jarraiko bateri batean partikula gehienak lehenengo erreaktorean eratzen dira [22]. Polimerizazio-abiadura dagoen partikula-kopuruarekiko proportzioala denez, bateriaren erreaktore-kopurua gutxitu egin liteke lehenengo erreaktorean eratutako partikula-kopurua handituko balitz. Hau, hastarazlearen eta emultsionatzailearen kontzentrazioa elikaduraren korrontean handituz edota lehenengo erreaktorearen tenperatura txikituz [8]egin daiteke. Aipatutako lehenengo probabilitatea ez da gomendagarria, produkzio-kostuak handituko bait lituzke eta era berean, ez-purutasunak azken polimeroan. Tenperaturaren beherapena aldiz, ondoren esplikatu diren teknikekin batera aplikatu daiteke.

Egoera geldikorrean, partikula-kopuruaren balantzea ((4.35) ekuazioa) honela gelditzen da:

$$N = \frac{\rho_A \tau}{1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{N M_m}{S_m}} \quad (4.71)$$

Emultsionatzailearen balantzea, egoera geldikorrean, ondorkoa da:

$$S_F = S_m + \left(\frac{36 \pi}{a_s} \right)^{1/3} v^{2/3} N \quad (4.72)$$

S_F , emultsionatzailearen kontzentrazioa elikaduran izanik, $v = \mu \tau$ denez

$$S_m = S_F - (36 \pi)^{1/3} (\mu \tau)^{2/3} \frac{N}{a_s} = S_F - \beta N \quad (4.73)$$

(4.73) ekuazioa (4.71) ekuazioan ordezkaturik eta N bakanduz, hurrengo espresioa lortzen da:

$$N = \frac{(S_F - \rho_A \tau \beta) - \sqrt{(S_F - \rho_A \tau \beta)^2 - 4 \left(\beta - \frac{k_2}{k_1} M_m \right) \rho_A \tau S_F}}{2 \left(\beta - \frac{k_2}{k_1} M_m \right)} \quad (4.74)$$

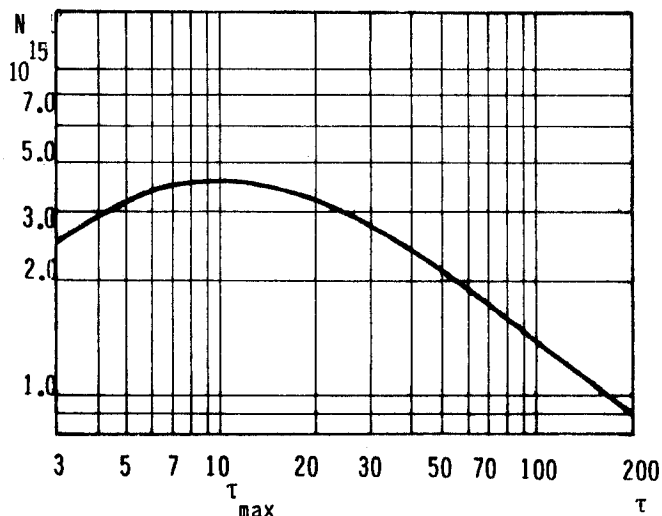
Ekuazio honen muga kasuak ondokoak dira:

$$\tau \rightarrow 0 \quad N = \rho_A \tau \quad (4.75)$$

$$\tau \rightarrow \infty \quad N = \frac{S_F}{\beta} = 0,21 (\mu \tau)^{-2/3} (a_S S_F) \quad (4.76)$$

4.11 irudian muga kasu hauen irudikapena agertzen da.

4.11 Irudia: Partikula-kopurua vs. denbora espaziala.



Partikula-kopuru maximoa lortzen deneko denbora espaziala, (4.74) ekuazioa deribatuz eta zeroarekin berdinduz lortzen da. Denbora espazial hori, hain zuzen, hurrengoa da:

$$\tau_{\max} = 0,25 \mu^{-4/7} \left[\frac{\rho_A}{(k_1/k_2) M_m} \right]^{-3/7} (a_S^2 S_F)^{-3/7} \quad (4.77)$$

Goian aipaturiko denbora espaziala eta erreaktore desjarraian mizelak desagertzen direneco denbora ondoko ekuazioaren bidez erlazionaturik daude:

$$\tau_{\max} = 0,83 t_{c_1} \quad (4.78)$$

Erreakzio-tenperatura igotzean ρ_A handitu egiten da eta $\tau_{\max}$ txikitu.

Partikula-kopuru maximoa hauxe da:

$$N_{T_{\max}} = 0,32 a_s^{3/7} \left[\frac{\rho_A}{\left(\frac{k_1}{k_2} \right) M_n} \right]^{2/7} \mu^{-2/7} S_F^{5/7} \quad (4.79)$$

eta erreaktore desjarraian lortzen den partikula-kopuru maximoarekin konparatuz, zera ikusten da:

$$N_{\max} = 0,57 N_{\text{desjamaia}} \quad (4.80)$$

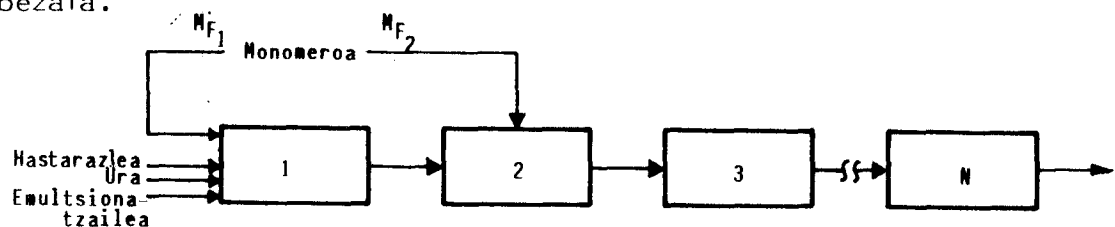
$\tau_{\text{pistoia}} = t_{c_1}$ egoitza-denborako pistoi-fluxuzko erreaktorea erabiliko balitz, eratutako partikula-kopurua erreaktore desjarraian eratutakoaren berdina izango litzateke, beraz

$$\tau_{\text{pistoia}} = t_{c_1} = 1,2 \tau_{\max} \quad (4.81)$$

$$N_{\text{pistoia}} = N_{\text{desjarraia}} = 1,75 N_{\max} \quad (4.82)$$

Tanga-erreaktore jarraia baino %20 handiagoa den pistoi-fluxua erabiliz %75 partikula gehiago lor daiteke.

Lehenengo erreaktoreak $\tau_{\max}$ edota $\tau_{\text{pistoia}} = t_{c_1}$ baldintzapean lan egiten duenean, monomeroaren konbertsioa oso txikia da, monomero gehiena erreakzionatu gabe pasatzen delarik 2. erreaktorera. Bistan denez, posible litzateke lehenengo erreaktorearen bolumena txikitzea, monomero parte bat bakarrik elikatuz, 4.12 irudian agertzen den bezala.



4.12 Irudia: Lehenengo erreaktorean eratzen den partikula-kopurua handitze ko proposatutako instalazioaren eskema. [(25) erref.]

Kasu hau numerikoki aztertu aurretik, komenigarria da erreaktore desjarraian monomero-kopuru txikiarekin lan egitean gertatzen diren fenomenoak aztertzea [26]

Honela, posible da monomerozko tantak desagertu ondoren oraindik mizelak existitzea, eta partikulak eratzen jarraituko dira emulSIONATZAILE guztia partikulen azaleran adsorbitua izan arte. Baldintza hau matematikoki emulSIONATZAILEAREN balantzearen bidez adieraz daiteke:

$$S_m = S_0 - (36 \pi)^{1/3} (v)^{2/3} \frac{N}{a_s} \quad (4.83)$$

Monomerozko tantak desagertu eta gero, partikularen bolumenaren gutxi gorabeherako adierazpena hau da:

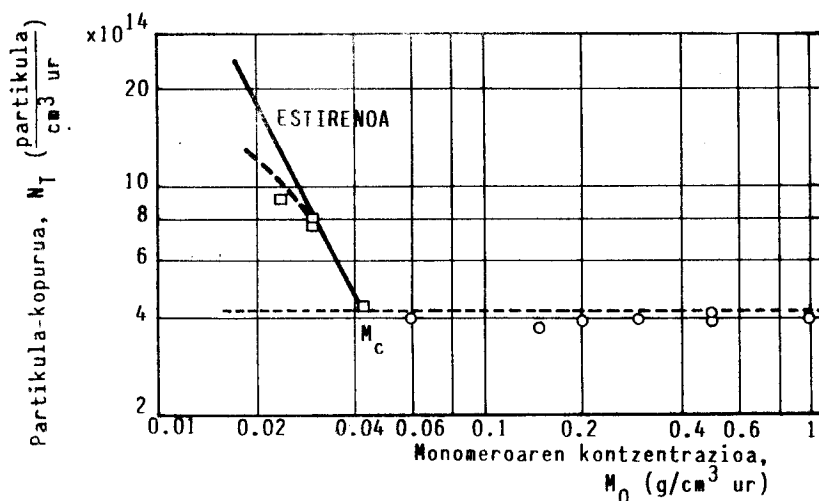
$$v = \frac{M_0}{N_T \rho_p} \quad (4.84)$$

M_0 , hasierako monomerozko gramoak cm^3 ur bakoitzeko izanik.

$t \rightarrow \infty$ denean mizelak desagertu egingo dira ($S_m = 0$) eta (4.83) ekuazioa ondoko hau bihurtzen da:

$$N = \frac{a_s^3 \rho_p}{36 \pi} \frac{S_0^3}{M_0^2} \quad (4.85)$$

M_0 txikitzean partikula-kopurua handitu egiten da. 4.13 irudian Harada eta lag-ak [26] lortutako emaitzak erakusten dira.



4.13 Irudia: Hasierako monomero-kontzentrazioaren eragina partikula-kopurua renan, estirenoaren polimerizazioan.

Partikula-kopurua konstante mantenduko da mizelak tantak baino lehenago ahitzen badira. Alderantzizkoa gertatzen bada, N handitu egingo da M_0 txikitzean. Tantak eta mizelak une berean ahituko direneko kontzentrazio kritikoa, M_c , hauxe izango da:

$$M_c = 0,126 a_s^{9/7} \left(\rho_p / (1-\gamma) \right) \left(\mu \frac{k_1}{k_2} M_m / \rho_A \right)^{1/7} S_0^{8/7} X_{M_c}^{-1} \quad (4.86)$$

non: γ , monomero/polimero pisu-erlazioa eta

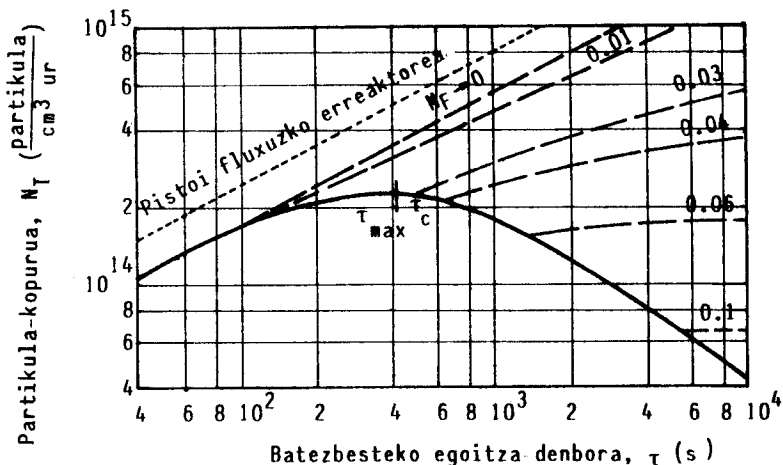
X_{M_c} , monomero-tantak ahitzen direneko konbertsioa bait dira. Estirenoarentzat: $X_{M_c} = 0,43$

Aurreko emaitzak kontutan harturik, monomeroaren kontzentrazioa elikaduran txikitu egiten bada, ondoko bi efektu positibo lor daitezkeela ikus daiteke:

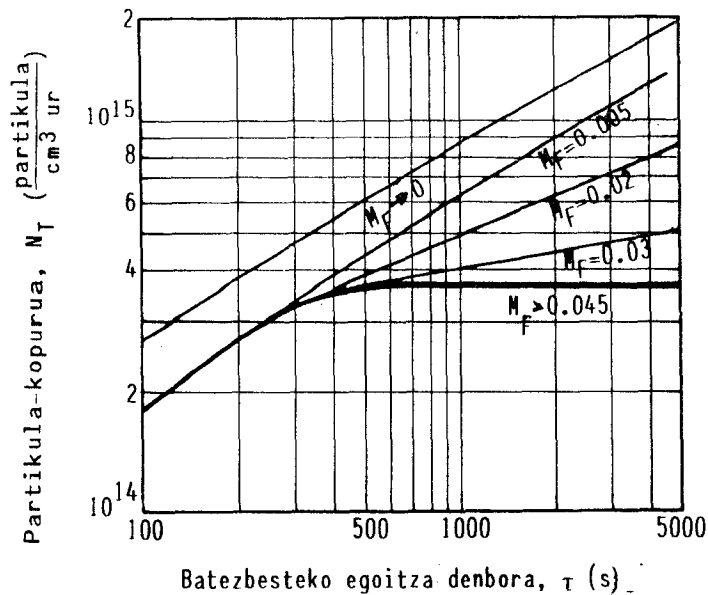
- a) Lehenengo erreaktorearen bolumena txikitzea, egoitza-denbora berdina mantenduz.
- b) Partikula-kopurua handitzea.

4.14 irudian *Nomura* eta *Harada* k lortutako emaitzak agertzen dira [25]. Marra jarraiko lerroa nahaste osoko tanga-erreaktoreari dago kiona da. M_{F1} parametroaren balio batentzat, τ handitzean N partikula-kopurua lerro jarraian zehar desplazatzen da, lerro jarraiak eta fin katuriko M_{F1} lerroak bat egin arte. Puntu hau, monomerozko tantak desagertzen direneko nahaste osoko tanga-erreaktore jarraiaren denbora espeziala da. Ondoren τ handitzen bada, partikula-kopurua ere handitu egingo da, marradun lerroa jarraituz.

Emaitza berdinak lortzen dira lehenengo erreaktorea pistoi-fluxuzkoa bada (4.15 irudia).

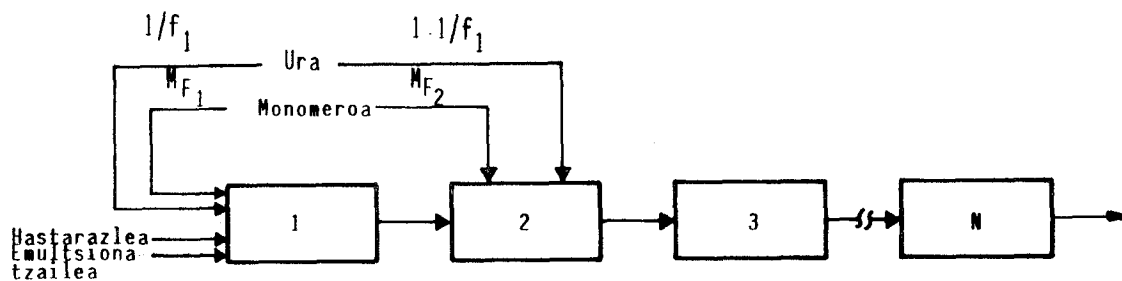


4.14 Irudia: Batezbesteko egoitza-denboraren eta elikadurako hastarazlearen kontzentrazioaren eragina partikula-kopuruarengan nahaste osoko tanga-erreaktore jarraian. [(25) erref.]



4.15 Irudia: Batezbesteko egoitza-denboraren eta elikadurako hastarazlearen kontzentrazioaren eragina partikula-kopuruarengan pistoi-fluxuzko erreaktorean. [(25) erref.]

Lehenengo erreaktorean eratzen den partikula-kopurua handitzeko beste posibilitate bat, ur-korrontea zatitzea litzateke.



4.16 Irudia: Fluxu-diagrama uraren eta monomeroaren elikadura zatitan eginez [(25) erref.]

Partikula-kopurua honela adieraz daiteke:

$$N = K S_F^a [I_2]_F^b \tau^c \quad (4.87)$$

Lehenengo erreaktorean elikatutako ur-frakzioa, $1/f_1$, aldagai bezala hartzen bada eta τ konstante mantentzen bada erreaktorearen bolumena doitzuz, lehenengo erreaktorean eratzen den partikula-kopurua ondokoa da:

$$N_1 = K (f_1 S_F)^a (f_1 [I_2])_F^b \tau^c = K f_1^{a+b} S_F^a [I_2]_F^b \tau^c \quad (4.88)$$

Bigarren erreaktorean partikulak diluitu egiten dira gainera tiko urarekin, beraz, bigarren erreaktorean dagoen partikula-kopurua hauxe izango da:

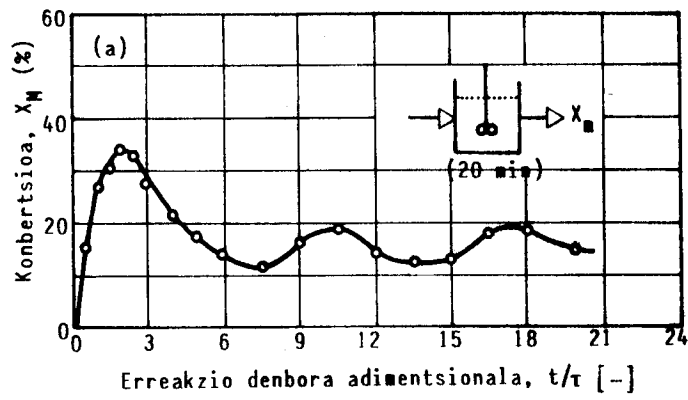
$$N_2 = f^{a+b-1} K S_F^a [I_2]_F^b \tau^c \tag{4.89}$$

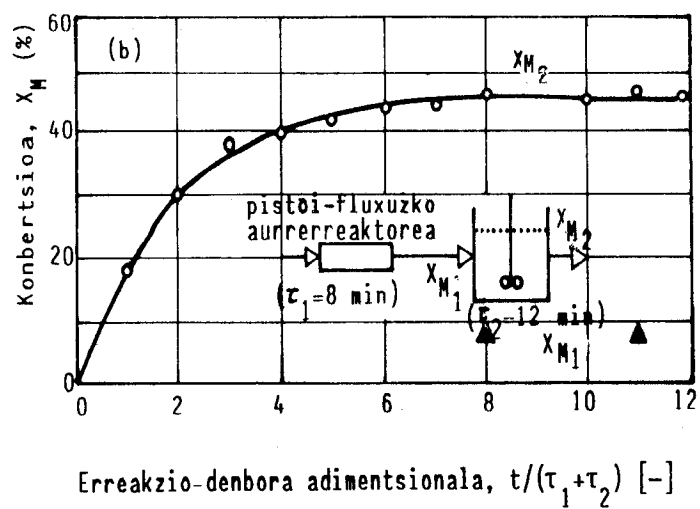
$f > 1$ denez, zera gertatzen da.

- $a+b > 1$ bada, N handitu egin daiteke eta beraz, sistemaren bolumena txikitu uraren elikadura zatitua egiten bada.
- $a+b = 1$ bada, N -n ez da aldaketarik gertatzen baina lehenengo erreaktorearen bolumena txikitu egiten da.
- $a+b < 1$ bada, N txikitu egiten da nahiz eta lehenengo erreaktorearen bolumena ere txikitu.

Ondorio gisa zera esan daiteke, tanga-erreaktoreen bateri kopuru minimoa pistoi-fluxuzko aurrerreaktorea erabiliz lortuko da zeinetan monomeroaren elikadura zatika egiten bait da. Honekin batera, aurrerreaktorearen tenperatura jaitsiz partikula-kopuruaren gehikuntza adizionala lortzen da, eta beraz, bateriaren tamainu totalaren txikitzea.

Bestalde, pistoi-fluxuzko aurrerreaktorea erabiliz tanga-erreaktore jarraian gertatzen diren oszilazioak desagertu egiten dira, *Nomura* eta lag-ek [27] frogatu zuten bezala (ikus 4.17 irudia)





4.17 Irudia: Erreaktore-motaren eragina portaera dinamikoarengan binil azetatoaren polimerizazioa abiaraztean.

NOMENKLATURA

A_m eta A_p	Mizelen eta partikulen azalera totalak (cm^2)
$a_p(t, \tau)$	$n(t, \tau)$ partikula baten azalera (cm^2)
a_s	Tentsoaktibozko molekula batek betetako azalera (cm^2)
c	Bukaera-koefizientea ($c = k_t / N_A \cdot v$) (s^{-1})
$C_i(v, t)$	Sistematiko partikulen irteera edo/eta sarreraren eta erreakzio-inguruneak duen emulsionatzaileagatik eratzen diren partikulen ekarpenak kontutan hartzen dituen gaia (s^{-1})
$D_p(t)$	Partikulen diametro totala (cm)
$\overline{DP}_n$	Polimerizazio-maila
D_w	Monomeroaren barreiapen-koefizientea uretan (cm^2/s)
$E(t)$	Egoitza-denboren banaketa
f	Hastarazlearen efikazi faktorea
f_H	Indargetzailearen efikazi faktorea
H	Indargetzailearen kontzentrazioa (mol/cm^3)
i	Erradikal-kopurua partikula batean
$[I_2]$	Hastarazlearen kontzentrazioa (mol/cm^3)
j	Erradikal-kopuru maximoa partikula batean
K_{11}	Koagulazio-abiaduraren konstantea (s^{-1})
k_{a_m} eta k_{a_p}	Erradikalen absortzio-konstanteak mizeletan eta partikuletan partikularen bolumen-unitateko
k_d	Erradikalen desortzio-abiadura (s^{-1})
k_{f_m}	Monomeroari transferentzi konstantea ($\text{cm}^3/\text{mol s}$)
K_I	Hastarazlearen deskonposaketa-konstantea (s^{-1})
k_p	Propagazio-konstantea ($\text{cm}^3/\text{mol s}^{-1}$)
k_{p_w}	Propagazio-konstantea fase akuosoan ($\text{cm}^3 \text{ ur}/\text{mol s}$)
M	Monomeroaren kontzentrazioa urarekiko ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ ur}$)

M_m	Emultsionatzailearen mol-kopurua mizela bakoitzeko
$\overline{M_n}$	Zenbakizko batezbesteko pisu molekularra
$\overline{M_w}$	Pisuzko batezbesteko pisu molekularra
$[M]_p$	Monomeroaren kontzentrazioa partikulan (mol/cm^3)
$[M]_{p_e}$	Monomeroaren kontzentrazioa partikulan, monomeroak bere polimeroan duen disolbagarritasun-orekan (mol/cm^3)
$[M]_{p_h}$	Monomeroaren kontzentrazioa h banaketa duten partikuletan (mol/cm^3)
$[M]_w$	Monomeroaren kontzentrazioa fase akuosoan (mol/cm^3 ur)
$m(t)$	Monomeroaren banatze-koefizientea uraren eta partikula- ren artean
N	Partikula-kopuru totala cm^3 ur bakoitzeko (cm^{-3})
N_A	Avogadro-ren zenbakia: $6,02252 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1})$
N_m	Mizela-kopurua cm^3 ur bakoitzeko (cm^{-3})
$n(t, \tau)$	τ denboran jaio ziren eta t denboran oraindik erreakto- rean dauden partikulen-kopurua
$n_i(t, \tau)$	t denboran i erradikal eta τ tamainua duten partiku- len kopurua (adimentsionala)
P_h	Nukleazio homogenea gertatzeko dagoen probabilitatea
P_m	Erradikal batek mizela batean sartzeko duen probabili- tatea
Q	Uraren emaria (cm^3/s)
q	Batezbesteko erradikal-kopurua
q_h	h banaketaren batezbesteko erradikal-kopurua
r	Partikula baten erradioa (cm)
$R_{I_{jkrt}}$	Hastarazletik sartzen diren luzera kritikozko oligomeroen kontzentrazioa (mol/cm^3)
$R_{P_{jkrt}}$	Desorbitutako erradikaletik sortu eta luzera kritikoa du- ten oligomeroen kontzentrazioa (mol/cm^3)
$r_{n_i}(\sigma, t)$	$n_i(\sigma, t)$ partikulen sortze-abiadura netoa (s^{-1})
R_p	Polimerizazio-abiadura cm^3 ur bakoitzeko (mol/s cm^3 ur)

R_{pp}	Polimerizazio-abiadura partikula bakoitzeko (mol/s)
R_{v_i}	i erradikal dituen partikula baten bolumenaren hazkuntz abiadura (cm^3/s)
R_w	Erradikalen kontzentrazioa fase akuosoan (mol/cm^3)
R_{σ_i}	i erradikal dituen partikula baten tamainuaren hazkuntz abiadura (tamainu/s)
S	Emulsionatzailearen kontzentrazio totala (mol/cm^3)
S_m	Mizela-eran dagoen emulsionatzailearen kontzentrazioa
t	Erreakzio-denbora
t_{c_1}	Lehenengo tartearen bukaera-denbora, erreaktore desjarraian
$U(r)$	Partikulen tamainu-banaketa
v	Partikularen bolumena (cm^3)
v_m	Mizela baten bolumena (cm^3)
V_p	partikulen bolumen totala (cm^3)
X	Konbertsioa
τ	Egoitza-denbora
σ	Partikulen tamainua
ϕ_m	Monomeroak betetzen duen partikularen bolumen-frakzioa
ρ_m eta ρ_p	Monomeroaren eta polimeroaren dentsitateak
ρ_A	Erradikalen ekoizpen-abiadura totala fase akuosoan (s^{-1})
ρ_t	Erradikalen sartze-abiadura partikuletan (s^{-1})
$\left[\mu_i^n(t) \right]_h$	h banaketa unimodalari dagozkion i erradikal dituen partikulen n mailako momentua ((4.9) ekuazioa)
δ	Desorbitutako erradikalaren barreiapen-koefizientea (cm^2/s)
γ	Monomero/polimero pisuzko erlazioa partikulan

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Poehlein, G.W., "Emulsion Polymerization", I. Piirma Ed., Academic Press, 1982.
- 2.- Levenspiel, O., "Ingeniería de las reacciones químicas", 9. kap Reverté, Barcelona 1974.
- 3.- Meller, W., Peters, J., J.Colloid.Interface Sci., 32 (4), 592 (1970).
- 4.- Meller, W., Peters, J., J.Colloid.Interface Sci., 33 (4), 578 (1970).
- 5.- Meller, W., De Lander, W.B., J.Colloid.Interface Sci., 35 (2), 300 (1971).
- 6.- Meller, W., De Lander, W.B., J.Colloid.Interface Sci., 35 (2) 308 (1971).
- 7.- Brooks, B.W., Kropholler, H.W., Purt, S.N., Polymer, 19, 193 (1978).
- 8.- Gershberg, D.B., Longfield, J.E., Symp.Polym.Kinetics and Catalyst Systems, 45 AIChE Meeting, New York 1961.
- 9.- Nomura, M., Kojima, H., Harada, M., Eguchi, W., Nagata, S., J.Appl.Polym.Sci., 15, 675 (1971).
- 10.- Greene, R.K., Gonzalez, R.A., Poehlein, G.W., "Emulsion Polymerization" I. Piirma eta J.L. Gardon Eds., 341 orr. . A.C.S. Symp. Series 26, 1976 .
- 11.- Berens, A.R., J.Appl.Polym.Sci., 18, 2379 (1974) .
- 12.- Stevens, J.D., Funderburk, J.O., Ind.Eng.Chem.Process.Des.Develop. 11, 360 (1972) .
- 13.- Thompson, R.W., Stevens, J.D., Chem.Eng.Sci., 32, 311 (1977).
- 14.- Min, K.W., Ray, W.H., J.Appl.Polym.Sci., 22, 89 (1978) .
- 15.- Kirillov, V.A., Ray, W.H., Chem.Eng.Sci., 33, 1499 (1978).
- 16.- Kiparissides, G., MacGregor , J.F., Hamielec, A.E., J.Appl.Polym. Sci., 23, 401 (1978) .
- 17.- Chiang, A.T., Thompson, R.W., AIChE Journal 25, 552 (1979) .

- 18.- Hamielec, A.E., MacGregor, J.F., "Emulsion Polymerization", 1. Piirma Ed., Academic Press, 1982.
- 19.- Funderburk, J.O., PhD Thesis Iowa State University, Ames, IA 1969.
- 20.- Smith, W.V., Ewart, R.H., J.Chem.Phys., 18, 592(1948).
- 21.- De Graff, A.W., Poehlein, G.W., J. Polym.Sci. Part A-2, 9, 1955 (1971).
- 22.- Poehlein, G.W., Dougherty, D.J., Rubber Chem.Tech, 50, 601 (1977).
- 23.- Stockmayer, W.H., J.Polym.Sci., 24, 314 (1957).
- 24.- Katz, S., Skinner, R., Saidel, G., "Addition and Condensation Polymerization Processes", Adv.Chem.Ser. 91, 1969.
- 25.- Nomura, M., Harada, M., "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", D.R.Basset eta A.Hamielec Eds., A.C.S. Symp.Series 165, 1981.
- 26.- Harada, M., Nomura, M., Eguchi, W., Nagata, S., Kobunshi Kagaku, 29, 844(1972).
- 27.- Nomura, M., Sasaki, S., Fujita, K., Harada, M., Eguchi, W., A.C.S. Preprints of Organic Coatings and Plastics Chemistry, 43, 834, (1980).

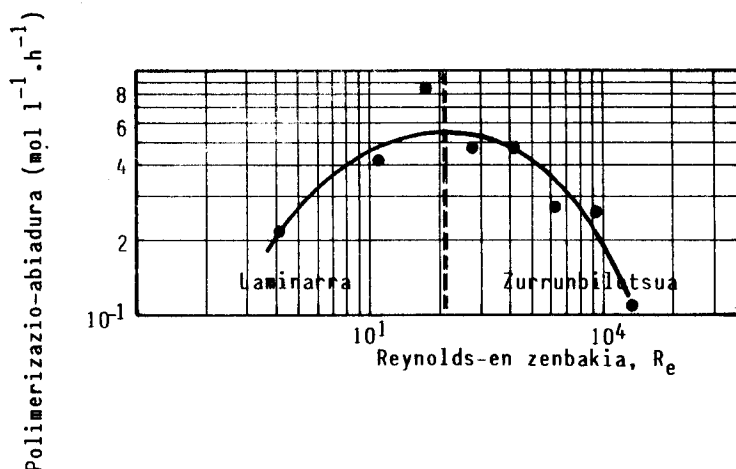
5.- HODIZKO ERREAKTOREEN DISEINUA

Tonelaje handiko prozesu kimikoetan hodizko erreaktoreen erabilpenak dakartzan abantailak bistakoak dira: produktuaren kalitate konstantea, produktu kimikoen eskuzko maneiua minimoa eta bero-trukaketa azalera handia. Hala ere, erreaktore hauek erabiltzen dituzten prozesu komertzialik ez da existitzen, hain zuzen, paretetan polimerozko jalkiketak gertatzen direnez eta beraz tapoiak eratzen, hodizko erreaktorean operazio-garapena oso zaila izaten delako.

Aurrekoa aipatu ondoren, badirudi erreaktore hauen funtzionamendua aztertzea ez dela logikoa. Dena dela, badaude bi arrazoi ikasketa hau egitea justifikatzen dutenak. Alde batetik, tanga-erreaktore jarraiak aztertzean ikusi da hodizko erreaktoreak aurrerreaktore bezala erabiltzea egokia dela tanga-erreaktoreen batera hobereeneratze-ko. Erreaktoreak konbertsio txikietan lan egin beharko du tapoirik sor ez dadin. Bestalde, injinerutza kimikoaren garapenak zera frogatzen du, prozesuen ezaguera sakonagoak beren erabilpen komertziala indartzen duela.

Nahiz eta emulzio-polimerizazioan erabili zen lehenengo hodizko erreaktorearen erreferentzia 1953. urtean agertu [1], ondoren gaia baztertua izan zen eta orain berriki zenbait lan agertu dira.

Rollin eta lag-ek [2,3] hodizko erreaktorean egindako estirenoaren emulzio-polimerizazioan fluxu-erregimenek eta erreaktorearen konfigurazio geometrikoek duten eragina aztertu zuten.



5.1 Irudia: Polimerizazio-abiadura vs. Reynolds-en zenbakia, hodizko erreaktoreko estirenoaren polimerizazioarentzat ($T=60^{\circ}\text{C}$).

Erregimen laminarrean, erreakzio-abiadura handituz doa *Reynoldsen* zenbakia handituz doan heinean eta balio maximoa lortzen du trantsiziozko erregimena erdiesten duenean. Ondoren eta erregimen zurrunbilotsuan erreakzio-abiadura txikitu egiten da *Reynoldsen* zenbakia handituz doan heinean (5.1 irudia). *Rollin* eta lag-ek [2] honela justifikatzen dituzte lortutako emaitzak. Erregimen laminarrean erreakzio-abiadura, tantatik partikularako monomeroaren garraioaz kontrolaturik egongo litzateke. *Reynoldsen* zenbakia handitzean, fluidoaren abiadura handitu egiten da eta beraz barreiapen-abiadura, ondorioz erreakzio-abiadura handituz. Erregimen zurrunbilotsuan lortutako emaitzak honela esplikatuko lirateke: zurrunbiloa handitzean tanten tamainua txikiagoa da eta beraz emultsionatzaile gehiago behar izango da hauek egonkortzeko. Honela, mizelak eratzeko gelditzen den emultsionatzaile-kopurua txikiagoa da eta ondorioz, partikulen kopurua eta erreakzio-abiadura txikiagoak izango dira.

Baina erregimen laminarrean gertatzen dena justifikatzeko ematen den esplikazioa arrazoizkoa izan arren, ez da gauza bera gertatzen erregimen zurrunbilotsuan agertutako arrazonamenduarekin. Hau baliagarria litzateke mizelaren kontzentrazio kritikoaren (MKK) inguruan lan egingo balitz, tanten egonkortasun adizionala lortzeko beharke litzatekeen emultsionatzaile-kopurua emultsionatzaile totalaren frakzio inportantea balitz. *Rollin* eta lag-ek [2] MKK baino 7 aldiz handiagoa den emultsionatzaile-kontzentrazioarekin egin zuten lan, beraz, ez dirudi monomerozko tanten azpizatiketa erreakzio-abiaduraren txikitzearen eragile izan daitekeenik. Logikoagoa dirudi polimerizazio-abiaduraren txikitzea partikulak koagulatu egiten direlako [4] gertatzen dela pentsatzea.

Rollin eta lag-ek [3] ondorengo hau ere aurkitu zuten: hodi bihur itxura duen hodizko erreaktorean lortutako erreakzio-abiadura hodizko erreaktore zuzenean lortutakoa baino handiagoa dela. Nahiz eta gertaera honen esplikazio argirik ez eman, hodi bihur itxura duen hodizko erreaktorean trantsizio-erregimena erreaktore zuzenean baino *Reynoldsen* zenbaki handiagotan gertatzen dela diote.

5.1.- HODIZKO ERREAKTOREAREN DISEINUA

Literaturan bi eredu besterik ez dira argitaratu. Bata erregimen laminarraren kasurako, *Ghosk* eta *Forsythe* [5] emandakoa, eta bestea erregimen zurrumbilotsuaren kasurako, *Lynch* eta *Kiparissides* [4] emandakoa.

5.1.1.- ERREGIMEN LAMINARRAREN KASURAKO EREDUA

Emultsioa fluido homogeno bezala trata daitekeela suposatzen du, desjarraitasunak milaka angstrom batzutakoak besterik ez direlako. Beraz, jarraitasun-ekuazioak erabil daitezke. Horrez gainera, ondoko suposizioak egiten ditu.

- Fluido konprimaezin eta newtondarra da, propietate konstanteak dituelarik.
- Fluxua laminarra da ($Re \leq 200$).
- Berotze biskosoa arbuigarria da.
- Fluxua egoera geldikorrean dago.
- Sarrerako efektuak arbuia daitezke (erreaktore luzeetan egiazkoa dena).
- Ez dago abiaduraren osagai erradialik.
- Beroaren eroalpen axiala eroalpen erradialarekiko arbuigarria da.
- Nukleazioa ematen den zona ez da kontutan hartzen.
- Hastarazlearen kontzentrazioa konstantea da.

Fluxu laminarrean hodiaren zentrutik r distantziara dagoen puntu bateko u_z abiadura honela adierazten da:

$$u_z = \bar{u}_z \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = \frac{Q}{\pi R^2} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] = \frac{\Delta P}{L} \frac{R^2}{8\mu} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (5.1)$$

non: $\bar{u}_z$, fluidoaren batezbesteko abiadura;

Q , fluidoaren emaria;

R , hodiaren erradioa;

ΔP , L distantziara dauden bi puntuen arteko karga-galera eta

μ , emultsioaren biskositatea bait da.

Monomeroaren jarraitasun-ekuazioa ondokoa da:

$$\frac{\partial [M]}{\partial t} + \nabla \cdot ([M] \mathbf{u}_z) + \nabla \cdot \mathbf{j}_M = -r_p \quad (5.2)$$

Lehenengo batugaiak monomeroaren metaketa adierazten du, eta egoera geldikorrean zero da. Bigarrenak, bolumen-elementu diferentzial batean fluidoaren mugimendu globala dela eta dagoen monomeroaren sarreraren eta inteeraren arteko diferentzia adierazten du. Hirugarrena monomeroaren barreiapena elementu diferentzialera sartu eta ateratzen denaren arteko kendura da. Eskuineko gaiak erreakzio kimikoaren ondoriozko monomeroaren desagerketa adierazten du.

(5.2) ekuazioa koordenatu zilindrikoetan garatuz, hauxe lortzen da:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [M]}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r [M]) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} (u_\theta [M]) + \\ + \frac{\partial}{\partial z} (u_z [M]) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_r \cdot r \cdot \frac{\partial [M]}{\partial r} \right] - \\ - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[D_\theta \frac{\partial [M]}{\partial \theta} \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[D_z \frac{\partial [M]}{\partial z} \right] = -r_p \end{aligned} \quad (5.3)$$

u_r , u_θ eta u_z , koordenatu zilindrikoetako abiaduraren osagaiak dira. D_r , D_θ eta D_z monomeroaren barreiapen-koefizientea erreakzio nahastean r , θ eta z norabideetan hurrenez hurren.

Ereduaren suposizioak kontutan hartuz, ondoko sinplifikazioak egin daitezke:

- Egoera geldikorrean $\frac{\partial [M]}{\partial t} = 0$
- Norabide erradialeko fluxua besterik ez badago $u_r = 0$
- Simetria zilindrikoa kontsideratuz $\frac{\partial [M]}{\partial \theta} = 0$
- Ardatzarekiko norantzan gertatzen den barreiapena arbuiaagarria da fluxuaren higidurak ematen duen garraioarekin konparatuz:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D_z \frac{\partial [M]}{\partial z} \right] = 0$$

Beraz, D konstante bada (5.3) ekuazioa honela gelditzen da:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\bar{u}_z (1 - (r/R)^2) [M] \right] = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [M]}{\partial r} \right) - r_p \quad (5.4)$$

D , monomeroaren barreiapen-koefizientea erreakzio-nahastean izanik.

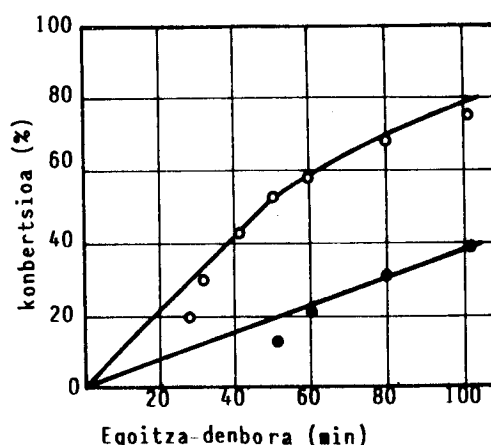
Suposizio berdinak onartuz eta bero espezifikoa, c_p , konstante dela kontsideratuz, bero-balantzea ondokoa da:

$$\rho c_p \frac{\partial (T \bar{u}_z [1 - (r/R)^2])}{\partial z} = \frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + (-\Delta H_r) r_p \quad (5.5)$$

non: ρ , erreakzio-nahastearen dentsitatea;
 c_p , bere batezbesteko bero espezifikoa;
 k , bero-eroankortasuna;
 T , tenperatura eta
 $(-\Delta H_r)$, erreakzio-beroa bait dira.

Ghosh eta *Forsythe* [5] aurreko ekuazioak diferentzia finituen metodoaren bidez (*Crank/Nicolson*en metodoa) integratu zituzten eta konbertsio altuetan datu esperimentalekin nahiko bat zetoztela ikusi zuten. Aldiz, konbertsio baxuetan doikuntza kaxkarra zen (5.2 irudia). Honen arrazoia zera da, autoreek polimerizazioaren I tarte (nukleazioa) arbuia egin zutela.

	Temp.	Emul.	Hast.
○	14,80°C	%0,40	%0,39
●	44,60°C	%0,80	%1,0



5.2 Irudia: Eredu matematikoak auresaten duen konbertsioaren eta datu esperimentalen arteko konparaketa.

Eredu matematikoarekin lan eginez ikus daiteke fluxu-motari dagozkion aldaketak (barreiapen erradialaren eragina) ez direla oso garrantzitsuak. Aldiz, tenperatur aldakuntzen eraginez gertatzen diren aldaketak oso nabarmenak dira.

Eredu honetan oinarriturik *Vatanatham* eta *Forsythe*ek [6] hordizko erreaktoreen kasurako eskala handitzeko metodoa proposatu zuten. Metodo hau, laburki esanda, honetan datza: laborategiko erreaktore batean funtzionamendu egonkorra duen eskualde bat identifikatu behar da esperimentalki, eta ondoren, zona horretan zenbait talde adimentsionalak dituzten balioak determinatu egin behar dira. Talde adimentsional horiek *Ghosh* eta *Forsythen* [5] ereduaren ekuazioak adimentsionaltu ondoren lortzen direnak dira. Eskala handiketaren kalkuluak talde adimentsional horien balioak konstante mantenduz egiten dira.

5.1.2.- ERREGIMEN ZURRUNBILOTSUAREN KASURAKO EREDUA

Estirenoaren emultsio-polimerizazioaren kasurako garatu zen eredu hau. Materi balantzeak ondoko suposizioak hartzen ditu kontutan:

- Emultsioa abiadura axial konstantez eta abiadura erradialeko profilik gabe higitzen da.
- Erreaktoreak tenperatura konstantepean lan egiten du.
- Hastarazlearen barreiapen-koefizienteak emultsioan konstanteak dira.
- Barreiapenak monomeroaren fluxu globalari eta polimerozko partikulei egiten den ekarpena arbuia garria da fluxu konbektiboa dela eta gertatzen den mugimenduarekin konparatzen bada.
- Edozein unetan, *Smith/Ewarten* [7] ereduaren 2. kasua aplikatu daiteke, hau da, batezbesteko erradikal-kopurua partikulako 0,5 dela.

Suposizio hauek kontsideratuz, materi balantzeak egoera gela-dikorrean ondokoak dira:

a) Hastarazlea:

$$u_z \frac{d[I_2]}{dz} = D_I \frac{d^2[I_2]}{dz^2} - k_I [I_2] \quad (5.6)$$

non: D_I , hastarazlearen barreiapen-koefizientea eta
 k_I , hastarazlearen deskonposaketa-konstantea bait dira.

b) Monomeroa:

$$u_z \frac{d[M]}{dz} = - \frac{k_p}{N_A} \frac{[M]^2}{2} \quad (5.7)$$

c) Partikulak:

$$u_z \frac{dN}{dz} = \rho_A - R_c - R_f \quad (5.8)$$

non: ρ_A , erradikalen eratze-abiadura ingurune akuosoan ;
 R_c , partikulek erradikal horiek harrapatzen dituzteneko abiadura eta
 R_f , gatzapen-abiadura bait dira. *Lynch* eta *Kiparissidesen* [4] ere-
duan abiadura horiek honela adierazten ziren:

$$\rho_A = 2 k_I \cdot f \cdot [I_2] \quad (5.9)$$

$$R_c = \rho_A \frac{A_p}{a_s N_A S} \quad (5.10)$$

$$R_f = K_{11} N^2 \quad (5.11)$$

Ekuazio hauetan:

f , hastarazlearen efikazi faktorea da;
 A_p , partikulēn area cm^3 ur bakoitzeko;
 a_s , emulSIONATZAILE-molekula batek gainestal dezakeen azalera;
 N_A , *Avogadroren* zenbakia ;
 S , emulSIONATZAILEAREN kontzentrazioa eta
 K_{11} , koagulazio-konstantea (2.2.2.3 atala).

Lynch eta *Kiparissidesek* [4] aplikatu zuten eredu hau eta
Rollin eta lag-ak [2] lortutako emaitzak oso ondo doitu zituzten.

NOMENKLATURA

- A_p Ur cm^3 batean dauden partikulen azalera (cm^2/cm^3 ur)
- a_s Emultsionatzaile-molekula batek gainestal dezakeen azalera (cm^2)
- c_p Bero espezifikoa (cal.g^{-1})
- D Monomeroaren barreiapen-koefizientea ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
- D_I Hastarazlearen barreiapen-koefizientea ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
- f Hastarazlearen efikazi faktorea
- $(-\Delta H_r)$ Erreakzio-beroa (cal.mol^{-1})
- $[I_2]$ Hastarazlearen kontzentrazioa (mol.cm^{-3})
- j_m Barreiapena dela eta dagoen materi fluxua ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- K Bero-eroankortasuna ($\text{cal.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- K_{11} Koagulazio-konstantea ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)
- K_I Hastarazlearen deskonposaketa-konstantea (s^{-1})
- k_p Propagazio-konstantea ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
- L Erreaktorearen luzera (cm)
- $[M]$ Monomeroaren kontzentrazioa erreakzioaren bolumen totalarekiko (mol.cm^{-3})
- $[M]_p$ Monomeroaren kontzentrazioa partikulan
- N Partikula-kopurua ur cm^3 bakoitzeko (cm^{-3})
- N_A Avogadro-ren zenbakia ($6,02252.10^{23}$ molekula/mol)
- Δp Karga-galera ($\text{g}.\text{s}^{-2}.\text{cm}^{-1}$)
- r Koordenatu erradiala (cm)
- R Hodiaren erradioa (cm)

- R_c Partikulek erradikalak harrapatzen dituzteneko abiadura
($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
- R_e Reynolds-en zenbakia (adimentsionala)
- R_f Partikulen gatzapen-abiadura ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
- S Emultsionatzailearen kontzentrazioa (mol/cm^3 ur)
- T Temperatura
- u_z Abiadura axiala ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
- ρ Erreakzio-nahastearen dentsitatea ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- μ Emultsioaren biskositatea ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Feldon,M., McCann,R.F., Laundrie,R.W., India Rubber World, 128, 51 (1953).
- 2.- Rollin,A.L., Patterson,I., Huneault,R., Bataille,P., Cand.J.Chem. Eng., 55, 565 (1977).
- 3.- Rollin,A.L., Patterson,I., Archambault,J., Bataille,P., "Polymerization Reactors and Processes", J.N.Henderson y T.C. Bouton Eds., A.C.S. Symposium Series 104, 1978.
- 4.- Lynch,D., Kiparissides,C., J.Appl. Polym. Sci, 26, 1283 (1981).
- 5.- Ghosh,M., Forsyth,T.H., "Emulsion Polymerization", I.Piirma eta J.L.Gardon Eds., A.C.S. Symposium Series 24, 1976.
- 6.- Vatanatham,T., Forsyth,T.H., Polym. Eng. Sci., 19, 487 (1979).
- 7.- Smith,W.V., Ewart,R.H., J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).

ERANSKINAK

I. ERANSKINA

MARKOV-EN PROZESUAK

Gertatu behar duen gertaera bat gertatu denaren funtzio denean prozesu estokastiko horri *Markov*en prozesu bat dela esaten zaio. n gertaerak $n-1$ gertaeraren funtzio baldin badira bakarrik, prozesua *Markoven* lehen ordenako prozesu bat dela deritzo. Aldiz $(n-1)$ eta $(n-2)$ ekin dependentziaz baldin badu prozesua *Markoven* bigarren ordenako prozesu bat da eta horrela hurrenez hurren.

A eta B komonomeroen kopolimerizazio baten propagazio-konstanteak hauek dira:

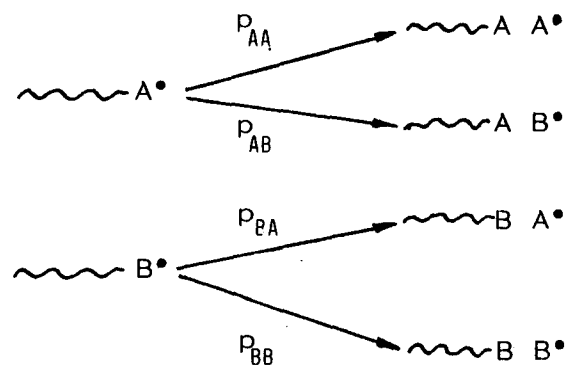
$$k_{PAA}, k_{PAB}, k_{PBA}, k_{PBB}$$

Kopolimerizazio hau *Markov*en lehen ordenako prozesu bat da. Ikus dezagun adibide honen bitartez: $\sim A^\bullet + B \longrightarrow \sim AB^\bullet$
Erreakzio hau emateko, hori baino lehen beste hau eman behar da:



Beraz, *Markov*en lehen mailako prozesu bat dela ikusten da. Honetaz aparte prozesu diskreto bat da etapaz etapa ematen delako.

Markoven prozesu batean urratsak eta egoerak definitzea komenigarria da. Kontzeptu hauek A eta B kopolimerizazioaren kasuan zehatz-mehatz ikusten dira. Katearen bi egoera posible daude: $\sim A^\bullet$ eta $\sim B^\bullet$. Prozesu horren urrats bat monomero-unitate baten adizioa kateara da. Bestalde urrats konkretu batean erreakzio bat gertatzearen probabilitatea definitu behar da.



Probabilitate hauek ondorengo ekuazioen bidez emanik datoz:

$$p_{AA} = \frac{k_{p_{AA}} [A]}{k_{p_{AA}} [A] + k_{p_{AB}} [B]} \quad (1-1)$$

$$p_{AB} = \frac{k_{p_{AB}} [B]}{k_{p_{AA}} [A] + k_{p_{AB}} [B]} \quad (1-2)$$

$$p_{BA} = \frac{k_{p_{BA}} [A]}{k_{p_{BA}} [A] + k_{p_{BB}} [B]} \quad (1-3)$$

$$p_{BB} = \frac{k_{p_{BB}} [B]}{k_{p_{BA}} [A] + k_{p_{BB}} [B]} \quad (1-4)$$

Begi-bistako da ondokoa beteko dela:

$$p_{AA} + p_{AB} = 1 \text{ eta } p_{BA} + p_{BB} = 1 \quad (1-5)$$

$P_{AA}^{(n)}$ horrela definitzen da: katea A-n hasi baldin bada, n urrats barru A• egoera izango deneko probabilitatea. $P_{AB}^{(n)}$, era berean, katea A-n hasi baldin bada, n urrats barru B• egoeran egoteko duen probabilitatea da. Kateak egoera batean ala bestean egon behar duenez:

$$P_{AA}^{(n)} + P_{AB}^{(n)} = 1 \quad (1-6)$$

Era berean:

$$P_{BA}^{(n)} + P_{BB}^{(n)} = 1 \quad (1-7)$$

Probabilitate hauek $P(n)$ matrizean biltzen dira. Matrize honek ondorengo desberdintasuna betetzen du:

$$P(n) = \begin{pmatrix} P_{AA}^{(n)} & P_{AB}^{(n)} \\ P_{BA}^{(n)} & P_{BB}^{(n)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{AA} & P_{AB} \\ P_{BA} & P_{BB} \end{pmatrix}^n \quad (1-8)$$

$n \rightarrow \infty$ denean, $P(n) \rightarrow$ konstante, beraz:

$$P_{AA}^{(n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} kte. \quad (1-9)$$

$$P_{AB}^{(n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} kte. \quad (1-10)$$

$$P_{BA}^{(n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} kte. \quad (1-11)$$

$$P_{BB}^{(n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} kte. \quad (1-12)$$

Gainera $P_{AA}^{(n)} = P_{BA}^{(n)}$ eta $P_{AB}^{(n)} = P_{BB}^{(n)}$; horrek esan nahi duena zera da, katea hazten ari denean erradikala A edo B-n ego teak zerikusirik ez duela katea hasi den molekularekin. $n \rightarrow \infty$ denean, zera froga daiteke:

$$P_{AA}^{(n)} = P_{BA}^{(n)} = \frac{P_{BA}}{P_{AB} + P_{BA}} \quad (1-13)$$

$$P_{AB}^{(n)} = P_{BB}^{(n)} = \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{BA}} \quad (1-14)$$

$P_{AA}^{(n)}$, katean dagoen erradikalak A-ren gainean egoteko duen probabilitatea da, hots, A katean sartzen den aldiune-frakzioa.

$$P_{AA}^{(n)} = \frac{N'_A}{N'_A + N'_B} \quad (1-15)$$

non: N'_A , A molekula polimerozko katean sartzen den aldiune-kopurua bait da eta

N'_B , zenbat aldiz sartzen den B molekula.

Aurreko garapenak, gertaera partikularren probabilitateek konstante irauten duten kasurako besterik ez du balio, eta honek sist_e maren temperatura eta erreaktiboen kontzentrazioa konstantea iraun behar duela esan nahi du.

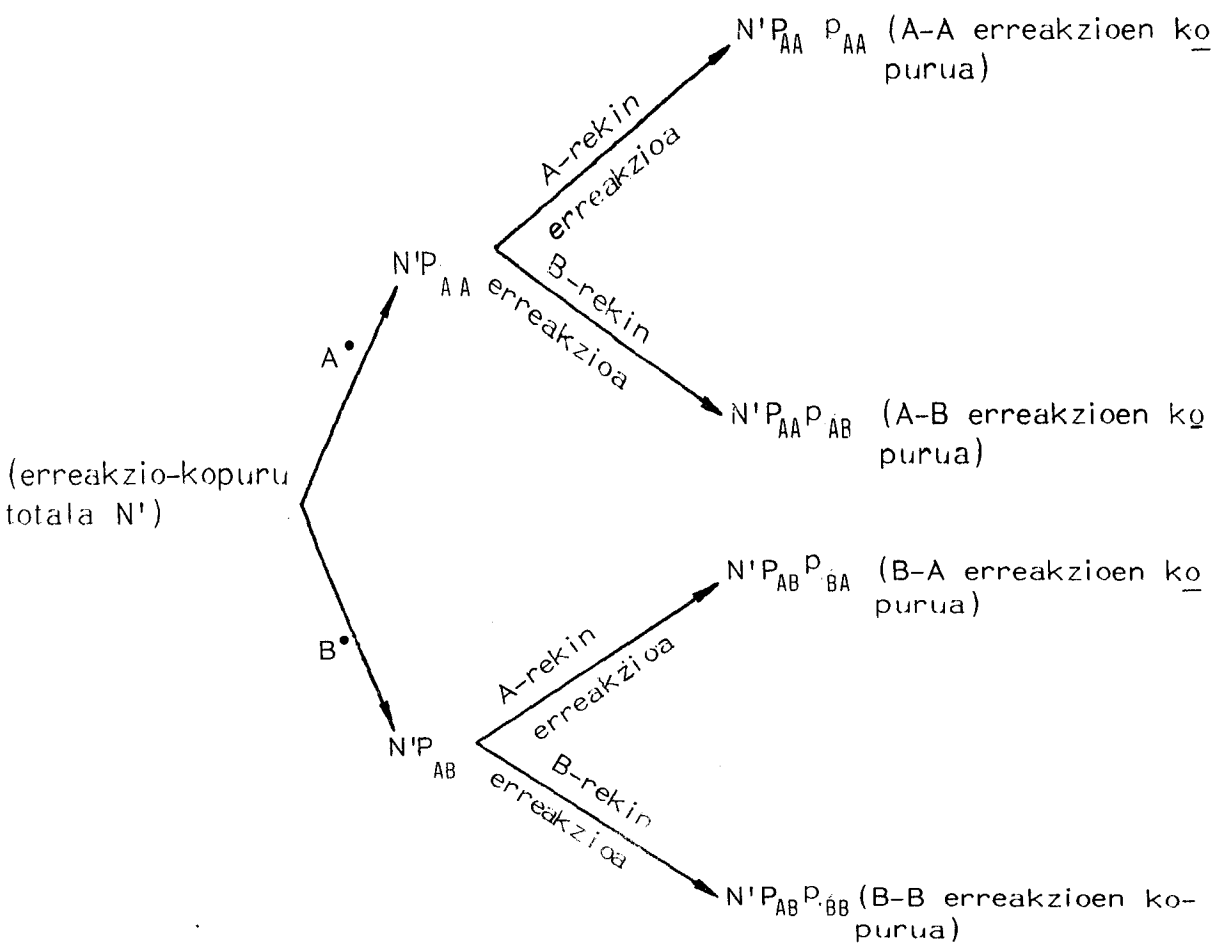
N' erreakzio ematen baldin badira denbora unitatekiko, $A^\bullet$ erradikalak erreakzionatu behar duen aldi-kopurua ondorengoa da:

$(A^{\bullet}\text{ren erreakzio-kopurua}) = N'P_{AA}$ (1-16)

eta $B^{\bullet}$ rentzat:

$(B^{\bullet}\text{ren erreakzio-kopurua}) = N'P_{AB}$ (1-17)

A-A, A-B, B-A eta B-B erreakzioen kopurua hurrengo eskeman ikusten da:



Beraz, erreakzio bakoitza gerta daitekeeneko probabilitatea hurrengo hau da:

Erreakzioa	Probabilitatea	
AA	$N'P_{AA} p_{AA} / N'$	(1-18)
AB	$N'P_{AA} p_{AB} / N'$	(1-19)
BA	$N'P_{AB} p_{AB} / N'$	(1-20)
BB	$N'P_{AB} p_{BB} / N'$	(1-21)

Kopolimerozko katearen hazkuntz abiadura hauxe izango da:

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{l} \text{Erradikala A} \\ \text{monomeroan} \\ \text{dagoen denbo-} \\ \text{ra-frakzioa} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} (\sim A^\bullet + A) \\ \text{erreakzio-} \\ \text{-abiadura} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} (\sim A^\bullet + B) \\ \text{erreakzio-} \\ \text{-abiadura} \end{array} \right] + \\ & + \left[\begin{array}{l} \text{Erradikala B} \\ \text{monomeroan} \\ \text{dagoen denbo-} \\ \text{ra-frakzioa} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} (\sim B^\bullet + A) \\ \text{erreakzio-} \\ \text{-abiadura} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} (\sim B^\bullet + B) \\ \text{erreakzio-} \\ \text{-abiadura} \end{array} \right] = \end{aligned}$$

$$P_A \left(k_{p_{AA}} [A] \frac{1}{v N_A} + k_{p_{AB}} [B] \frac{1}{v N_A} \right) + P_B \left(k_{p_{BA}} [A] \frac{1}{v N_A} + k_{p_{BB}} [B] \frac{1}{v N_A} \right) \quad (1-22)$$

Katearen aktibitate erradikala A edo B monomeroaren gain dagoen denbora-frakzioa hauxe da:

$$P_A = \frac{\left(\begin{array}{l} (\sim B^\bullet \rightarrow \sim A^\bullet) \\ \text{transformazioaren} \\ \text{abiadura} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{l} (\sim B^\bullet \rightarrow \sim A^\bullet) \\ \text{transformazioaren} \\ \text{abiadura} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} (\sim A^\bullet \rightarrow \sim B^\bullet) \\ \text{transformazioaren} \\ \text{abiadura} \end{array} \right)} \quad (1-23)$$

$$P_B = 1 - P_A \quad (1-24)$$

Beraz

$$P_A = k_{p_{BA}} [A] / \left(k_{p_{BA}} [A] + k_{p_{AB}} [B] \right) \quad (1-25)$$

(i+j) erradikal dituen sistema batean, partikulak A-ren i erradikal eta B-ren j erradikal izango ditueneko probabilitatea ondokoa da:

$$P_{ij} = \left(k_{p_{BA}} [A] \right)^i \left(k_{p_{AB}} [B] \right)^j / \left(k_{p_{BA}} [A] + k_{p_{AB}} [B] \right)^{i+j} \quad (1-26)$$

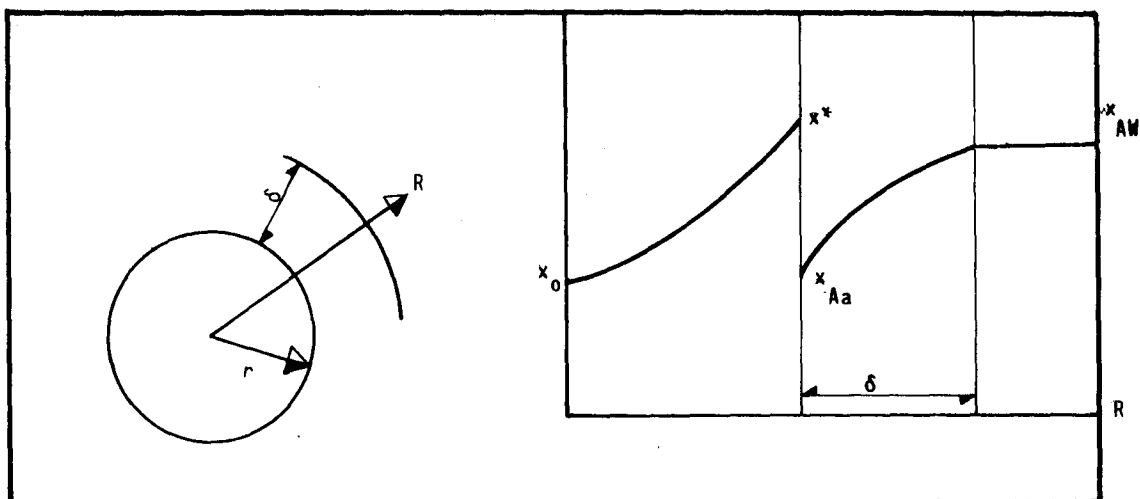
eta monomeroa polimero bihurtzen deneko transformazio-abiadura hauxe da:

$$\begin{aligned} \frac{1}{v N_{A h \infty}} & \left[k_{p_{AA}} \sum_{i=1,h} i P_{ij} [A] + k_{p_{BB}} \sum_{j=1,h} j P_{ij} [B] + k_{p_{AB}} \sum_{i=1,h} i P_{ij} [B] + \right. \\ & \left. + k_{p_{BA}} \sum_{j=1,h} j P_{ij} [A] \right] \end{aligned} \quad (1-27)$$

II. ERANSKINA

ERRADIKALEN ABSORTZIO-ERREAKZIOBIDEAK

Suposa dezagun δ loditasuna duen muga-geruza batez inguratuta dagoen r erradioko partikula bat, hurrengo irudian erakusten den bezala:



Partikulan sartzen diren erradikalen sartze-abiadura, $\dot{n}_A$ hau da:

$$\dot{n}_A = - D_{AB} 4 \pi r C^2 \left(\frac{dx_A}{dR} \right)_{R=r} \quad (II-1)$$

non: C , kontzentrazio totala eta

X_A , A-zko frakzio molarra bait dira.

Ekuazio hau askatzeko muga-geruzan dagoen kontzentrazioaren profila lortu behar da, eta hau materi balantzea eginez lortzen da:

$$\nabla \cdot N_A'' = 0 \quad (II-2)$$

N_A'' materi fluxu totala izanik

Bestalde:

$$N_A'' = - D_{AB} C \frac{dx_A}{dR} + x_A N_A \quad (11-3)$$

Eta hemendik:

$$N_A'' = - \frac{D_{AB} C}{(1 - x_A)} \frac{dx_A}{dR} \quad (11-4)$$

Ekuazio hau (11-2) ekuazioan sartzen badugu:

$$- \frac{D_{AB} C}{R^2} \frac{d \left(\frac{R^2}{1 - x_A} \frac{dx_A}{dR} \right)}{dR} = 0 \quad (11-5)$$

Beraz:

$$\frac{R^2}{1 - x_A} \frac{dx_A}{dR} = C_1 \quad (11-6)$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = - \frac{C_1}{R} + C_2 \quad (11-7)$$

Integrazio-konstanteak muga baldintzen bidez lortzen dira:

$$R = r \quad x_A = x_{Aa} \quad (11-8)$$

$$R = r + \delta \quad x_A = x_{Aw} \quad (11-9)$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_{Aa}} = - \frac{C_1}{r} + C_2 \quad (11-10)$$

$$\ln \frac{1}{1 - x_{Aw}} = - \frac{C_1}{r + \delta} + C_2 \quad (11-11)$$

$$- C_1 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r + \delta} \right) = \ln \frac{1 - x_{Aw}}{1 - x_{Aa}} \quad (11-12)$$

$$C_1 = \frac{r}{\delta} (\delta + r) \ln \frac{1 - x_{Aa}}{1 - x_{Aw}} \quad (11-13)$$

$$C_2 = \frac{\delta + r}{\delta} \ln \frac{(1 - x_{Aa})}{(1 - x_{Aw})} + \ln \frac{1}{(1 - x_{Aw})} \quad (11-14)$$

Beraz, muga-geruzan dagoen konposizioaren profila hau izango da:

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = \frac{-r}{R} \left(\frac{\delta+r}{\delta} \right) \ln \frac{1-x_{Aw}}{1-x_{Aa}} + \frac{\delta+r}{\delta} \ln \frac{1-x_{Aw}}{1-x_{Aa}} + \ln \frac{1}{1-x_{Aw}} \quad (11-15)$$

eta (11-15) ekuazioa berrordenatuz, ondorengo lortzen da:

$$\ln \frac{1-x_{Aw}}{1-x_A} = \frac{\delta+r}{\delta} \ln \frac{1-x_{Aa}}{1-x_{Aw}} \left(1 - \frac{r}{R} \right) \quad (11-16)$$

Eta hemendik:

$$\frac{dx_A}{dR} = \left(\frac{r}{R^2} \right) \left(\frac{r+\delta}{\delta} \right) (1-x_A) \ln \left(\frac{1-x_{Aa}}{1-x_{Aw}} \right) \quad (11-17)$$

$R=r$ egin ondoren espresio hau (11-1) ekuazioan ordezkatzuz:

$$\dot{n}_A = - D_{AB} 4 \pi r C \left(\frac{\delta+r}{\delta} \right) (1-x_{Aa}) \ln \frac{1-x_{Aw}}{1-x_{Aa}} \quad (11-18)$$

Gehienetan barreiatzen diren espezieen frakzio molarra B osagai geldikorrarena baino askoz ere txikiagoa da, eta horregatik $1-x_A \approx 1$ eta $\ln(1-x_A) \approx -x_A$, beraz:

$$\dot{n}_A = - D_{AB} 4 \pi r \left(\frac{\delta+r}{\delta} \right) (C_{Aw} - C_{Aa}) \quad (11-19)$$

Eta $\delta \gg r$ baldin bada:

$$\dot{n} = - D_{AB} 4 \pi r (C_{Aw} - C_{Aa}) \quad (11-20)$$

Kargatuak dauden oligomeroen artean eta karga berdina duten partikulen artean aldarapen elektrostatikoa baldin badago, barreiatapen-abiadura hau da:

$$\dot{n}_A = -4\pi D_{AB} r (C_W - C_a e^z) / W' \quad (11-21)$$

non z eta W' espresio hauen bidez emanik bait datoz:

$$z = e \psi_0 / K T \quad (11-22)$$

$$W' = r \frac{\delta + r}{\delta} \int_r^{r+\delta} \exp\left(\frac{e\psi_0}{KT}\right) \frac{dR}{R^2} \quad (11-23)$$

e , erradikalen karga izanik; ψ_0 gainazalean dagoen karga unitate eta k Boltzmanen konstantea. e^z gaia aktibatze-energia bezala kontsideratzen da. W' gaia aktibatze-energiaren faktorearen integrala da eta barraiapenean karga-unitateak jasaten duen atzerapena adierazten du.

$C_{AW} \gg C_{Aa} e^z$ baldin bada:

$$\dot{n}_A = -4\pi D_{AB} r C_{AW} / W' \quad (11-24)$$

Orokorki:

$$\dot{n}_A = 4\pi r D_{AB} C_{AW} F \quad (11-25)$$

non F efikazi faktorea bait da, eta hurrengo ekuazioaren bidez emanik dator:

$$\frac{1}{F} = \frac{D_{AB}}{aD_p} \left[1/(X \coth X - 1) \right] e^z + W' \quad (11-26)$$

non: D_p , polimeroan barreiatzen den erradikalen barreiatze-koefizientea eta a p , gainazalean polimerozko partikularen banatze-koefizientea bait dira ($a = C_A^* / C_{Aa}$).

X hurrengo ekuazioaren bidez emanik dator:

$$X = r (\bar{K} / D_p)^{1/2} \quad (11-27)$$

$$\text{non: } \bar{K} = k_p [M]_p + nk_t / v N_A \quad (11-28)$$

eta ekuazio honen osagaien esangura hau da:

k_p propagazio-konstantea, $[M]_p$ partikulan dagoen monomeroaren kontzentrazioa, n partikulan dauden erradikalen kopurua, k_t bukatze-konstantea, v partikularen bolumena.

11-26 ekuazioak zenbait muga kasu ditu:

a) $X \ll 1$ bada:

$$X \coth X - 1 \approx X^2 / 3 \quad (11-29)$$

Orduan:

$$\frac{1}{F} = \frac{3D_{AB}}{ar^2 \bar{K}} e^z + W' \quad (11-30)$$

Eta gainera kasu honetan $W' \ll \frac{3D_{AB}}{ar^2 \bar{K}} e^z$, beraz:

$$\dot{n}_A = \frac{4}{3} \pi r^3 a \bar{K} \frac{C_{AW}}{e^z} = v a \bar{K} \frac{C_{AW}}{e^z} \quad (11-31)$$

b) $X \gg 1$ bada

$$X \coth X - 1 \approx X \quad (11-32)$$

Orduan:

$$\frac{1}{F} = \frac{D_{AB}}{ar(\bar{K}D_p)^{1/2}} e^z + W' \quad (11-33)$$

Kasu honetan posible da W' izatea Fren gain eragin handia duen gaia.

III. ERANSKINA

(2.203) ETA (2.204) EKUAZIOEN INTEGRAZIOA

Ekuazio hauen integralak ondorengo itxura orokorra dute:

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-Kx^m) dx \quad (III-1)$$

Ondorengo baldintza ezarritz:

$$K > 0; \quad n > -1; \quad m > 0 \quad (III-2)$$

hauxe da bere ebazpena:

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-Kx^m) dx = \frac{1}{m K^{\frac{n+1}{m}}} \Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right) \quad (III-3)$$

non Γ gamma funtzioa bait da.

(206) eta (207) ekuazioen integralak honela gelditzen dira:

$$\int_0^{\infty} K_1 \exp(-K_2 M_c) dM_c = \frac{K_1}{K_2} \quad (III-4)$$

$$\int_0^{\infty} K_1 M_c \exp(-K_2 M_c) dM_c = K_1 \frac{1}{K_2} \Gamma\left(\frac{2}{1}\right) \quad (III-5)$$

$$\int_0^{\infty} K_1 M_c^2 \exp(-K_2 M_c) dM_c = \frac{K_1}{K_2} \Gamma(3) \quad (III-6)$$

Zenbaki osoen gamma funtzioa (III-3) da:

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad (III-7)$$

beraz:

$$\Gamma(2) = 1 \quad (III-8)$$

$$\Gamma(3) = 2 \quad (III-9)$$

BIBLIOGRAFIA

III.1.- Weast, R.C., "Handbook of Chemistry and Physics", 57th edition
CRS Press, Cleveland (1976).

III.2.- Abramowitz, M., Stegun I.A., "Handbook of Mathematical Functions"
Dover, 1972 .