

56



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DE MODELOS PARA  
COPOLIMERIZACION CON ENTRECruzAMIENTO EN  
PRODUCCION DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO  
(HIPS): METODOS DE MOMENTOS Y  
FRACCIONACION NUMERICA

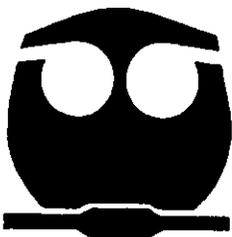
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERIA QUIMICA**

P R E S E N T A :

**BLANCA ESTELA GARCIA ROJAS**



MEXICO, D. F.

2000

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

Presidente      Prof. Carlos Guzmán de las Casas  
Vocal            Prof. Enrique Saldívar Guerra  
Secretario      Prof. Eduardo Vivaldo Lima  
1er. Suplente   Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado  
2er. Suplente   Prof. Minerva Estela Tellez Ortíz

Lugar donde se desarrolló el tema:  
Facultad de Química Lab-213, Conjunto E, Ciudad Universitaria

Asesor del tema:



Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Nombre de la sustentante:



García Rojas Blanca Estela

Sirvan estas líneas para externar mi más profundo y sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por la asesoría, estímulo y paciencia recibidos durante el desarrollo de esta trabajo.

Al Dr. Enrique Saldívar Guerra por su colaboración y asesoría durante el desarrollo de este trabajo, en particular en lo que respecta al modelo y proceso de producción de HIPS, del cual es coautor.

Al Dr. Antonio Flores T. por la asesoría, ayuda en la interpretación y solución del modelo para la producción de HIPS del cual también es coautor.

Al CID Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A. de C.V. por la beca de licenciatura que recibí de ellos entre Junio y Diciembre de 1999.

Al la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por la beca de tesis de licenciatura recibida entre Enero y Julio de 2000, a través del proyecto PAPIIT IN120599.

# Contenido

|  |           |
|--|-----------|
| Introducción .....   | 6         |
| <b>1 Polímeros no lineales .....</b>   | <b>9</b>  |
| 1.1 Teorías principales para los sistemas poliméricos no lineales.....                           | 9         |
| 1.1.1 Teoría Clásica .....   | 9         |
| 1.1.2 Teoría de Percolación .....  | 11        |
| 1.1.3 Teoría Cinética .....  | 11        |
| 1.2 Diferencias entre los polímeros lineales, ramificados y con<br>entrecruzamiento .....        | 12        |
| 1.2.1 Diferencias en propiedades físicas .....   | 12        |
| 1.2.2 Diferencias en la cinética de polimerización .....   | 15        |
| <b>2 Modelo de copolimerización no lineal para Poliestireno de alto impacto<br/>(HIPS) .....</b> | <b>22</b> |
| 2.1 Introducción .....   | 23        |
| 2.2 Descripción del proceso .....  | 25        |
| 2.3 Mecanismo cinético .....   | 28        |
| 2.4 Balances de materia .....  | 37        |
| 2.4.1 Especies inactivas .....   | 37        |
| 2.4.2 Especies activas .....   | 38        |
| 2.4.3 Especies durmientes .....  | 40        |
| 2.4.4 Especies terminadas .....  | 41        |
| 2.5 Descripción del método de pseudo-homopolímero .....  | 42        |
| 2.5.1 Pseudo-especies $R^i$ .....  | 42        |
| 2.5.2 Pseudo-especies $R^j$ .....  | 45        |
| 2.5.3 Pseudo-especie $B^j$ .....   | 46        |
| 2.6 Definición de Momentos de la Distribución de Pesos Moleculares .....                         | 46        |
| 2.7 Modelo matemático .....  | 48        |
| 2.7.1 Especies inactivas .....   | 48        |
| 2.7.2 Especies activas .....   | 49        |
| 2.7.3 Especies durmientes .....  | 54        |
| 2.7.4 Especies terminadas .....  | 59        |
| 2.8 Definición de los pesos moleculares promedio .....   | 63        |
| 2.9 Solución numérica del modelo .....   | 64        |
| 2.10 Simulación del proceso de HIPS .....  | 64        |
| 2.10.1 Condiciones utilizadas en las simulaciones .....  | 65        |
| 2.10.1.1 Primer tipo de simulación (variación del tiempo de residencia) .....                    | 65        |
| 2.10.1.2 Tratamiento de datos .....  | 65        |
| 2.10.2.1 Segundo tipo de simulación (simulaciones isotérmicas) .....                             | 71        |
| <b>3 Método de Fraccionación numerica .....</b>  | <b>75</b> |
| 3.1 Introducción .....   | 76        |
| 3.2 Descripción del método de Fraccionación Numérica 1 .....                                     | 76        |

|  |            |
|--|------------|
| 3.2.1 Cinética de polimerización no lineal . . . . . | 80         |
| 3.2.2 Sistema de ecuaciones . . . . .                | 81         |
| 3.3 Implementación del método . . . . .              | 92         |
| 3.3.1 Descripción del programa . . . . .             | 94         |
| 3.4 Problemas de implementación . . . . .            | 94         |
| <b>4 Conclusiones . . . . .</b>                      | <b>96</b>  |
| <b>Apéndice 1 . . . . .</b>                          | <b>100</b> |
| <b>Bibliografía . . . . .</b>                        | <b>109</b> |

## Introducción

Los polímeros ramificados y entrecruzados han sido considerados de gran importancia comercial<sup>1</sup>. Sus aplicaciones incluyen el desarrollo de películas adhesivas, películas protectoras (pinturas y recubrimientos), películas semipermeables, hules sintéticos, etc. Sin embargo, la habilidad para predecir la cinética y propiedades de las redes poliméricas requiere de un entendimiento profundo de las reacciones elementales y su comportamiento durante los cambios físicos antes y después de la gelación. Fue sólo a través de los esfuerzos de Flory y Stockmayer que una nueva comprensión de la naturaleza del gel fue obtenida. Su teoría clásica usa una aproximación estadística, cuyas limitaciones son las siguientes: considera la misma reactividad para todas las especies, no considera el ciclamiento que puede ocurrir en una cadena y su formulación no es generalizada, es decir, sólo considera a un determinado tipo de moléculas. Posteriormente se propusieron teorías equivalentes y extendidas para polimerización por pasos por Gordon<sup>2</sup>, Macosko y Miller<sup>3</sup>. No obstante, los métodos estadísticos no han tenido tanto éxito en la polimerización de adición como en la polimerización en etapas. Esto trae como consecuencia la carencia de adaptabilidad para describir la dinámica de un reactor.

Tobita y Hamielec<sup>4</sup> propusieron un modelo de gelación que usa usando una teoría cinética para la formación del gel, pero tuvieron que usar una forma generalizada de la teoría estadística de Flory para polímeros entrecruzados y así obtener condiciones iniciales para su modelo en el punto del gelación. La teoría de percolación ha sido también usada extensivamente como alternativa a la teoría clásica de Flory-Stockmayer. Esta teoría proporciona información acerca de la microestructura y los enlaces de la cadena polimérica; sin embargo, al igual que la teoría de Flory, no proporciona utilidad en el diseño y análisis de la dinámica de un reactor de polimerización.<sup>1</sup>

En esta tesis se utilizará un modelo matemático de tipo cinético, el cual está modelando el sistema de producción de poliestireno de alto impacto. Este modelo matemático fue desarrollado conjuntamente por los Drs. Antonio Flores Tlacuahuac y Enrique Saldívar Guerra y permite conocer entre otras cosas los promedios de peso molecular  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  y  $M_{z+1}$ . Sin embargo, no muestra la Distribución completa de Pesos Moleculares, el grado de entrecruzamiento o injercción, ni el punto de gelación y la fracción sol durante el periodo post-gel. Para tratar de reducir las limitaciones del modelo se propone un metodo mucho más completo basado en la técnica de Fraccionación Numérica, el cual fue propuesto por Teymour y Campbell. A grandes rasgos, el método permite describir la naturaleza de la progresión de la gelación. Sin embargo, aunque el método utiliza la aproximación cinética, no se limita a calcular los momentos de la población global del polímero, sino que, en su lugar, identifica las generaciones sucesivas de polímero ramificado involucrado en la ruta de gelación y los modela individualmente. Los conceptos que llevan a la formulación del método así como las diversas teorías enunciadas con anterioridad serán detalladas más adelante.

Es importante destacar que ningún metodo permite calcular analíticamente la distribución completa de pesos moleculares en copolimerización con entrecruzamiento.

Los únicos modelos existentes para calcular la Distribución completa de Pesos Moleculares, en una copolimerización con entrecruzamiento, son dos: el modelo de Tobita basado en el método de Monte Carlo<sup>4</sup> y el de Teymour y Campbell, basado en la técnica de Fraccionación Numérica<sup>1</sup>.

### Objetivos

Los objetivos que se pretenden alcanzar en esta tesis son los siguientes:

- (1) Calcular el grado de entrecruzamiento, injercción y el porcentaje de gel con el modelo matemático cinético del sistema de polimerización de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) y determinar si el modelo es adecuado para explicar la formación de polímero entrecruzado y la eventual gelación en el sistema.
- (2) Analizar la posibilidad de la implementación de la técnica de fraccionación numérica a un sistema de copolimerización de interés industrial (producción de HIPS).

### Estructura de la Tesis

Esta tesis está compuesta por cuatro capítulos:

#### Capítulo 1)

Este primer capítulo contiene generalidades de los polímeros lineales y no lineales, así como las teorías de polimerización no lineal. En este capítulo se proporciona la información teórica y contextual necesarias para poder hacer más comprensible el contenido de los capítulos 2 y 3.

#### Capítulo 2)

En el segundo capítulo se analiza un modelo de copolimerización para poliestireno de alto impacto, el cual en su mayoría forma parte de un manuscrito preliminar de un artículo de investigación<sup>5</sup>. Aunque la suscrita no participó en el desarrollo del modelo matemático, sí participó en las etapas de documentación y prueba del mismo. Se desarrollaron figuras gráficas para hacer más comprensible el mecanismo de reacción, y se realizaron simulaciones para probar en forma cualitativa que las tendencias de respuesta del modelo fueran congruentes con la concepción teórica que se tiene de este tipo de polimerización.

#### Capítulo 3)

El tercer capítulo está basado en un artículo de Teymour y Campbell<sup>1</sup> donde aplican la técnica de fraccionación numérica. El objetivo era reproducir los resultados de Teymour y Campbell, como una primera etapa en el desarrollo de un modelo más eficiente para modelar el fenómeno de entrecruzamiento en la producción de HIPS. La etapa de adaptación del método de fraccionación numérica al caso de HIPS tiene un alcance que excede los parámetros de una tesis a nivel licenciatura o, en dado caso podría ser una tesis a ese nivel en sí misma, si la técnica ya estuviera implementada y funcionando, con la intención de proponerla como un modelo alternativo para dar seguimiento al entrecruzamiento y ramificación.

#### Capítulo 4)

Finalmente en el capítulo cuatro se presentan las conclusiones y recomendaciones.

## Capítulo 1

### Polímeros no lineales

# 1 Polímeros no lineales

La investigación que se realiza para entender las relaciones que guardan la formación, estructura y propiedades de sistemas poliméricos en los cuales el entrecruzamiento y la ramificación están presentes, resulta ser bastante compleja debido a la presencia de una molécula infinita (el gel) y a la limitada cantidad de métodos experimentales que existen para examinar la estructura de estos sistemas. Sin embargo, existen teorías que permiten entender la formación de dichos sistemas que han sido verificados experimentalmente. Estas teorías se dividen en tres principales grupos: Teoría clásica, Teoría de la percolación y la Teoría cinética.

## 1.1 Teorías principales para los sistemas poliméricos no lineales

### 1.1.1 Teoría Clásica<sup>6</sup>

Las teorías clásicas están basadas en modelos estadísticos. Estas teorías pretenden predecir el punto en el cual ocurre la gelación. Una de las primeras teorías fue propuesta por Carothers, para quien el punto de gelación se alcanza cuando el promedio en número del tamaño de cadena,  $P_n$ , tiende a infinito. Fue Carothers quien también definió a una molécula de gel como aquella de masa molecular infinita. Esta definición sería retomada más tarde por Flory. El criterio dado por Carothers no es aceptable pues moléculas más grandes que las de  $P_n$  están siempre presentes en el sistema y se convierten en moléculas gel antes de alcanzar el hipotético punto de gel.

A diferencia de Carothers, Flory establece su criterio de punto de gelación basado en el promedio en peso del tamaño de cadena, el cual deberá tender a infinito. Flory usó las siguientes suposiciones:

1. Todos los grupos funcionales del mismo tipo tienen la misma reactividad
2. Todos los grupos funcionales reaccionan independientemente uno del otro
3. En las especies finitas no ocurren reacciones intramoleculares

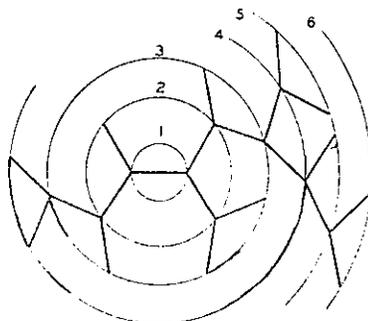


Figura 1.1: Esquema del modelo de árbol de Flory

Para calcular el punto de gelación Flory calcula la probabilidad de que una cadena tomada al azar sea parte de una red infinita. Por cadena se deberá entender como la porción de molécula que se encuentra entre dos ramificaciones, o bien, entre una ramificación y un grupo funcional.

Para el caso particular de un sistema en el cual existen especies con unidades trifuncionales, una de las tantas estructuras que pueden ser formadas en el sistema se presenta en la figura 1.1, que se conoce como el diagrama de árbol de Flory. La cadena que fue tomada al azar es colocada en el círculo 1, de esta cadena pueden surgir 2 ramificaciones una en cada extremo. Las cuatro nuevas cadenas surgidas de las ramificaciones mencionadas terminan en el diagrama en tres ramificaciones más (círculo 2) y a un grupo funcional. Las seis cadenas resultantes nos llevan a 2 ramificaciones más el el círculo 3, etc.

A continuación definamos a  $\alpha$  como la probabilidad que algún grupo funcional perteneciente a una unidad ramificada nos lleve, via reacciones secuenciales de unidades bifuncionales, a otra ramificación y no a un grupo funcional<sup>7</sup>, es decir,  $\alpha$  es la probabilidad de que cualquier cadena termine en ramificación en el siguiente círculo.

Ahora bien, si en el  $i$ -ésimo círculo hay  $Y_i$  ramificaciones, entonces la cantidad de ramas esperadas en el siguiente círculo ( $i+1$ ) es  $2\alpha Y_i$ . Así si  $\alpha < 1/2$  los subsecuentes valores de  $Y_{i+1}, Y_{i+2}, \dots, Y_r$  serán menores a  $Y_i$ , y si  $\alpha > 1/2$  los valores de  $Y_{i+1}, Y_{i+2}, \dots, Y_r$  excederán a  $Y_i$ , y entonces la posibilidad de formar una red es alta.

Si ahora tenemos un grupo tetrafuncional, entonces haciendo un análisis similar al anterior tenemos que cada cadena que termine en ramificación dará lugar a 3 nuevas cadenas y el valor esperado para  $Y_{i+1}$  es  $3\alpha Y_i$  y análogamente que en el caso anterior, para formar una molécula de tamaño infinito  $\alpha$  deberá ser mayor a  $1/3$ . Entonces generalizando para grupos con funcionalidad " $f$ ", tenemos que el valor crítico de  $\alpha$  se puede expresar como<sup>7</sup>:

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1} \quad (1.1)$$

Las teorías surgidas posteriormente están basadas de una u otra forma en las ideas de Flory. Tal es el caso de la teoría de Stockmayer,<sup>8</sup> la cual está basada en la distribución

de tamaños mas probable, o la de Gordon<sup>2</sup>, quien generaliza el concepto de estructura de árbol de Flory, pero basándose en la teoría de procesos estocásticos de ramificación. Esta técnica de Gordon es de difícil uso en problemas reales debido a que se deben derivar funciones generadoras de probabilidad, sin embargo, un modelo probabilístico que evita dichas funciones en el propuesto por Macosko y Miller<sup>3</sup>.

Una de las desventajas que presentan los modelos estadísticos presentados previamente es la siguiente:

- Los modelos deben ser modificados de manera excesiva para diferentes tipos de reactores y sistemas de reacción lo cual a veces resulta imposible.

### 1.1.2 Teoría de Percolación<sup>6</sup>

La teoría de percolación también puede utilizarse para modelar la gelación de un sistema polimérico. Esta teoría generalmente se usa para describir estructuras de red. En la teoría de percolación estándar (aleatoria) cada uno de los sitios de una red muy grande (figura 1.2) se ocupa al azar con una probabilidad  $p$ , independiente del estado de los sitios vecinos. Es posible visualizar "moléculas" casi infinitas, donde "infinito" quiere decir que se extiende por todo el espacio disponible. Los métodos matemáticos disponibles para calcular este punto crítico están restringidos a dos dimensiones por lo que, en la práctica, se usa simulación de Monte Carlo para realizar los cálculos. Al usar esta teoría es fácil entender por qué la gelación es un fenómeno crítico: en la vecindad del punto de gelación solo se necesitan pocos enlaces para formar una molécula que se extienda por todo el espacio. Sin embargo, los modelos actuales de percolación aun están muy lejos de poder simular la formación real de una red polimérica; los enlaces son muy rígidos, el movimiento de las moléculas está muy limitado, y las reglas químicas que rigen la formación de los enlaces simplemente se ignoran. Aunque la teoría de Percolación ha sido empleada para modelar el fenómeno de gelación en procesos de polimerización y puede dar información importante sobre la microestructura de las moléculas, no es adecuada para diseñar y analizar la dinámica de reactores de polimerización.

### 1.1.3 Teoría Cinética<sup>6</sup>

Además de estos métodos estadísticos, existen modelos cinéticos, como el propuesto por el grupo de Peppas<sup>9</sup>, y el de Hamielec y Tobita<sup>4</sup>. En los modelos cinéticos se tienen un grupo de ecuaciones diferenciales que están basadas en la ley de acción de masas. La cantidad de ecuaciones diferenciales que pueden derivarse para describir el desarrollo de una polimerización en un reactor, es bastante grande (ejemplo 20,000 asumiendo un alto grado de polimerización). Sin embargo existe un método que permite reducir el número de ecuaciones diferenciales, calculando la evolución de los promedios de la distribución de pesos moleculares (DPM). Este método se conoce como integración de momentos, o simplemente "método de momentos".

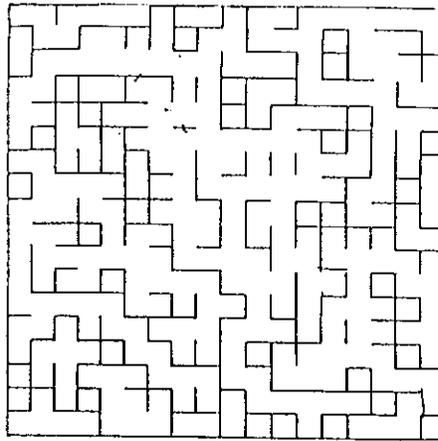


Figura 1.2: Modelo de rejilla en dos dimensiones utilizado en la teoría de Percolación

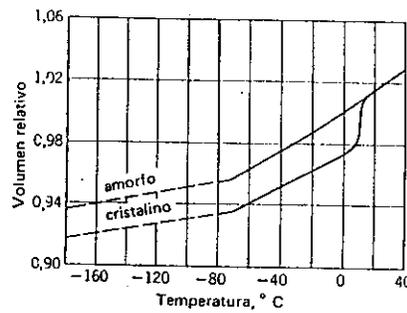


Figura 1.3: Comportamiento volumétrico del caucho en las proximidades de la temperatura de transición vítrea

## 1.2 Diferencias entre los polímeros lineales, ramificados y con entrecruzamiento

### 1.2.1 Diferencias en propiedades físicas

Entre los polímeros lineales, los polímeros ramificados y las redes poliméricas, existen diferencias en sus propiedades mecánicas. Antes de comparar dichas características entre los distintos tipos de polímeros se proporcionarán algunos conceptos.

#### Temperatura de transición vítrea

De una manera formal la temperatura de transición vítrea se define a partir de una gráfica de volumen (relativo) contra temperatura. En esta gráfica la curva observada es una línea recta, cuya pendiente es el coeficiente de expansión de volumen. Dicha línea recta presenta un cambio de pendiente. El punto en el cual ocurre este cambio de

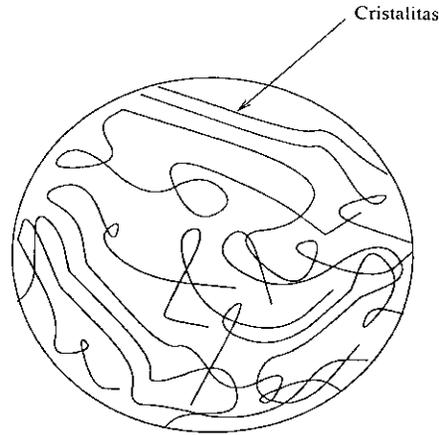


Figura 1.4: Cristalitas en los sistemas poliméricos

pendiente es la temperatura de transición vítrea.<sup>10</sup> En la figura 1.3 se muestra la temperatura de transición vítrea para el caucho natural. En la región de alta temperatura tiene las características del caucho pero por debajo de  $-70^{\circ}\text{C}$ , tiene las características de un vidrio. Una forma sencilla de conceptualizar a la temperatura de transición vítrea es la siguiente: es la temperatura por debajo de la cual el material es rígido y los movimientos térmicos de los segmentos de cadena disminuyen.

#### Temperatura de fusión

Esta temperatura se manifiesta en polímeros lineales, cristalinos o parcialmente cristalinos pues son éstos los que pueden formar "cristalitas", que son zonas en las cuales un polímero está ordenado. Ver figura 1.4.

Los polímeros ramificados por lo regular no presentan cristalitas debido a la presencia de dichas ramificaciones; además, entre más larga sea la cadena de la ramificación menos zonas ordenadas tendrá. Debido a que los polímeros ramificados generalmente no tienen cristalitas sólo presentan  $T_g$ . En cambio los polímeros lineales y cristalinos tienen además de una  $T_g$ , una temperatura de fusión,  $T_m$ , que es la temperatura a la que las cristalitas se funden.

La densidad de los polímeros lineales es mayor que en los no lineales. La Tabla 1.1 muestra la variación de distintas propiedades conforme aumenta la densidad del polímero.

Con el entrecruzamiento el peso molecular del polímero aumenta con ello cambian sus propiedades, como se indica en la Tabla 1.2.

| Aumenta                  | Disminuye                   |
|--------------------------|-----------------------------|
| Resistencia a la tensión | Elongación                  |
| Resistencia química      | Impacto en baja temperatura |
| Rigidez y dureza         | Permeabilidad               |

Tabla 1.1: La tabla muestra la variación de distintas propiedades de los polímeros conforme aumenta la densidad de éste.

| Aumenta                            | Disminuye       |
|------------------------------------|-----------------|
| Indice de viscosidad               | Indice de flujo |
| Resistencia a la deformación lenta | —               |
| Resistencia al impacto             | ---             |

Tabla 1.2: Cambio en las propiedades del polímero cuando el peso molecular aumenta

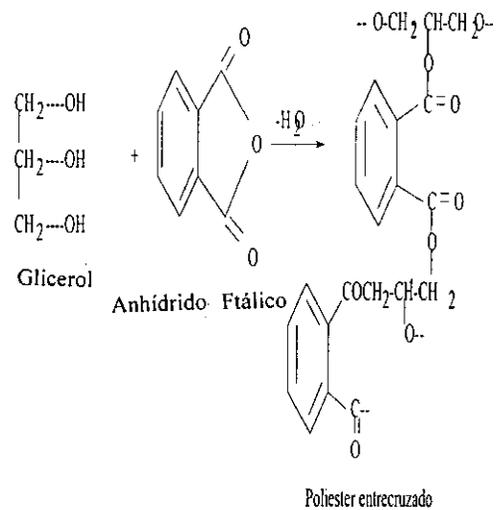


Figura 1.5: Reacción en etapas con presencia de entrecruzamiento

### 1.2.2 Diferencias en la cinética de polimerización

#### Condiciones para la ramificación y el entrecruzamiento

Las ramificaciones en un polímero tendrán lugar si existen las condiciones necesarias para ello. En el caso de la polimerización en etapas es necesario que la funcionalidad de los monómeros sea mayor a dos, entendiéndose por funcionalidad el número de grupos funcionales químicos presentes en los monómeros. Debemos recordar que una polimerización por etapas es aquella en la cual dos o más componentes se enlazan en forma covalente perdiendo, en algunos casos, una molécula de agua o algún compuesto sencillo como HCl (Policondensación).

Una reacción en etapas con presencia de ramificación es la que se da entre la Glicerol y el Anhídrido Ftálico. Ver figura 1.5

Durante el curso de la reacción, el peso molecular del polímero entrecruzado aumenta rápidamente hasta que alcanza el punto de gelación, en el cual el peso molecular se considera como "infinito". La molécula de gel formada es insoluble en un buen solvente, aún a altas temperaturas. Varias propiedades físicas del sistema cambian abruptamente en este punto de gelación.

Carothers fué el primero en derivar una ecuación para predecir el punto de gelación; esta ecuación se presenta a continuación <sup>6</sup>:

$$P_{Gel} = \frac{2}{f_{av}} \quad (1.2)$$

$$f_{av} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum f_i}$$

en donde  $P_{Gel}$  es la conversión a la cual se alcanza el punto de gelación,  $f_{av}$  es la funcionalidad promedio,  $N_i$  es el número de moles presentes en la reacción de cada especie, y  $f_i$  es la funcionalidad de cada especie. Esta ecuación es válida cuando los compuestos están presentes en proporciones estequiométricas.

Por su parte, en la polimerización por radicales libres (que es el mecanismo de interés en esta tesis), la condición necesaria para que la ramificación sea posible es la presencia de una reacción de transferencia al polímero, o bien que haya dobles ligaduras en la cadena, ya sea dentro del mismo esqueleto de la cadena principal, dentro de alguna rama, o al final de la cadena.

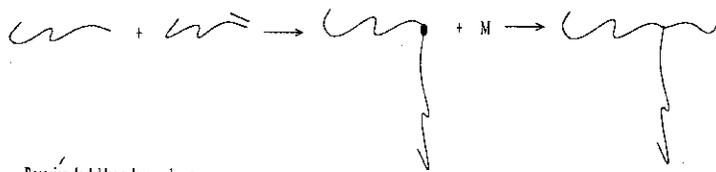
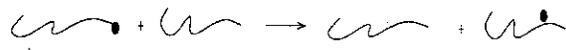
### Reacción de transferencia y otras reacciones de ramificación en polimerización por radicales libres

Como se mencionó anteriormente, las condiciones para que la ramificación sea posible en una reacción por radicales libres son la presencia de dobles ligaduras en la cadena principal o que ocurra una reacción de transferencia al polímero. En esta reacción de transferencia al polímero está involucrada la abstracción de un átomo (generalmente de hidrógeno) de la columna en la cadena principal del polímero, resultando la formación de un radical dentro del esqueleto de la cadena<sup>11</sup>, favoreciendo de este modo la ramificación.

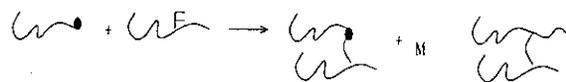
Por otra parte, pueden haber dobles enlaces en el esqueleto de la cadena principal, los que pueden deberse a que el monómero tiene más de una doble ligadura, o bien, estas dobles ligaduras pueden formarse en el proceso de la polimerización, como puede ser el caso de los dobles enlaces presentes al final de la cadena polimérica. Estos dobles enlaces finales se forman debido a la terminación por desproporción, o por la ruptura  $\beta$  de un radical que esté dentro del esqueleto de la cadena. Estas reacciones traen como consecuencia dobles enlaces terminales en la cadena polimérica, que al reaccionar producen las ramificaciones.

Los dobles enlaces colgantes están presentes cuando el monómero contiene dos o más de ellos y van quedando en la cadena como dobles ligaduras disponibles para volver a reaccionar y producir el entrecruzamiento<sup>11</sup>. La presencia de dobles ligaduras colgantes trae como consecuencia la formación de las redes poliméricas. Esto también ocurre si reaccionan radicales que estén dentro del esqueleto de la cadena. Todas las reacciones anteriores están esquematizadas en la Figura 1.6.

Reacción de Transferencia



Reacción de dobles enlaces colgantes



Reacciones entre cadenas que tienen radicales dentro del esqueleto de la cadena

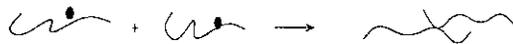
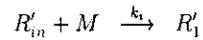


Figura 1.6: Esquemas de las ecuaciones que permiten la polimerización no lineal

## Cinética de polimerización lineal<sup>6</sup>

Las reacciones elementales involucradas en la polimerización lineal por radicales libres son las que se presentan a continuación:

### 1) Iniciación



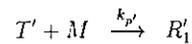
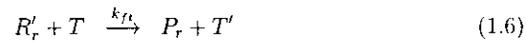
### 2) Propagación



### 3) Transferencia de la cadena al monómero



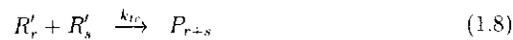
### 4) Transferencia de cadena a una molécula pequeña



### 5) Terminación por disproporción



### 6) Terminación por combinación



En la derivación de las ecuaciones de rapidez, se hacen las siguientes suposiciones:

- 1) Todas las constantes de rapidez son independientes del tamaño de cadena.
- 2) El tamaño de la cadena es suficientemente grande como para que la rapidez total de consumo de monómero pueda ser igualada a la rapidez de consumo de monómero por la reacción de propagación.
- 3) Los radicales generados en la reacción de transferencia de cadena propagan con el monómero rápidamente y por lo tanto no afectan la rapidez de polimerización.

- 4) La hipótesis de estado estacionario (SSH) es válida para reacciones de radicales. Uno puede suponer entonces que ambas expresiones de rapidez de generación y consumo de radicales son iguales, por lo que la concentración de los radicales no cambia significativamente con el tiempo.

Las dos primeras suposiciones son generalmente validas y estan basadas en la suposición de cadena larga. (LCA siglas en ingles). Aplicando las suposiciones anteriores y haciendo balances de materia para los diversos radicales que surgen en la reacción, tenemos que en una polimerización lineal la rapidez de polimerización esta dada por la ecuación (1.9).

$$R_p = \left( \frac{k_p}{k_t^{0.5}} \right) R_i^{0.5} [M] \quad (1.9)$$

en donde  $k_t$  es la suma de la constante de terminación por desproporción y la constante de terminación por combinación.  $R_i = 2k_d f I$  y es la rapidez de generación de radicales, siendo  $f$  un factor de eficiencia. Por último  $[M]$  es la concentración del monómero. Ahora la rapidez de producción de moléculas de polímero de tamaño  $r$ ,  $R_{fp}(r)$ , esta representada por la siguiente ecuación:

$$R_{fp}(r) = k_p [R'] [M] (\tau + \beta) \left( \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta) (r - 1) \right) \phi^r \quad (1.10)$$

siendo  $[R']$  la concentración total del polímero radical, la cual se puede calcular de la siguiente manera:

$$[R'] = \left( \frac{R_i}{K_t} \right)^{0.5} \quad (1.11)$$

$\tau$ ,  $\beta$  y  $\phi$  son grupos adimensionales cuyas ecuaciones son las siguientes:

$$\tau = \frac{R_{td} + R_f}{R_p} = \frac{k_{td}[R'] + k_{fm}[M] + k_{ft}[T]}{k_p[M]} \quad (1.12)$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} = \frac{k_{tc}[R']}{K_p[M]} \quad (1.13)$$

$$\phi = \frac{1}{1 + \tau + \beta} \quad (1.14)$$

Así con la expresión para la rapidez de producción de polímero terminado de tamaño  $(r)$  se calcula la distribución instantánea en peso de tamaño de cadena  $W(r)$  que tiene la siguiente ecuación:

$$W(r) = \frac{r R_{fp}(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} r R_{fp}(r)} \quad (1.15)$$

$$W(r) = (\tau + \beta)\left(\tau + \frac{\beta}{2}(\tau + \beta)(r - 1)\right)r\phi^{r-1} \quad (1.16)$$

Sin embargo muchas veces es mejor expresar esta distribución como una función continua y no discreta como la anterior. Esto se logra si  $r$  es muy grande y entonces la ecuación anterior puede tener la siguiente aproximación:

$$W = (\tau + \beta)\left(\tau + \frac{\beta}{2}(\tau + \beta)(r - 1)\right)\text{rexp}(-(\tau + \beta)r) \quad (1.17)$$

Por otra parte el promedio instantáneo de tamaño de cadena en peso así como el promedio instantáneo de tamaño de cadena numeral están dados respectivamente por:

$$P_W = \sum_{r=1}^{\infty} r w(r) = \frac{\tau(2 + \tau + \beta) + \beta(3 + \tau + \beta)}{(\tau + \beta)^2} = \frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2} \quad (1.18)$$

$$P_N = \frac{1}{\sum_{r=1}^{\infty} \frac{w(r)}{r}} = \frac{(1 + \tau + \beta)}{(\tau + \frac{\beta}{2})} = \frac{1}{(\tau + \frac{\beta}{2})} \quad (1.19)$$

Los valores  $W(r)$ ,  $P_W$  y  $P_N$  dan propiedades instantaneas, sin embargo, en esta polimerización lineal por radicales libres las moléculas polimericas, una vez formadas, son inertes y no reaccionan de nuevo. Entonces la concentración de monómero, iniciador y agente de transferencia a la cadena cambian con el tiempo y la distribución de tamaño de cadena es ahora acumulada y siempre es más ancha que la distribución instantánea. Así, la distribución acumulada y sus promedios pueden calcularse de la siguiente manera:

$$W(r) = \frac{1}{x} W(r) dx \quad (1.20)$$

$$P_W = \frac{1}{x} P_W dx \quad (1.21)$$

$$P_N = \frac{x}{\frac{dx}{P_N}} \quad (1.22)$$

Estas ecuaciones nos permiten calcular de forma simple la distribución de pesos moleculares promedio acumulado en una polimerización lineal.

### Cinética de polimerización no lineal

La polimerización no lineal, como ya se mencionó, deberá adicionar las ecuaciones químicas de transferencia al polímero, reacciones con doble enlace al final de la cadena, colgantes, o las que sean internas a la cadena, o alguna otra reacción que propicie la ramificación y/o el entrecruzamiento. Esto trae como consecuencia que la obtención

de la distribución de pesos moleculares no sea tan simple como en el caso anterior, pues no sólo hay que dar seguimiento al crecimiento de la cadena en forma lineal, sino que además, existe un crecimiento a los lados de las cadenas debido a las reacciones de ramificación, las cuales llevan también al entrecruzamiento y con esto a la obtención de un gel, en donde como recordamos, las propiedades físicas del material cambian de manera abrupta.

Como podemos imaginar, el modelamiento matemático de este tipo de polimerización es muy complejo. Sin embargo, existen teorías que tratan de entender el comportamiento de dichos sistemas; entre estas teorías se tienen la de percolación, las teorías estadísticas de Flory-Stockmeyer y de Macósko Miller, aunque todas ellas se aplican principalmente a polimerización en etapas. Existe también una aproximación cinética que se basa en el método de momentos, sin embargo su solución se dificulta en el punto de gelación.

## Capítulo 2

### Modelo de copolimerización no lineal para Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)\*

---

\* Las secciones 2.1 a 2.9 están basadas principalmente en un manuscrito preliminar de un artículo de investigación<sup>5</sup>. Se reproduce con permiso de los autores.

## 2.1 Introducción

La familia de materiales poliméricos constituidos por una matriz rígida (Poliestireno o Estireno-Acrilonitrilo) y reforzado con partículas de algún elastómero (Polibutadieno, Poliisopreno o EPDM) constituyen un grupo de gran importancia comercial. Algunos ejemplos de estos materiales son el Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) y Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).

Estos materiales típicamente se producen disolviendo el elastómero en un monomero que no ha reaccionado realizando una polimerización térmica o química de éstos vía radicales libres. La reacción se lleva a cabo en un proceso de masa continuo, con o sin solvente, o por un proceso en masa-suspensión en etapas. Durante la reacción, y debido a ciertos factores como la presencia de agitación mecánica, se forman partículas de morfología definida. Estas partículas forman una fase dispersa en la matriz del polímero rígido, y se mantienen de manera estable debido a la generación, in situ, de injertos de cadenas de monómero en moléculas de elastómero, las cuales actúan como compatibilizantes entre las partículas elastoméricas y la matriz rígida.

Industrialmente uno de los copolímeros más importantes, es el que combina estireno con polibutadieno: este polímero es conocido como Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). La importancia de este producto radica en que posee buenas propiedades mecánicas, buen impacto y apariencia.

En este capítulo se detalla un modelo matemático para el proceso de copolimerización de dos monómeros con un dieno. El proceso es en masa por radicales libres y se modela con reactores de tipo tanque agitado. El mecanismo cinético de polimerización involucra las siguientes reacciones: iniciación térmica, iniciación química (descomposición del iniciador), propagación, terminación por combinación, transferencia del sitio activo al monomero, transferencia a sitios de injercción (polibutadieno activado), y transferencia a un agente de transferencia de cadena.

Se hace notar que el modelo cinético incluye tanto iniciador monofuncional como iniciador bifuncional. La principal característica de este último tipo de iniciador, es que permite generar cadenas temporalmente inactivas que después son capaces de volver a reaccionar.

El estireno y algunos otros monómeros son capaces de generar radicales libres térmicamente; sin embargo, en procesos comerciales normalmente se adicionan ciertas cantidades de iniciador. Tradicionalmente se han usado iniciadores monofuncionales, pero el uso de iniciadores bifuncionales se ha explotado ampliamente en la homopolimerización de estireno, ya que permiten incrementar la productividad sin ocasionar decremento en el peso molecular y en la Distribución de Pesos Moleculares.

El sistema de polimerización antes mencionado es heterogéneo debido a la incompatibilidad termodinámica del poliestireno y el polibutadieno. Esto provoca que haya dos fases en el sistema: i) Partículas ricas en polibutadieno (posiblemente con occlusiones de poliestireno) y ii) una matriz continua de poliestireno. La dispersión de una fase en otra se estabiliza con polibutadieno injertado con poliestireno. Ambas fases contienen

estireno que se reparte entre las dos fases. A pesar de que el sistema no es homogéneo, dada la presencia de estireno en ambas fases y la baja concentración de polibutadieno es posible modelar el sistema como homogéneo como una aproximación simple. Puesto que el polibutadieno injertado tiende a irse a la interfase y esta en contacto con poliestireno, tal aproximación es razonable. Esta aproximación ha sido usada por otros autores de este campo.<sup>13 y 14</sup>

Choi y Lei<sup>12</sup>, y Kim y Choi<sup>13</sup> desarrollaron modelos cinéticos para la homopolimerización de estireno con iniciadores bifuncionales de tipo diperoxiéster simétrico y asimétrico. Estos autores observaron que operando a altas temperaturas, es posible obtener altas rapidez de reacción y altos pesos moleculares, con una distribución de pesos moleculares (DPM's) relativamente cerrada.

Villalobos<sup>14</sup> investigó de forma teórica y experimental la polimerización de estireno con tres diferentes iniciadores bifuncionales. Comparados con el iniciador monofuncional, los iniciadores bifuncionales reducen el tiempo de polimerización sin cambios substanciales en la calidad del producto final.

Estenoz<sup>15</sup> investigó también de forma teórica y experimental el uso de iniciadores bifuncionales en la síntesis del poliestireno de alto impacto. La conclusión obtenida fue que el final del proceso de polimerización, las características moleculares finales no dependen en principio del tipo de iniciador.

El modelo usado en esta tesis, desarrollado por Flores y colaboradores<sup>5</sup> es de tipo generalizado para esta clase de proceso de polimerización, el cual además, incluye un segundo monómero. A las ecuaciones desarrolladas en el modelo matemático se les aplicó el método de momentos<sup>16</sup>. Esta información se uso después para la obtención de los pesos moleculares promedio en número, promedio en peso y otros promedios del producto obtenido. Estos pesos moleculares promedio estan fuertemente ligados a ciertas propiedades físicas y mecánicas del producto.

Uno de los aspectos importantes en el modelamiento es la incorporación de una expresión para la constante de terminación que representa el "efecto gel", que ocurre durante la polimerización. El término " efecto gel " denota la dificultad que surge para que los macroradicales se encuentren y terminen unos con otros (decremento de la movilidad), para producir una cadena de polímero "muerto". Esta dificultad es originada por el incremento de la viscosidad en el medio de reacción donde la polimerización toma lugar y el proceso de polimerización es controlado por la difusión de los macroradicales. Como consecuencia de este efecto, la constante de terminación decae en algunos ordenes de magnitud mientras se lleva acabo el proceso. Aunque el " efecto gel" es muy importante para conversiones de polímero entre 30 y 70 %, el fenómeno se presenta desde el comienzo de la reacción.

Para considerar la presencia de los dos monómeros se utilizó el método de pseudohomopolimerización<sup>17</sup> el cual simplifica el tratamiento algebraico de las ecuaciones, pues el método combina los dos monómeros en uno solo (pseudohomopolimerización).

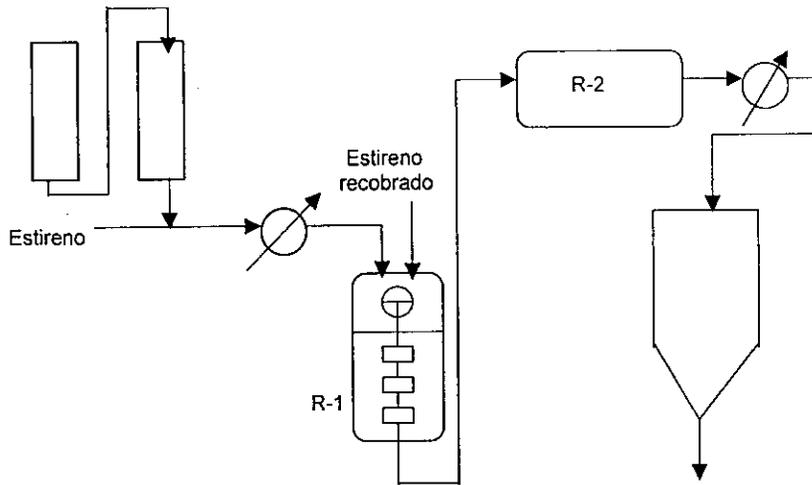


Figura 2.1: Proceso de polimerización de Poliestireno de Alto Impacto

## 2.2 Descripción del proceso

La figura 2.1 muestra un diagrama simplificado del proceso de producción de poliestireno y poliestireno de alto impacto.<sup>18</sup>

Los dos primeros equipos representan el disolvedor de hule y el tanque de almacenamiento de la solución de hule, respectivamente.

A continuación se encuentra el primer reactor, que es de tipo RTCA (Reactor Continuo de Tanque Agitado). La función de este reactor es definir y controlar la distribución de tamaños y morfología de las partículas de hule.

Una vez que la mezcla sale del primer Reactor, se bombea a un segundo Reactor después de pasar por líneas de transferencia enchaquetadas, que incrementan su temperatura. El segundo reactor es un reactor horizontal, dividido en compartimentos, diseñado de esta manera para aproximar el patrón de mezclado al de un reactor tubular con flujo pistón. En el segundo reactor se aumenta la conversión y en el caso de la producción de HIPS, también aumenta la cantidad de estireno ocluido.

Finalmente la mezcla que sale del reactor 2 se bombea a un tercer reactor, del que sale para ser sometido a una desvolatilización, en la cual, es recuperado el monómero que no reaccionó.

A continuación se muestra la notación que será empleada en las distintas ecuaciones cinéticas del modelo matemático, así como una representación gráfica de las mismas.

### Notación

#### 1) Especies inactivas

- $I_1$  Iniciador monofuncional
- $I_2$  Iniciador bifuncional
- $M_S$  Monómero de estireno
- $M_D$  Monómero D
- $B_0$  Unidad de polibutadieno
- $A_H$  Agente de transferencia

#### 2) Especies activas

- $R$  Radical primario
- $R'$  Radical primario con un grupo peróxido
- $B_R$  Unidad activada de polibutadieno
- $\dot{A}$  Agente activado de transferencia
- $R_S^j$  Radical lineal con unidad activa estireno
- $R_{S'}^j$  Radical lineal con unidad activa de estireno con un grupo peróxido
- $B_{RS}^j$  Radical injertado con unidad activa de estireno
- $R_D^j$  Radical lineal con unidad activa de monómero D
- $R_{D'}^j$  Radical lineal con unidad activa de monómero D con un grupo peróxido
- $B_{RD}^j$  Radical injertado con unidad activa de monómero D
- $R_O^j$  Radical lineal generado por la disociación de la especie  $Z^j$
- $R_{O'}^j$  Radical lineal generado por la disociación de la especie  $Z'^j$
- $B_{RO}^j$  Radical injertado generado por la disociación de la especie  $B_Z^j$

#### 3) Especies durmientes

- $Z^j$  Polímero lineal durmiente (con un grupo peróxido)
- $Z'^j$  Polímero lineal durmiente (con dos grupos peróxido)
- $B_Z^j$  polímero injertado (con un grupo peróxido)

#### 4) Especies terminadas

- $P^j$  Homopolímero
- $B_P^j$  polímero injertado
- $B_{PB}^j$  polímero entrecruzado
- $X$  Radical primario terminado
- $Y$  Radical primario con un grupo peróxido terminado

donde  $j$  indica el tamaño de la cadena y  $D$  puede ser un segundo monómero tal como Acrilonitrilo.

## Notación

- Radical primario (R)
- X● Radical primario con un grupo peróxido (R')
- Unidad de polibutadieno ( $B_0$ )
- Unidad de polibutadieno activada ( $B_R$ )
- ~~~~~● Radical lineal con unidad activa de estireno ( $R^i_s$ )
- ~~~~~● Radical lineal generado por la disociación de la especie  $Z^j$  ( $R^i_s$ )
- X~~~~~● Radical lineal con unidad activa de estireno con un grupo peróxido ( $R'^i_s$ )
- X~~~~~● Radical lineal generado por la disociación de la especie  $Z^j$  ( $R'^i_0$ )
- Radical injertado con unidad activa de estireno ( $B^i_{RS}$ )
- Radical injertado generado por la disociación de la especie  $B^j_z$  ( $B^i_{RO}$ )
- ~~~~~○ Radical lineal con unidad activa de monómero D ( $R^i_D$ )
- X~~~~~○ Radical lineal con unidad activa de monómero D con un grupo peróxido ( $R'^i_D$ )
- X~~~~~○ Radical lineal generado por la disociación de la especie  $Z^j$  ( $R^i_0$ )
- Radical injertado con unidad activa de monómero D ( $B^i_{RD}$ )
- Radical injertado generado por la disociación de la especie  $B^j_z$  ( $B^i_{RO}$ )

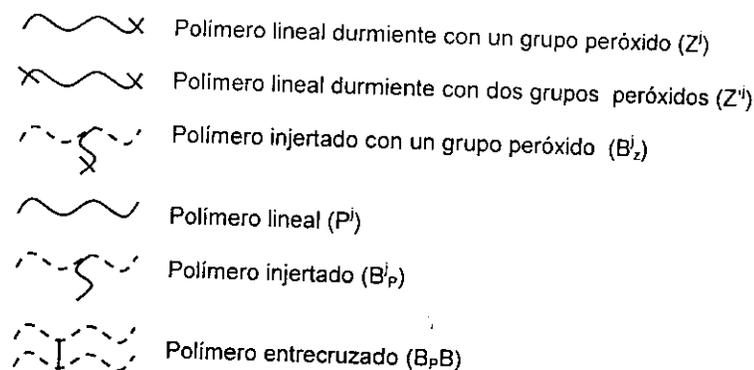


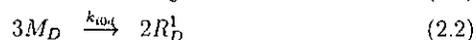
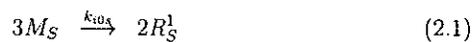
Figura 2.2: Representación esquemática de la notación

## 2.3 Mecanismo cinético

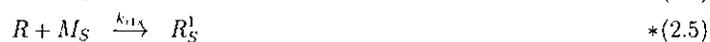
En esta sección se presentan las reacciones del mecanismo cinético que están involucradas en el proceso de polimerización de Estireno en presencia de Polibutadieno, un agente de transferencia, algún otro monómero e iniciador monofuncional y/o bifuncional. En esta cinética, propuesta por Flores y colaboradores<sup>5</sup>, están involucradas las siguientes reacciones: iniciación térmica, iniciación química, propagación, transferencia al monómero, transferencia al agente de transferencia, reacciones de injercción, reacciones de entrecruzamiento y terminación por combinación.

### 1) Reacciones de iniciación

- Iniciación térmica.

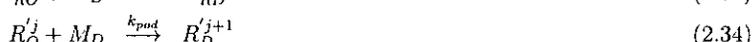
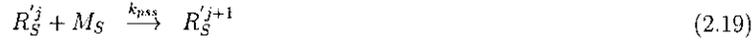


- Iniciación química.





## 2) Reacciones de propagación



## 3) Reacciones de injercción y entrecruzamiento

- Reacciones de terminación temporal por injercción



- Reacciones de terminación por injercción

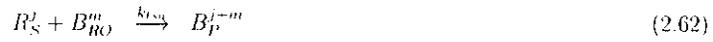
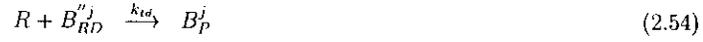


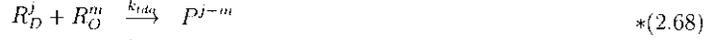
- Reacciones de terminación por entrecruzamiento



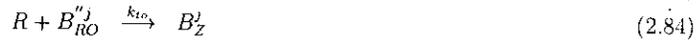
#### 4) Reacciones de terminación

- Reacciones de terminación





- Reacciones de terminación temporal (un grupo peróxido)



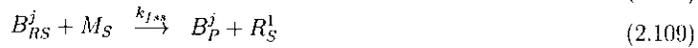
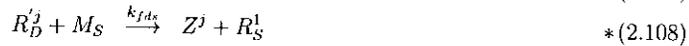
- Reacciones de terminación temporal (dos grupos peróxido)



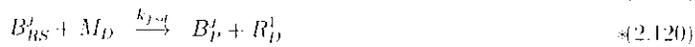


5) Reacciones de transferencia

• Transferencia al monómero de estireno



• Transferencia al monómero  $D$

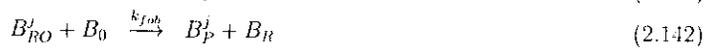




- Transferencia al agente de transferencia

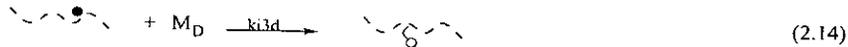
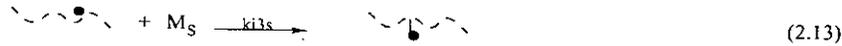
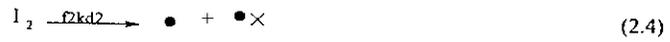


- Transferencia a los sitios de injercción



Enseguida se muestran en forma esquemática aquellas ecuaciones químicas que presentan asterisco.

Iniciación química



Propagación

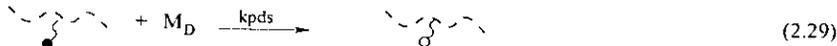
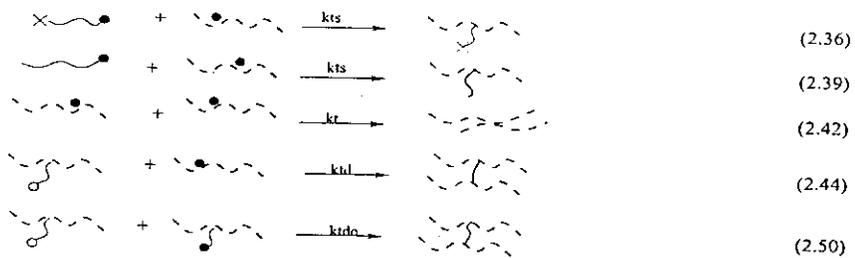
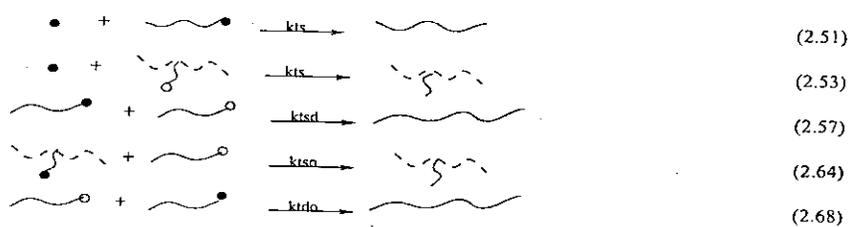


Figura 2.3: Representación esquemática de las ecuaciones cinéticas

Reacciones de injercción y entrecruzamiento



Reacciones de terminación



Reacciones de terminación temporal (un grupo peróxido)



Reacciones de terminación temporal (dos grupos peróxido)

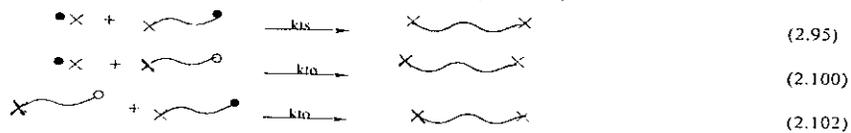
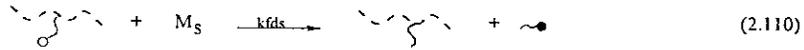
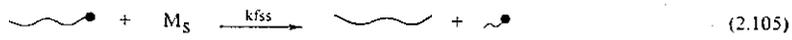
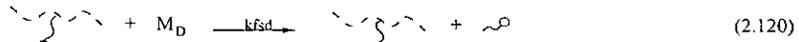


Figura 2.4: Representación esquemática de las ecuaciones cinéticas

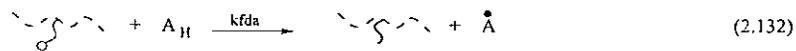
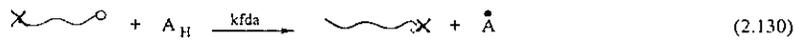
Transferencia al monómero de estireno



Transferencia al monómero D



Transferencia al agente de transferencia



Transferencia a los sitios de injercción

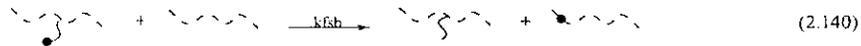


Figura 2.5: Representación esquemática de las ecuaciones cinéticas

## 2.4 Balances de materia

Las especies que participan en el mecanismo cinético se han dividido en especies inactivas, especies activas, especies temporalmente inactivas y especies terminadas. A cada especie se le aplica un balance de materia, que corresponde a un reactor de tanque continuo agitado en estado estacionario. Entonces se toma la cantidad de materia que entra al reactor y se resta la conversión de materia debido a la reacción, además de restar la salida de materia del reactor, esto deberá ser igual a la acumulación de materia. Así, tenemos a continuación las siguientes ecuaciones de balance de materia:

### 2.4.1 especies inactivas

•  $I_1$

$$\frac{d(I_1V)}{dt} = F_0I_{10} - k_{d1}I_1V - FI_1 \quad (2.145)$$

•  $I_2$

$$\frac{d(I_2V)}{dt} = F_0I_{20} - k_{d2}I_2V - FI_2 \quad (2.146)$$

•  $M_S$

$$\begin{aligned} \frac{d(M_SV)}{dt} = F_0M_{S0} - & \left( M_S(3k_{i0s}M_S^2 + k_{i1s}(R + R' + \dot{A}) + k_{i3s}B_R + k_{ps}R_S^j + \right. \\ & R_S^j + B_{RS}^j) + k_{pds}(R_D^j + R_D^j + B_{RD}^j) + k_{pos}(R_O^j + R_O^j + B_{RO}^j) + \\ & k_{fs}(R + R') + k_{fss}(R_S^j + R_S^j + B_{RS}^j) + k_{fds}(R_D^j + R_D^j + B_{RD}^j) + \\ & \left. k_{fos}(R_O^j + R_O^j + B_{RO}^j) \right) V - FM_S \end{aligned} \quad (2.147)$$

•  $M_D$

$$\begin{aligned} \frac{d(M_DV)}{dt} = F_0M_{D0} - & \left( M_D(3k_{i0d}M_D^2 + k_{i1d}(R + R' + \dot{A}) + k_{i3d}B_R + k_{pdd}(R_D^j \right. \\ & + R_D^j + B_{RD}^j) + k_{psd}(R_S^j + R_S^j + B_{RS}^j) + k_{pod}(R_O^j + R_O^j + B_{RO}^j) + \\ & k_{fd}(R + R') + k_{fsd}(R_S^j + R_S^j + B_{RS}^j) + k_{fdd}(R_D^j + R_D^j + B_{RD}^j) + \\ & \left. k_{fod}(R_O^j + R_O^j + B_{RO}^j) \right) V - FM_D \end{aligned} \quad (2.148)$$

•  $B_0$

$$\begin{aligned} \frac{d(B_0V)}{dt} = F_0B_{00} - & \left( B_0(k_{i2}(R + R') - ktRB_R + k_{fb}(R + R') + k_{fsb}(R_S^j + \right. \\ & R_S^j + B_{RS}^j) + k_{fdb}(R_D^j + R_D^j + B_{RD}^j) + k_{fob}(R_O^j + R_O^j + B_{RO}^j) \right) V \\ & - FB_0 \end{aligned} \quad (2.149)$$

•  $A_H$

$$\begin{aligned} \frac{d(A_HV)}{dt} = F_0A_{H0} - & \left( A_H(k_{fa}(R + R') + k_{fsa}(R_S^j + R_S^j + B_{RS}^j) + k_{fda}(R_D^j + \right. \\ & R_D^j + B_{RD}^j) + k_{fso}(R_O^j + R_O^j + B_{RO}^j) \right) V - FA_H \end{aligned} \quad (2.150)$$

## 2.4.2 Especies activas

•  $R$

$$\begin{aligned} \frac{d(RV)}{dt} = & F_0 R_0 + (2f_1 k_{d1} I_1 + f_2 k_{d2} I_2 + f_3 k_{d3} (Z^j + Z'^j + B_2^j) - R(k_{i1s} M_S + \\ & k_{i1d} M_D + k_{i2} B_0 + k_{ts}(R_S^j + R_S'^j + B_{RS}^j) + k_{td}(R_D^j + R_D'^j + B_{RD}^j) + \\ & k_{to}(R_O^j + R_O'^j + B_{RO}^j) + k_{fs} M_S + k_{fd} M_D + k_{fa} A_H + k_{fb} B_0) V - \\ & FR \end{aligned} \quad (2.151)$$

•  $R'$

$$\begin{aligned} \frac{d(R'V)}{dt} = & F_0 R'_0 + (f_2 k_{d2} I_2 - R'(k_{i1s} M_S + k_{i1d} M_D + k_{i2} B_0 + k_{ts}(R_S^j + R_S'^j + \\ & B_{RS}^j) + k_{td}(R_D^j + R_D'^j + B_{RD}^j) + k_{to}(R_O^j + R_O'^j + B_{RO}^j) + k_{fs} M_S + \\ & k_{fd} M_D + k_{fa} A_H + k_{fb} B_0) V - FR' \end{aligned} \quad (2.152)$$

•  $B_R$

$$\begin{aligned} \frac{d(B_R V)}{dt} = & F_0 B_{R_0} + (B_0(k_{i2}(R + R') + k_{fb}(R + R') + k_{fsb}(R_S^j + R_S'^j + B_{RS}^j) \\ & + k_{fdb}(R_D^j + R_D'^j + B_{RD}^j) + k_{fob}(R_O^j + R_O'^j + B_{RO}^j) - B_R(k_{i3s} M_S + \\ & k_{i3d} M_D + k_t(R + R' + B_R) + k_{ts}(R_S^j + R_S'^j + B_{RS}^j) + k_{td}(R_D^j + \\ & R_D'^j + B_{RD}^j) + k_{to}(R_O^j + R_O'^j + B_{RO}^j)) V - FB_R \end{aligned} \quad (2.153)$$

•  $\dot{A}$

$$\begin{aligned} \frac{d(\dot{A}V)}{dt} = & F_0 \dot{A}_0 - (\dot{A}(k_{i1s} M_S + k_{i1d} M_D) - A_H(k_{fa}(R + R') + k_{f_{sa}}(R_S^j + \\ & R_S'^j + B_{RS}^j) + k_{f_{da}}(R_D^j + R_D'^j + B_{RD}^j) + k_{f_{oa}}(R_O^j + R_O'^j + B_{RO}^j)) V \\ & - F\dot{A} \end{aligned} \quad (2.154)$$

•  $R_S^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(R_S^j V)}{dt} = & F_0 R_{S_0}^j + (M_S[2k_{i0s} M_S^2 + k_{i1s}(R + \dot{A}) + k_{fs}(R + R') + \\ & k_{f_{ss}}(R_S^j + R_S'^j + B_{RS}^j) + k_{f_{ds}}(R_D^j + R_D'^j + B_{RD}^j) + k_{f_{os}}(R_O^j + R_O'^j + \\ & B_{RO}^j)] - R_S^j(k_{pss} M_S + k_{psd} M_D + k_{ts}(R + R' + B_R) + k_{i_{ss}}(R_S^m + \\ & R_S'^m + B_{RS}^m) + k_{tsd}(R_D^m + R_D'^m + B_{RD}^m) + k_{tso}(R_O^m + R_O'^m + B_{RO}^m) + \\ & k_{f_{ss}} M_S + k_{f_{sd}} M_D + k_{f_{so}} A_H + k_{f_{sb}} B_0) + M_S(k_{pss} R_S^{j-1} + k_{pds} R_D^{j-1} \\ & + k_{pos} R_O^{j-1})) V - FR_S^j \end{aligned} \quad (2.155)$$

•  $R'_D$

$$\begin{aligned} \frac{d(R'_D V)}{dt} = & F_0 R'_{D0} + \left( M_D [2k_{i0d} M_D^2 + k_{i1d} (R + A) + k_{fd} (R + R') + \right. \\ & k_{f_{sd}} (R'_S + R'_S + B'_{RS}) + k_{f_{dd}} (R'_D + R'_D + B'_{RD}) + k_{f_{od}} (R'_O + R'_O \\ & \left. + B'_{RO}) \right] - R'_D (k_{pds} M_S + k_{pdd} M_D + k_{td} (R + R' + B_R) + k_{tsd} (R'_S + \\ & R'_S + B'_{RS}) + k_{idd} (R'_D + R'_D + B'_{RD}) + k_{ido} (R'_O + R'_O + B'_{RO}) + \\ & k_{fds} M_S + k_{fdd} M_D + k_{fda} A_H + k_{fdb} B_0) + M_D (k_{psd} R'^{-1}_S + k_{pdd} R'^{-1}_D \\ & \left. + k_{pod} R'^{-1}_O) \right) V - F R'_D \end{aligned} \quad (2.156)$$

•  $R'_S$

$$\begin{aligned} \frac{d(R'_S V)}{dt} = & F_0 R'^j_{S0} + \left( M_S (k_{i1s} R' + k_{psS} R'^{j-1}_S + k_{pds} R'^{j-1}_D + k_{pos} R'^{j-1}_O) - \right. \\ & R'_S (k_{psS} M_S + k_{psd} M_D + k_{ts} (R + R' + B_R) + k_{tss} (R'_S + R'_S + \\ & B'_{RS}) + k_{tsd} (R'_D + R'_D + B'_{RD}) + k_{tso} (R'_O + R'_O + B'_{RO}) + \\ & \left. k_{fss} M_S + k_{f_{sd}} M_D + k_{f_{sa}} A_H + k_{f_{sb}} B_0) \right) V - F R'_S \end{aligned} \quad (2.157)$$

•  $R'_D$

$$\begin{aligned} \frac{d(R'_D V)}{dt} = & F_0 R'^j_{D0} + \left( M_D (k_{i1d} R' + k_{psd} R'^{j-1}_S + k_{pdd} R'^{j-1}_D + k_{pod} R'^{j-1}_O) - \right. \\ & R'_D (k_{pds} M_S + k_{pdd} M_D + k_{td} (R + R' + B_R) + k_{tsd} (R'_S + R'_S + \\ & B'_{RS}) + k_{idd} (R'_D + R'_D + B'_{RD}) + k_{ido} (R'_O + R'_O + B'_{RO}) + \\ & \left. k_{fds} M_S + k_{fdd} M_D + k_{fda} A_H + k_{fdb} B_0) \right) V - F R'_D \end{aligned} \quad (2.158)$$

•  $B'_{RS}$

$$\begin{aligned} \frac{d(B'_{RS} V)}{dt} = & F_0 B'^j_{RS0} + \left( M_S (k_{i3s} B_R M_S + k_{psS} B'^{-1}_{RS} + k_{pds} B'^{-1}_{RD} + \right. \\ & k_{pos} B'^{-1}_{RO}) - B'^j_{RS} (k_{psS} M_S + k_{psd} M_D + k_{ts} (R + R' + B_R) + \\ & k_{tss} (R'_S + R'_S + B'_{RS}) + k_{tsd} (R'_D + R'_D + B'_{RD}) + k_{tso} (R'_O + \\ & R'_O + B'_{RO}) + k_{fss} M_S + k_{f_{sd}} M_D + k_{f_{sa}} A_H + k_{f_{sb}} B_0) \left. \right) V - \\ & F B'^j_{RS} \end{aligned} \quad (2.159)$$

•  $B'_{RD}$

$$\begin{aligned} \frac{d(B'_{RD} V)}{dt} = & F_0 B'^j_{RD0} + \left( M_D (k_{i3d} B_R M_D + k_{psd} B'^{-1}_{RS} + k_{pdd} B'^{-1}_{RD} + \right. \\ & k_{pod} B'^{-1}_{RO}) - B'^j_{RD} (k_{pds} M_S + k_{pdd} M_D + k_{td} (R + R' + B_R) + \\ & k_{tsd} (R'_S + R'_S + B'_{RS}) + k_{idd} (R'_D + R'_D + B'_{RD}) + k_{ido} (R'_O + \\ & R'_O + B'_{RO}) + k_{fds} M_S + k_{fdd} M_D + k_{fda} A_H + k_{fdb} B_0) \left. \right) V - \\ & F B'^j_{RD} \end{aligned} \quad (2.160)$$

•  $R_O^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(R_O^j V)}{dt} = & F_0 R_{O_0}^j + (f_3 k_{d3} Z^j - R_O^j (k_{pos} M_S + k_{pod} M_D) + k_{to} (R + R' + B_R) + \\ & k_{tso} (R_S^m + R_S'^m + B_{RS}^m) + k_{tdo} (R_D^m + R_D'^m + B_{RD}^m) + k_{fos} M_S + \\ & k_{fod} M_D + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0) V - F R_O^j \end{aligned} \quad (2.161)$$

•  $R_O^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(R_O^j V)}{dt} = & F_0 R_{O_0}^j + (f_3 k_{d3} Z^j - R_O^j (k_{pos} M_S + k_{pod} M_D) + k_{to} (R + R' + B_R) + \\ & k_{tso} (R_S^m + R_S'^m + B_{RS}^m) + k_{tdo} (R_D^m + R_D'^m + B_{RD}^m) + k_{fos} M_S + \\ & k_{fod} M_D + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0) V - F R_O^j \end{aligned} \quad (2.162)$$

•  $B_{RO}^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(B_{RO}^j V)}{dt} = & F_0 B_{RO_0}^j + (f_3 k_{d3} B_Z^j - B_{RO}^j (k_{pos} M_S + k_{pod} M_D) + k_{to} (R + R' + \\ & B_R) + k_{tso} (R_S^m + R_S'^m + B_{RS}^m) + k_{tdo} (R_D^m + R_D'^m + B_{RD}^m) + \\ & k_{fos} M_S + k_{fod} M_D + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0) V - F B_{RO}^j \end{aligned} \quad (2.163)$$

### 2.4.3 Especies durmientes

•  $Z^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(Z^j V)}{dt} = & F_0 Z_0^j + (R(k_{ts} R_S^j + k_{td} R_D^j + k_{to} R_O^j) + R' (k_{ts} R_S^j + k_{td} R_D^j + k_{to} \\ & R_O^j) + k_{tss} R_S^m R_S^{j-m} + k_{tsd} R_D^m R_S^{j-m} + k_{tsd} R_S^m R_D^{j-m} + k_{tdd} R_D^m \\ & R_D^{j-m} + k_{tso} R_O^m R_S^{j-m} + k_{tdo} R_O^m R_D^{j-m} + k_{tso} R_O^m R_S^{j-m} + k_{tdo} R_O^m \\ & R_D^{j-m} + M_S (k_{fss} R_S^j + k_{fds} R_D^j + k_{fos} R_O^j) + M_D (k_{fsd} R_S^j + \\ & k_{fdd} R_D^j + k_{fod} R_O^j) + A_H (k_{fsa} R_S^j + k_{fda} R_D^j + k_{foa} R_O^j) + B_0 \\ & (k_{fsb} R_S^j + k_{fdb} R_D^j + k_{fob} R_O^j) - k_{d3} Z^j) V - F Z^j \end{aligned} \quad (2.164)$$

•  $Z^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(Z^j V)}{dt} = & F_0 Z_0^j + \left( R' (k_{ts} R_S^j + k_{td} R_D^j + k_{to} R_O^j) + \frac{k_{tss}}{2} R_S^m R_S^{j-m} + \frac{k_{tdd}}{2} \right. \\ & R_D^m R_D^{j-m} + k_{tsd} R_D^m R_S^{j-m} + k_{tso} R_O^m R_S^{j-m} + k_{tdo} R_O^m R_D^{j-m} - \\ & \left. k_{d3} Z^j \right) V - F Z^j \end{aligned} \quad (2.165)$$

•  $B_Z^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(B_Z^j V)}{dt} = & F_0 B_Z^j + \left( k_t R' B_R + B_R(k_{ts} R'_S + k_{td} R'_D + k_{to} R'_O) + R'(k_{ts} \right. \\ & B_{RS}^j + k_{td} B_{RD}^j + k_{to} B_{RO}^j) + k_{tss} B_{RS}^m R_S^{j-m} + k_{tsd} B_{RD}^m R_S^{j-m} + \\ & k_{tsd} B_{RS}^m R_D^{j-m} + k_{tdd} B_{RD}^m R_D^{j-m} + k_{tso} B_{RO}^m R_S^{j-m} + k_{tdo} B_{RO}^m R_D^{j-m} \\ & \left. + k_{tso} R_O^{j-m} B_{RS}^j + k_{tdo} R_O^{j-m} B_{RD}^j - k_{d3} B_Z^j \right) V - F B_Z^j \quad (2.166) \end{aligned}$$

#### 2.4.4 Especies terminadas

•  $P^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(P^j V)}{dt} = & F_0 P_0^j + \left( R(k_{ts} R_S^j + k_{td} R_D^j + k_{to} R_O^j) + \frac{k_{tss}}{2} R_S^m R_S^{j-m} + \right. \\ & k_{tsd} R_D^m R_S^{j-m} + \frac{k_{tdd}}{2} R_D^m R_D^{j-m} + k_{tso} R_O^m R_S^{j-m} + k_{tdo} R_O^m R_D^{j-m} + \\ & M_S(k_{fss} R_S^j + k_{fds} R_D^j + k_{fos} R_O^j) + M_D(k_{fsd} R_S^j + k_{fdd} R_D^j + \\ & k_{fod} R_O^j) + A_H(k_{fsa} R_S^j + k_{fda} R_D^j + k_{foa} R_O^j) + B_0(k_{fsb} R_S^j + \\ & \left. k_{fdb} R_D^j + k_{fob} R_O^j) \right) V - F P^j \quad (2.167) \end{aligned}$$

•  $B_P^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(B_P^j V)}{dt} = & F_0 B_P^j + \left( R(k_{ts} B_{RS}^j + k_{td} B_{RD}^j + k_{to} B_{RO}^j) + B_R(k_{ts} R_S^j + k_{td} R_D^j + \right. \\ & k_{to} R_O^j) + k_{tss} B_{RS}^m R_S^{j-m} + k_{tsd} B_{RD}^m R_S^{j-m} + k_{tdd} B_{RD}^m R_D^{j-m} + \\ & k_{tsd} R_D^m B_{RS}^{j-m} + k_{tso} B_{RO}^m R_S^{j-m} + k_{tdo} B_{RO}^m R_D^{j-m} + k_{tso} R_O^m B_{RS}^{j-m} + \\ & k_{tdo} R_O^m B_{RD}^{j-m} + M_S(k_{fss} B_{RS}^j + k_{fds} B_{RD}^j + k_{fos} B_{RO}^j) + \\ & M_D(k_{fsd} B_{RS}^j + k_{fdd} B_{RD}^j + k_{fod} B_{RO}^j) + A_H(k_{fsa} B_{RS}^j + k_{fda} B_{RD}^j + \\ & \left. k_{foa} B_{RO}^j) + B_0(k_{fsb} B_{RS}^j + k_{fdb} B_{RD}^j + k_{fob} B_{RO}^j) \right) V - F B_P^j \quad (2.168) \end{aligned}$$

•  $B_{PB}^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(B_{PB}^j V)}{dt} = & F_0 B_{PB}^j + \left( B_R(k_{ts} B_{RS}^j + k_{td} B_{RD}^j + k_{to} B_{RO}^j) + \frac{k_{tss}}{2} B_{RS}^m B_{RS}^{j-m} + \right. \\ & k_{tsd} B_{RD}^m B_{RS}^{j-m} + \frac{k_{tdd}}{2} B_{RD}^m B_{RD}^{j-m} + k_{tso} B_{RO}^m B_{RS}^{j-m} + k_{tdo} B_{RO}^m \\ & \left. B_{RD}^{j-m} \right) V - F B_{PB}^j \quad (2.169) \end{aligned}$$

•  $B_{EB}$

$$\frac{d(B_{EB} V)}{dt} = F_0 B_{EB} + \frac{k_t}{2} B_B B_B V - F B_{EB} \quad (2.170)$$

•X

$$\frac{d(XV)}{dt} = \frac{F_0 X_0 + (R(k_{i2}B_0 + k_{fs}M_S + k_{fd}M_D + k_{fa}A_H + k_{fb}B_0))V -}{FX} \quad (2.171)$$

•Y

$$\frac{d(YV)}{dt} = \frac{F_0 Y_0 + (R'(k_{i2}B_0 + k_{fs}M_S + k_{fd}M_D + k_{fa}A_H + k_{fb}B_0))V -}{FY} \quad (2.172)$$

## 2.5 Descripción del método de pseudo-homopolímero

En esta sección se presenta el método de pseudo-homopolímero que es aplicado al modelo<sup>17</sup>. Este método permite combinar dos o más especies de monómero así como a los radicales en una sola especie, mediante la suma de las especies. Los radicales a los cuales se les aplicará el método de pseudo-homopolímero serán:  $R_S^j$ ,  $R_D^j$ ,  $R_S^{j-1}$ ,  $R_D^{j-1}$ ,  $B_{RS}^j$  y  $B_{RD}^j$ . Para ilustrar el método de pseudo-homopolímero se utilizarán las especies  $R_S^j$  y  $R_D^j$ . De manera semejante se debe proceder con las otras especies. El procedimiento consiste en los siguientes pasos:

### 2.5.1 Pseudo-especies $\mathcal{R}^j$

- 1) A las ecuaciones 2.155 y 2.156 se les aplica la hipótesis de cadena larga, la cual sólo considera las reacciones de propagación, tenemos:

$$\frac{d(R_S^j)}{dt} = \frac{-k_{ps}R_S^jM_S - k_{psd}R_S^jM_D + k_{ps}R_S^{j-1}M_S + k_{pds}R_D^{j-1}M_S +}{k_{pos}R_O^{j-1}M_S} \quad (2.173)$$

$$\frac{d(R_D^j)}{dt} = \frac{-k_{pds}R_D^jM_S - k_{pdd}R_D^jM_D + k_{psd}R_S^{j-1}M_D + k_{pdd}R_D^{j-1}M_D +}{k_{pod}R_O^{j-1}M_D} \quad (2.174)$$

- 2) Tomando sumatorias sobre el tamaño de la cadena,

$$\frac{d(\sum_{j=1}^{\infty} R_S^j)}{dt} = \frac{-k_{ps}M_S \sum_{j=1}^{\infty} R_S^j - k_{psd}M_D \sum_{j=1}^{\infty} R_S^j + k_{ps}M_S \sum_{j=1}^{\infty} R_S^{j-1} +}{k_{pds}M_S \sum_{j=1}^{\infty} R_D^{j-1} + k_{pos}M_S \sum_{j=1}^{\infty} R_O^{j-1}} \quad (2.175)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\sum_{j=1}^{\infty} R_D^j)}{dt} = & -k_{pds}M_S \sum_{j=1}^{\infty} R_D^j - k_{pdd}M_D \sum_{j=1}^{\infty} R_D^j + k_{psd}M_D \sum_{j=1}^{\infty} R_S^{j-1} + \\ & k_{pdd}M_D \sum_{j=1}^{\infty} R_D^{j-1} + k_{pdd}M_D \sum_{j=1}^{\infty} R_O^{j-1} \end{aligned} \quad (2.176)$$

- 3) Cancelando términos y usando la suposición de estado cuasi-estacionario para los radicales crecientes

$$k_{pds}M_S R_D - k_{psd}M_D R_S = 0 \quad (2.177)$$

$$-k_{pds}M_S R_D + k_{psd}M_D R_S = 0 \quad (2.178)$$

- 4) A continuación se definen las fracciones molares para la concentración de radicales como:

$$\phi_d = \frac{R_D}{R_S + R_D} \quad (2.179)$$

$$\phi_s = \frac{R_S}{R_S + R_D} \quad (2.180)$$

donde,

$$R_T = R_S + R_D \quad (2.181)$$

sustituyendo en las ecuaciones 2.177 y 2.178,

$$k_{pds}M_S \phi_d R_T - k_{psd}M_D \phi_s R_T = 0 \quad (2.182)$$

$$-k_{pds}M_S \phi_d R_T + k_{psd}M_D \phi_s R_T = 0 \quad (2.183)$$

- 5) Como las ecuaciones 2.182 y 2.183 son linealmente dependientes, éstas no pueden ser resueltas simultáneamente para evaluar  $\phi_s$  and  $\phi_d$ . La otra ecuación independiente que permite evaluar  $\phi_s$  and  $\phi_d$  es la sumatoria sobre todas las fracciones. Así tenemos que,

$$\phi_d + \phi_s = 1 \quad (2.184)$$

usando la ecuación 2.182 o 2.183 junto con la ecuación 2.184, se obtienen  $\phi_s$  y  $\phi_d$ .

- 6) Definiendo pseudo-species  $\mathcal{R}^j$  como,

$$\mathcal{R}^j = R_S^j + R_D^j \quad (2.185)$$

reescribiendo  $R_S^j$  y  $R_D^j$  en términos de  $\mathcal{R}^j$ ,

$$R_S^j = \phi_s \mathcal{R}^j \quad (2.186)$$

$$R_D^j = \phi_d \mathcal{R}^j \quad (2.187)$$

definiendo las fracciones molares para la concentración de los monómeros,

$$f_s = \frac{M_S}{M_T} \quad (2.188)$$

$$f_d = \frac{M_D}{M_T} \quad (2.189)$$

donde

$$M_T = M_S + M_D \quad (2.190)$$

sustituyendo las ecuaciones 2.186-2.189 en los balances de material para  $R'_S$  y  $R'_D$  (ecuaciones 2.155 y 2.156),

$$\begin{aligned} \frac{d(\phi_s \mathcal{R}^j)}{dt} = & f_s M_T [2k_{i0s}(f_s M_T)^2 + k_{i1s}(R + \dot{A}) + k_{fs}(R + R') + k_{fss}\phi_s \\ & (\mathcal{R}^j + \mathcal{R}'^j + \mathcal{B}^j) + k_{fds}\phi_d(\mathcal{R}^j + \mathcal{R}'^j + \mathcal{B}^j) + k_{fos}(R'_O + R'_O + \\ & B'_{RO})] - \phi_s \mathcal{R}^j (k_{pss}f_s M_T + k_{psd}f_d M_T + k_{ts}(R + R' + B_R) + \\ & k_{tss}\phi_s(\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tsd}\phi_d(\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tso}(R'_O + \\ & R'_O + B'_{RO}) + k_{fss}f_s M_T + k_{fsd}f_d M_T + k_{fso}A_H + k_{fso}B_0) + \\ & f_s M_T (k_{psd}\phi_s \mathcal{R}^{j-1} + k_{pds}\phi_d \mathcal{R}^{j-1} + k_{pos}R'^{j-1}_O) \end{aligned} \quad (2.191)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\phi_d \mathcal{R}^j)}{dt} = & f_d M_T [2k_{i0d}(f_d M_T)^2 + k_{i1d}(R + \dot{A}) + k_{fd}(R + R') + k_{fsd}\phi_s \\ & (\mathcal{R}^j + \mathcal{R}'^j + \mathcal{B}^j) + k_{fdd}\phi_d(\mathcal{R}^j + \mathcal{R}'^j + \mathcal{B}^j) + k_{fod}(R'_O + R'_O + \\ & B'_{RO})] - \phi_d \mathcal{R}^j (k_{pds}f_s M_T + k_{pdd}f_d M_T + k_{td}(R + R' + B_R) + \\ & k_{tdd}\phi_d(\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tdo}(R'_O + \\ & R'_O + B'_{RO}) + k_{fds}f_s M_T + k_{fdd}f_d M_T + k_{fdo}A_H + k_{fdo}B_0) + \\ & f_d M_T (k_{psd}\phi_s \mathcal{R}^{j-1} + k_{pdd}\phi_d \mathcal{R}^{j-1} + k_{pod}R'^{j-1}_O) \end{aligned} \quad (2.192)$$

adicionando las dos últimas ecuaciones,

$$\frac{d\mathcal{R}^j}{dt} = k_1 + k_2 \mathcal{R}^j + k_3 \mathcal{R}^{j-1} + k_4 R'^{j-1}_O \quad (2.193)$$

donde,

$$\begin{aligned} k_1 = & \left\{ f_s M_T (2k_{i0s}(f_s M_T)^2 + k_{i1s}(R + \dot{A}) + k_{fs}(R + R') + k_{fss}\phi_s(\mathcal{R}^j + \right. \\ & \mathcal{R}'^j + \mathcal{B}^j) + k_{fds}\phi_d(\mathcal{R}^j + \mathcal{R}'^j + \mathcal{B}^j) + k_{fos}(R'_O + R'_O + B'_{RO})) + f_d M_T \\ & (2k_{i0d}(f_d M_T)^2 + k_{i1d}(R + \dot{A}) + k_{fd}(R + R') + k_{fsd}\phi_s(\mathcal{R}^j + \mathcal{R}'^j + \mathcal{B}^j) + \\ & \left. k_{fdd}\phi_d(\mathcal{R}^j + \mathcal{R}'^j + \mathcal{B}^j) + k_{fod}(R'_O + R'_O + B'_{RO})) \right\} \end{aligned} \quad (2.194)$$

$$\begin{aligned}
k_2 = & -\phi_s \left( k_{pss} f_s M_T + k_{psd} f_d M_T + k_{ts} (R + R' + B_R) + k_{tss} \phi_s (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) \right. \\
& + k_{tsd} \phi_d (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tso} (R_O^m + R_O'^m + B_{RO}^m) + k_{fss} f_s M_T + \\
& k_{f_s d} f_d M_T + k_{f_{sa}} A_H + k_{f_{sb}} B_0) - \phi_d (k_{pds} f_s M_T + k_{pdd} f_d M_T + k_{td} (R + \\
& R' + B_R) + k_{tsd} \phi_s (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tda} \phi_d (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tdo} \\
& (R_O^m + R_O'^m + B_{RO}^m) + k_{f_{ds}} f_s M_T + k_{f_{dd}} f_d M_T + k_{f_{da}} A_H + k_{f_{db}} B_0) \quad (2.195)
\end{aligned}$$

$$k_3 = f_s M_T (k_{pss} \phi_s + k_{pds} \phi_d) + f_d M_T (k_{psd} \phi_s + k_{pdd} \phi_d) \quad (2.196)$$

$$k_4 = f_s M_T k_{pos} + f_d M_T k_{pod} \quad (2.197)$$

de forma similar, se definen las pseudo-species  $\mathcal{R}'^j$  and  $\mathcal{B}^j$ ,

$$\mathcal{R}'^j = R'_S{}^j + R'_D{}^j \quad (2.198)$$

$$\mathcal{B}^j = B'_{RS}{}^j + B'_{RD}{}^j \quad (2.199)$$

redefiniendo las especies  $R'_S{}^j, R'_D{}^j, B'_{RS}{}^j$  y  $B'_{RD}{}^j$  como,

$$R'_S{}^j = \phi_s \mathcal{R}'^j \quad (2.200)$$

$$R'_D{}^j = \phi_d \mathcal{R}'^j \quad (2.201)$$

$$B'_{RS}{}^j = \phi_s \mathcal{B}^j \quad (2.202)$$

$$B'_{RD}{}^j = \phi_d \mathcal{B}^j \quad (2.203)$$

## 2.5.2 Pseudo-especies $\mathcal{R}'^j$

Siguiendo los mismos pasos anteriormente descritos para la especie  $R'_S{}^j$  se obtiene el balance de materia para la pseudo-specie  $\mathcal{R}'^j$

$$\frac{d\mathcal{R}'^j}{dt} = k'_1 + k'_2 \mathcal{R}'^j + k'_3 \mathcal{R}'^{j-1} + k'_4 R'_O{}^{j-1} \quad (2.204)$$

donde,

$$k'_1 = f_s M_T ([k_{i1s} R']) + f_d M_T ([k_{i1d} R']) \quad (2.205)$$

$$\begin{aligned}
k'_2 = & -\phi_s \left( k_{pss} f_s M_T + k_{psd} f_d M_T + k_{ts} (R + R' + B_R) + k_{tss} \phi_s (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + \right. \\
& k_{tsd} \phi_d (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tso} (R_O^m + R_O'^m + B_{RO}^m) + k_{fss} f_s M_T + k_{f_s d} f_d M_T + \\
& k_{f_{sa}} A_H + k_{f_{sb}} B_0) - \phi_d \left( k_{pds} f_s M_T + k_{pdd} f_d M_T + k_{td} (R + R' + B_R) + k_{tsd} \phi_s \right. \\
& (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tda} \phi_d (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tdo} (R_O^m + R_O'^m + B_{RO}^m) + \\
& k_{f_{ds}} f_s M_T + k_{f_{dd}} f_d M_T + k_{f_{da}} A_H + k_{f_{db}} B_0) \quad (2.206)
\end{aligned}$$

$$k'_3 = f_s M_T (k_{pss} \phi_s + k_{pds} \phi_d) + f_d M_T (k_{psd} \phi_s + k_{pdd} \phi_d) \quad (2.207)$$

$$k'_4 = f_s M_T k_{pos} + f_d M_T k_{pod} \quad (2.208)$$

### 2.5.3 Pseudo-especie $\mathcal{B}^j$

De manera similar obtenemos el balance de materia para la pseudo-especie  $\mathcal{B}^j$ .

$$\frac{d\mathcal{B}^j}{dt} = k_1'' + k_2''\mathcal{B}^j + k_3''\mathcal{B}^{j-1} + k_4''\mathcal{B}_{RO}^{j-1} \quad (2.209)$$

donde

$$k_1'' = f_s M_T([k_{i3s} B_R]) + f_d M_T([k_{i3d} B_R]) \quad (2.210)$$

$$k_2'' = -\phi_s (k_{ps} f_s M_T + k_{psd} f_d M_T + k_{ts}(R + R' + B_R) + k_{tss} \phi_s (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tsd} \phi_d (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tso} (R_O^m + R_O'^m + B_{RO}^m) + k_{fss} f_s M_T + k_{fstd} f_d M_T + k_{fso} A_H + k_{fsb} B_0) - \phi_d (k_{pds} f_s M_T + k_{pdd} f_d M_T + k_{td}(R + R' + B_R) + k_{tsd} \phi_s (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{td} \phi_d (\mathcal{R}^m + \mathcal{R}'^m + \mathcal{B}^m) + k_{tdo} (R_O^m + R_O'^m + B_{RO}^m) + k_{fds} f_s M_T + k_{fdd} f_d M_T + k_{fdo} A_H + k_{fdb} B_0) \quad (2.211)$$

$$k_3'' = f_s M_T(k_{ps} \phi_s + k_{pds} \phi_d) + f_d M_T(k_{psd} \phi_s + k_{pda} \phi_d) \quad (2.212)$$

$$k_4'' = f_s M_T k_{pos} + f_d M_T k_{pod} \quad (2.213)$$

## 2.6 Definición de Momentos de la Distribución de Pesos Moleculares

Los momentos de la distribución de pesos moleculares permiten calcular los pesos moleculares promedio en número, promedio en peso, promedio  $z$  y  $z+1$ . Las definiciones de estos momentos se presentan a continuación:

- Momentos de polímero vivo (Especies activas)

$$\mu_\alpha^k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k (\alpha^j) \quad (2.214)$$

donde

$k$  indica el orden del momento de la distribución de pesos moleculares

$j$  es el tamaño de cadena

$\alpha$  se refiere al tipo de especie ( $\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_D, B_H$ , etc.)

- Momentos de polímero muerto (Especies durmientes o terminadas)

$$\lambda_\beta^k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k (\beta^j) \quad (2.215)$$

donde

$\beta$  se refiere al tipo de especie ( $Z^j, P^j, B_{FH}$ , etc.) El término "muerto" se refiere a que estas cadenas ya no están reaccionando, es decir, que ya están terminadas.

Así por ejemplo tenemos que para radicales de tamaño de cadena  $j$  los momentos son por definición:

$$\mu_{Rj}^k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k R^j \quad (2.216)$$

$R$  se refiere al tipo de radical

Así por ejemplo los momentos 0,1,2,3 y 4 del radical  $R$  se definen de la siguiente manera:

$$\mu_R^0 = \sum_{j=1}^{\infty} R^j \quad (2.217)$$

$$\mu_R^1 = \sum_{j=1}^{\infty} j R^j \quad (2.218)$$

$$\mu_R^2 = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 R^j \quad (2.219)$$

$$\mu_R^3 = \sum_{j=1}^{\infty} j^3 R^j \quad (2.220)$$

$$\mu_R^4 = \sum_{j=1}^{\infty} j^4 R^j \quad (2.221)$$

Para los radicales de tamaño de cadena  $j-1$  se hace un cambio de variable,

$$n = j - 1 \quad (2.222)$$

$$j = n + 1 \quad (2.223)$$

y de esta manera tenemos las siguientes definiciones:

$$\mu_R^0 = \sum_{j=n+1}^{\infty} R^n \quad (2.224)$$

$$\mu_R^1 = \sum_{j=n+1}^{\infty} (n+1) R^n \quad (2.225)$$

$$\mu_R^2 = \sum_{j=n+1}^{\infty} (n+1)^2 R^n \quad (2.226)$$

$$\mu_R^3 = \sum_{j=n+1}^{\infty} (n+1)^3 R^n \quad (2.227)$$

$$\mu_R^4 = \sum_{j=n+1}^{\infty} (n+1)^4 R^n \quad (2.228)$$

## 2.7 Modelo matemático

El modelo matemático del proceso de polimerización para la producción de poliestireno de alto impacto está compuesto por un conjunto de ecuaciones diferenciales. Estas ecuaciones permiten calcular los diferentes momentos de la distribución de pesos moleculares, los cuales, como ya se mencionó, permiten el cálculo de los pesos moleculares promedio. Este modelo matemático permite también calcular las concentraciones de las distintas especies que se encuentran en el reactor. Para la obtención de las ecuaciones que componen el modelo matemático, se aplicó a cada balance de materia, el método de pseudo-homopolímero así como las definiciones de los momentos de la distribución de pesos moleculares. Las ecuaciones que componen el modelo matemático se presentan continuación.

### 2.7.1 Especies inactivas

- $I_1$

$$\frac{d(I_1V)}{dt} = F_0I_{10} - k_{d1}I_1V - FI_1 \quad (2.229)$$

- $I_2$

$$\frac{d(I_2V)}{dt} = F_0I_{20} - k_{d2}I_2V - FI_2 \quad (2.230)$$

- $M_S$

$$\begin{aligned} \frac{d(M_SV)}{dt} = & F_0(f_sM_T)_0 - (f_sM_T(3k_{i0s}(f_sM_T)^2 + k_{i1s}(R + R' + A) + \\ & k_{i3s}B_R + k_{ps} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{pd} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + \\ & k_{pos}(\mu_{R0}^0 + \mu_{R0'}^0 + \mu_{B_{RO}}^0) + k_{fs}(R + R') + k_{fss} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\ & \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fds} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fos}(\mu_{R0}^0 + \mu_{R0'}^0 + \mu_{B_{RO}}^0))V \\ & - Ff_sM_T \end{aligned} \quad (2.231)$$

- $M_D$

$$\begin{aligned} \frac{d(M_DV)}{dt} = & F_0(f_dM_T)_0 - (f_dM_T(3k_{i0d}(f_dM_T)^2 + k_{i1d}(R + R' + A) + \\ & k_{i3d}B_R + k_{pd} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{psd} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + \\ & k_{pod}(\mu_{R0}^0 + \mu_{R0'}^0 + \mu_{B_{RO}}^0) + k_{fd}(R + R') + k_{fsd} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\ & \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fdd} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fod}(\mu_{R0}^0 + \mu_{R0'}^0 + \mu_{B_{RO}}^0))V \\ & - Ff_dM_T \end{aligned} \quad (2.232)$$

- $B_0$

$$\begin{aligned} \frac{d(B_0V)}{dt} = & F_0B_{00} - (B_0(k_{i2}(R + R') + k_iRB_R + k_{fb}(R + R') + \\ & k_{fso} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fdo} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + \\ & k_{fo}(\mu_{R0}^0 + \mu_{R0'}^0 + \mu_{B_{RO}}^0))V - FB_0 \end{aligned} \quad (2.233)$$

- $A_H$

$$\begin{aligned} \frac{d(A_H V)}{dt} = & F_0 A_H - (A_H(k_{fa}(R + R') + k_{f_{sa}}\phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + \\ & k_{f_{da}}\phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{f_{oa}}(\mu_{Ro}^0 + \mu_{Ro'}^0 + \mu_{Bo}^0))V - \\ & F A_H \end{aligned} \quad (2.234)$$

## 2.7.2 Especies activas

- $R$

$$\begin{aligned} \frac{d(RV)}{dt} = & F_0 R_0 + (2f_1 k_d I_1 + f_2 k_d I_2 + f_3 k_{d3}(\lambda_Z^0 + \lambda_{Z'}^0 + \lambda_{B_2}^0) - \\ & R(k_{i1s} f_s M_T + k_{i1d} f_d M_T + k_{i2} B_0 + k_{ts} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\ & \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{td} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{to}(\mu_{Ro}^0 + \mu_{Ro'}^0 + \mu_{Bo}^0)) + \\ & k_{fs} f_s M_T + k_{fd} f_d M_T + k_{fa} A_H + k_{fb} B_0))V - FR \end{aligned} \quad (2.235)$$

- $R'$

$$\begin{aligned} \frac{d(R'V)}{dt} = & F_0 R'_0 + (2f_2 k_d I_2 + R'(k_{i1s} f_s M_T + k_{i1d} f_d M_T + k_{i2} B_0 + \\ & k_{ts} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{td} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{to}(\mu_{Ro}^0 + \mu_{Ro'}^0 + \mu_{Bo}^0)) + \\ & k_{fs} f_s M_T + k_{fd} f_d M_T + k_{fa} A_H + \\ & k_{fb} B_0))V - FR' \end{aligned} \quad (2.236)$$

- $B_R$

$$\begin{aligned} \frac{d(B_R V)}{dt} = & F_0 B_R - (B_0(k_{i2}(R + R') + k_b(R + R') + k_{f_{sb}}\phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\ & \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{f_{db}}\phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{f_{ob}}(\mu_{Ro}^0 + \mu_{Ro'}^0 + \mu_{Bo}^0)) - \\ & B_R(k_{i3s} f_s M_T + k_{i3d} f_d M_T + k_t(R + R' + B_R) + k_{ts} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \\ & \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{td} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{to}(\mu_{Ro}^0 + \mu_{Ro'}^0 + \\ & \mu_{Bo}^0))V - F B_R \end{aligned} \quad (2.237)$$

- $\dot{A}$

$$\begin{aligned} \frac{d(\dot{A}V)}{dt} = & F_0 \dot{A} - (\dot{A}(k_{i1s} f_s M_T + k_{i1d} f_d M_T) + A_H(k_{fa}(R + R') + \\ & k_{f_{sa}}\phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{f_{da}}\phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{f_{oa}}(\mu_{Ro}^0 + \mu_{Ro'}^0 + \mu_{Bo}^0))V - \\ & F B_R \end{aligned} \quad (2.238)$$

•  $\mathcal{R}_j$

$$\frac{d(\mu_{\mathcal{R}}^0 V)}{dt} = F_0 \mu_{\mathcal{R}}^0 + (\hat{k}_1 + \hat{k}_2 \mu_{\mathcal{R}}^0 + \hat{k}_3 \mu_{\mathcal{R}}^0 + \hat{k}_4 \mu_{R_0}^0) V - F \mu_{\mathcal{R}}^0$$

$$\frac{d(\mu_{\mathcal{R}}^1 V)}{dt} = F_0 \mu_{\mathcal{R}}^1 + (\hat{k}_1 + \hat{k}_2 \mu_{\mathcal{R}}^1 + \hat{k}_3 (\mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0) + \hat{k}_4 (\mu_{R_0}^1 + \mu_{R_0}^0)) V - F \mu_{\mathcal{R}}^1 \quad (2.239)$$

$$\frac{d(\mu_{\mathcal{R}}^2 V)}{dt} = F_0 \mu_{\mathcal{R}}^2 + (\hat{k}_1 + \hat{k}_2 \mu_{\mathcal{R}}^2 + \hat{k}_3 (\mu_{\mathcal{R}}^2 + 2\mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0) + \hat{k}_4 (\mu_{R_0}^2 + 2\mu_{R_0}^1 + \mu_{R_0}^0)) V - F \mu_{\mathcal{R}}^2 \quad (2.240)$$

$$\frac{d(\mu_{\mathcal{R}}^3 V)}{dt} = F_0 \mu_{\mathcal{R}}^3 + (\hat{k}_1 + \hat{k}_2 \mu_{\mathcal{R}}^3 + \hat{k}_3 (\mu_{\mathcal{R}}^3 + 3\mu_{\mathcal{R}}^2 + 3\mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0) + \hat{k}_4 (\mu_{R_0}^3 + 3\mu_{R_0}^2 + 3\mu_{R_0}^1 + \mu_{R_0}^0)) V - F \mu_{\mathcal{R}}^3 \quad (2.241)$$

$$\frac{d(\mu_{\mathcal{R}}^4 V)}{dt} = F_0 \mu_{\mathcal{R}}^4 + (\hat{k}_1 + \hat{k}_2 \mu_{\mathcal{R}}^4 + \hat{k}_3 (\mu_{\mathcal{R}}^4 + 4\mu_{\mathcal{R}}^3 + 6\mu_{\mathcal{R}}^2 + 4\mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0) + \hat{k}_4 (\mu_{R_0}^4 + 4\mu_{R_0}^3 + 6\mu_{R_0}^2 + 4\mu_{R_0}^1 + \mu_{R_0}^0)) V - F \mu_{\mathcal{R}}^4 \quad (2.242)$$

donde,

$$\begin{aligned} \hat{k}_1 = & f_s M_T (2k_{i0s} (f_s M_T)^2 + k_{i1s} (R + \dot{A}) + k_{fs} (R + R') + k_{fss} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fsd} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fos} (\mu_{R_0}^0 + \mu_{R_0'}^0 + \mu_{B_{RC}}^0)) + f_d M_T (2k_{i0d} (f_d M_T)^2 + k_{i1d} (R + \dot{A}) + k_{fd} (R + R') + k_{fsd} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fdd} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{fod} (\mu_{R_0}^0 + \mu_{R_0'}^0 + \mu_{B_{RC}}^0)) \end{aligned} \quad (2.243)$$

$$\begin{aligned} \hat{k}_2 = & -\phi_s (k_{pss} f_s M_T + k_{psd} f_d M_T + k_{ts} (R + R' + B_R) + k_{tss} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{tsd} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{tso} (\mu_{R_0}^0 + \mu_{R_0'}^0 + \mu_{B_{RC}}^0) + k_{fss} f_s M_T + k_{fsd} f_d M_T + k_{fso} A_H + k_{fst} B_0) - \phi_d (k_{pds} f_s M_T + k_{pdd} f_d M_T + k_{td} (R + R' + B_R) + k_{tds} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{tdd} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{tdo} (\mu_{R_0}^0 + \mu_{R_0'}^0 + \mu_{B_{RC}}^0) + k_{fds} f_s M_T + k_{fdd} f_d M_T + k_{fdo} A_H + k_{fst} B_0) \end{aligned} \quad (2.244)$$

$$\hat{k}_3 = f_s M_T (k_{pss} \phi_s + k_{pds} \phi_d) + f_d M_T (k_{psd} \phi_s + k_{pdd} \phi_d) \quad (2.245)$$

$$\hat{k}_4 = f_s M_T k_{pos} + \phi_d + M_T k_{pod} \quad (2.246)$$

•  $\mathcal{R}'$

$$\frac{d(\mu_{\mathcal{R}'}^0 V)}{dt} = F_0 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + (\hat{k}'_1 + \hat{k}'_2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \hat{k}'_3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \hat{k}'_4 \mu_{R_0'}^0) V - F \mu_{\mathcal{R}'}^0$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{\mathcal{R}'}^1 V)}{dt} &= F_0 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + (\hat{k}'_1 + \hat{k}'_2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \hat{k}'_3 (\mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}'}^0) + \hat{k}'_4 (\mu_{R_0'}^1 + \mu_{R_0'}^0)) V \\ &\quad - F \mu_{\mathcal{R}'}^1 \end{aligned} \quad (2.247)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{\mathcal{R}'}^2 V)}{dt} &= F_0 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + (\hat{k}'_1 + \hat{k}'_2 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \hat{k}'_3 (\mu_{\mathcal{R}'}^2 + 2\mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}'}^0) + \hat{k}'_4 (\mu_{R_0'}^2 + \\ &\quad 2\mu_{R_0'}^1 + \mu_{R_0'}^0)) V - F \mu_{\mathcal{R}'}^2 \end{aligned} \quad (2.248)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{\mathcal{R}'}^3 V)}{dt} &= F_0 \mu_{\mathcal{R}'}^3 + \hat{k}'_1 + \hat{k}'_2 \mu_{\mathcal{R}'}^3 + \hat{k}'_3 (\mu_{\mathcal{R}'}^3 + 3\mu_{\mathcal{R}'}^2 + 3\mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}'}^0) + \hat{k}'_4 (\mu_{R_0'}^3 + \\ &\quad 3\mu_{R_0'}^2 + 3\mu_{R_0'}^1 + \mu_{R_0'}^0)) V - F \mu_{\mathcal{R}'}^3 \end{aligned} \quad (2.249)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{\mathcal{R}'}^4 V)}{dt} &= F_0 \mu_{\mathcal{R}'}^4 + \hat{k}'_1 + \hat{k}'_2 \mu_{\mathcal{R}'}^4 + \hat{k}'_3 (\mu_{\mathcal{R}'}^4 + 4\mu_{\mathcal{R}'}^3 + 6\mu_{\mathcal{R}'}^2 + 4\mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}'}^0) + \\ &\quad \hat{k}'_4 (\mu_{R_0'}^4 + 4\mu_{R_0'}^3 + 6\mu_{R_0'}^2 + 4\mu_{R_0'}^1 + \mu_{R_0'}^0)) V - F \mu_{\mathcal{R}'}^4 \end{aligned} \quad (2.250)$$

donde,

$$\hat{k}'_1 = f_s M_T k_{is} R' + f_d M_T k_{id} R' \quad (2.251)$$

$$\begin{aligned} \hat{k}'_2 &= -\phi_s (k_{pss} f_s M_T + k_{psd} f_d M_T + k_{is} (R + R' + B_R) + k_{iss} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\ &\quad \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{isd} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{iso} (\mu_{R_0'}^0 + \mu_{R_0'}^0 + \mu_{B_{RO}}^0) + k_{fss} f_s M_T \\ &\quad + k_{fsd} f_d M_T + k_{fsa} A_H + k_{fsb} B_0) - \phi_d (k_{pts} f_s M_T + k_{pdd} f_d M_T + k_{id} ( \\ &\quad R + R' + B_R) + k_{isd} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{idd} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + \\ &\quad k_{ido} (\mu_{R_0'}^0 + \mu_{R_0'}^0 + \mu_{B_{RO}}^0) + k_{jds} f_s M_T + k_{jdd} f_d M_T + k_{jda} A_H + \\ &\quad k_{jdb} B_0) \end{aligned} \quad (2.252)$$

$$\hat{k}'_3 = f_s M_T (k_{pss} \phi_s + k_{pts} \phi_d) + f_d M_T (k_{psd} \phi_s + k_{pdd} \phi_d) \quad (2.253)$$

$$\hat{k}'_4 = f_s M_T k_{pss} + f_d M_T k_{pdd} \quad (2.254)$$

•  $\mathcal{B}^j$

$$\frac{d(\mu_{\mathcal{B}^j}^0 V)}{dt} = F \mu_{\mathcal{B}^j}^0 + (\hat{k}''_1 + \hat{k}''_2 \mu_{\mathcal{B}^j}^0 + \hat{k}''_3 \mu_{\mathcal{B}^j}^0 + \hat{k}''_4 \mu_{B_{j0}}^0) V - F \mu_{\mathcal{B}^j}^0 \quad (2.255)$$

$$\frac{d(\mu_B^1 V)}{dt} = \frac{F\mu_B^1}{dt} + (\hat{k}''_1 + \hat{k}''_2\mu_B^1 + \hat{k}''_3(\mu_B^1 + \mu_B^0) + \hat{k}''_4(\mu_{B_{RO}}^1 + \mu_{B_{RO}}^0))V - F\mu_B^1 \quad (2.256)$$

$$\frac{d(\mu_B^2 V)}{dt} = F\mu_B^2 + (\hat{k}''_1 + \hat{k}''_2\mu_B^2 + \hat{k}''_3(\mu_B^2 + \mu_B^1 + \mu_B^0) + \hat{k}''_4(\mu_{B_{RO}}^2 + \mu_{B_{RO}}^1 + \mu_{B_{RO}}^0))V - F\mu_B^2 \quad (2.257)$$

$$\frac{d(\mu_B^3 V)}{dt} = F\mu_B^3 + (\hat{k}''_1 + \hat{k}''_2\mu_B^3 + \hat{k}''_3(\mu_B^3 + 3\mu_B^2 + 3\mu_B^1 + \mu_B^0) + \hat{k}''_4(\mu_{B_{RO}}^3 + 3\mu_{B_{RO}}^2 + 3\mu_{B_{RO}}^1 + \mu_{B_{RO}}^0))V - F\mu_B^3 \quad (2.258)$$

$$\frac{d(\mu_B^4 V)}{dt} = F\mu_B^4 + (\hat{k}''_1 + \hat{k}''_2\mu_B^4 + \hat{k}''_3(\mu_B^4 + 4\mu_B^3 + 6\mu_B^2 + 4\mu_B^1 + \mu_B^0) + \hat{k}''_4(\mu_{B_{RO}}^4 + 4\mu_{B_{RO}}^3 + 6\mu_{B_{RO}}^2 + 4\mu_{B_{RO}}^1 + \mu_{B_{RO}}^0))V - F\mu_B^4 \quad (2.259)$$

donc,

$$\hat{k}''_1 = f_s M_T k_{i3s} B_R + f_d M_T k_{i3d} B_R \quad (2.260)$$

$$\begin{aligned} \hat{k}''_2 = & -\phi_s(k_{ps} f_s M_T + k_{psd} f_d M_T + k_{ts}(R + R' + B_R) + k_{iss} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) \\ & + k_{tsd} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{tso}(\mu_{R_o}^0 + \mu_{R'_o}^0 + \mu_{B_{RO}}^0) + k_{f_s} f_s M_T \\ & + k_{f_{sd}} f_d M_T + k_{f_{sa}} A_H + k_{f_{sb}} B_0) - \phi_d(k_{pds} f_s M_T + k_{pdd} f_d M_T + k_{td}( \\ & R + R' + B_R) + k_{tsd} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{td} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + \\ & k_{tdo}(\mu_{R_o}^0 + \mu_{R'_o}^0 + \mu_{B_{RO}}^0) + k_{f_{ds}} f_s M_T + k_{f_{dd}} f_d M_T + k_{f_{da}} A_H + \\ & k_{f_{db}} B_0) \end{aligned} \quad (2.261)$$

$$\hat{k}''_3 = f_s M_T (k_{ps} \phi_s + k_{pds} \phi_d) + f_d M_T (k_{psd} \phi_s + k_{pdd} \phi_d) \quad (2.262)$$

$$\hat{k}''_4 = f_s M_T k_{pos} + f_d M_T k_{pod} \quad (2.263)$$

•  $R_o^0$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R_o}^0 V)}{dt} = & F_0 \mu_{R_o}^0 + (f_3 k_{d3} \lambda_Z^0 - \mu_{R_o}^0 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to}(R + \\ & R' + B_R) + k_{iso} \phi_s(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + k_{ido} \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{B}}^0) + \\ & k_{f_{os}} f_s M_T + k_{f_{od}} f_d M_T + k_{f_{oa}} A_H + k_{f_{ob}} B_0))V - F\mu_{R_o}^0 \end{aligned} \quad (2.264)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R_0}^1 V)}{dt} &= F_0 \mu_{R_0}^1 + (f_3 k_{d3} \lambda_Z^1 - \mu_{R_0}^1 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ &R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + \\ &k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R_0}^1 \quad (2.265) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R_0}^2 V)}{dt} &= F_0 \mu_{R_0}^2 + (f_3 k_{d3} \lambda_Z^2 - \mu_{R_0}^2 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ &R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + \\ &k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R_0}^2 \quad (2.266) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R_0}^3 V)}{dt} &= F_0 \mu_{R_0}^3 + (f_3 k_{d3} \lambda_Z^3 - \mu_{R_0}^3 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ &R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + \\ &k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R_0}^3 \quad (2.267) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R_0}^4 V)}{dt} &= F_0 \mu_{R_0}^4 + (f_3 k_{d3} \lambda_Z^4 - \mu_{R_0}^4 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ &R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + \\ &k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R_0}^4 \quad (2.268) \end{aligned}$$

•  $R'_0$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R'_0}^0 V)}{dt} &= F_0 \mu_{R'_0}^0 + (f_3 k_{d3} \lambda_Z^0 - \mu_{R'_0}^0 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ &R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + \\ &k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R'_0}^0 \quad (2.269) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R'_0}^1 V)}{dt} &= F_0 \mu_{R'_0}^1 + (f_3 k_{d3} \lambda_Z^1 - \mu_{R'_0}^1 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ &R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + \\ &k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R'_0}^1 \quad (2.270) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R'_0}^2 V)}{dt} &= F_0 \mu_{R'_0}^2 + (f_3 k_{d3} \lambda_Z^2 - \mu_{R'_0}^2 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ &R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R''}^0 + \mu_B^0) + \\ &k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R'_0}^2 \quad (2.271) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R'o}^3 V)}{dt} = & F_0 \mu_{R'o}^3 + (f_3 k_{d3} \lambda_{Z'}^3 - \mu_{R'o}^3 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ & R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \mu_B^0) + \\ & k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R'o}^3 \quad (2.272) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{R'o}^4 V)}{dt} = & F_0 \mu_{R'o}^4 + (f_3 k_{d3} \lambda_{Z'}^4 - \mu_{R'o}^4 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} (R + \\ & R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \mu_B^0) + \\ & k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - F \mu_{R'o}^4 \quad (2.273) \end{aligned}$$

•  $B_{RO}^j$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{BRO}^0 V)}{dt} = & F_0 \mu_{BRO}^0 + (f_3 k_{d3} \lambda_{Bz}^0 - \mu_{BRO}^0 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} ( \\ & R + R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \\ & \mu_B^0) + k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - \\ & F \mu_{BRO}^0 \quad (2.274) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{BRO}^1 V)}{dt} = & F_0 \mu_{BRO}^1 + (f_3 k_{d3} \lambda_{Bz}^1 - \mu_{BRO}^1 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} ( \\ & R + R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \\ & \mu_B^0) + k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - \\ & F \mu_{BRO}^1 \quad (2.275) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{BRO}^2 V)}{dt} = & F_0 \mu_{BRO}^2 + (f_3 k_{d3} \lambda_{Bz}^2 - \mu_{BRO}^2 (k_{pos} f_s M_T + k_{pod} f_d M_T + k_{to} ( \\ & R + R' + B_R) + k_{iso} \phi_s (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \mu_B^0) + k_{ido} \phi_d (\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0 + \\ & \mu_B^0) + k_{fos} f_s M_T + k_{fod} f_d M_T + k_{foa} A_H + k_{fob} B_0)) V - \\ & F \mu_{BRO}^2 \quad (2.276) \end{aligned}$$

### 2.7.3 Especies durmientes

•  $Z_j$

$$\begin{aligned} \frac{d(\lambda_{Z'}^0 V)}{dt} = & F_0 \lambda_{Z'}^0 + (R (k_{is} \phi_s \mu_{R'}^0 + k_{id} \phi_d \mu_{R'}^0 + k_{to} \mu_{R'}^0) + R' (k_{is} \phi_s \mu_{R'}^0 + \\ & k_{id} \phi_d \mu_{R'}^0 + k_{to} \mu_{R'}^0) + k_{iss} \phi_s^2 \mu_{R'}^0 \mu_{R'}^0 + k_{isd} \phi_s \phi_d \mu_{R'}^0 \mu_{R'}^0 + k_{issd} \phi_s \phi_d \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^0 + k_{idd} \phi_d^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^0 + k_{tso} \phi_s \mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{ido} \phi_d \mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{tso} \phi_s \\
& \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^0 + k_{ido} \phi_d \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^0 + f_s M_T (k_{fss} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{fds} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{fos} \\
& \mu_{Ro'}^0) + f_d M_T (k_{fss} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{fdd} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{fod} \mu_{Ro'}^0) + A_H (k_{fsa} \\
& \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{fda} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{foa} \mu_{Ro'}^0) + B_0 (k_{fsb} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{fdb} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& k_{fob} \mu_{Ro'}^0) - k_{d3} \lambda_Z^0 V - F \lambda_Z^0 \quad (2.277)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_Z^1 V)}{dt} &= F_0 \lambda_Z^1 \text{ }_0 + (R(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{id} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{to} \mu_{Ro'}^1) + R'(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \\
& k_{id} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{to} \mu_{Ro'}^1) + k_{tss} \phi_s^2 (\mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1 \\
& + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{idd} \phi_d^2 (\mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) \\
& + k_{tso} \phi_s (\mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{tso} \phi_s ( \\
& \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^1) + k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^1) + f_s M_T (k_{fss} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^1 \\
& + k_{fds} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{fos} \mu_{Ro'}^1) + f_d M_T (k_{fss} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{fdd} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{fod} \\
& \mu_{Ro'}^1) + A_H (k_{fsa} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{fda} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{foa} \mu_{Ro'}^1) + B_0 (k_{fsb} \phi_s \\
& \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{fdb} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{fob} \mu_{Ro'}^1) - k_{d3} \lambda_Z^1 V - F \lambda_Z^1 \quad (2.278)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_Z^2 V)}{dt} &= F_0 \lambda_Z^2 \text{ }_0 + (R(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{id} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{to} \mu_{Ro'}^2) + R'(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \\
& k_{id} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{to} \mu_{Ro'}^2) + k_{tss} \phi_s^2 (\mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + 2\mu_{\mathcal{R}}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + \\
& k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& 2\mu_{\mathcal{R}}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{idd} \phi_d^2 (\mu_{\mathcal{R}}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + \\
& k_{tso} \phi_s (\mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + 2\mu_{Ro}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \\
& 2\mu_{Ro}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{tso} \phi_s (\mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^2 + 2\mu_{Ro'}^1 \mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^2) + \\
& k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^2 + 2\mu_{Ro'}^1 \mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^2) + f_s M_T (k_{fss} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \\
& k_{fds} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{fos} \mu_{Ro'}^2) + f_d M_T (k_{fss} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{fdd} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \\
& k_{fod} \mu_{Ro'}^2) + A_H (k_{fsa} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{fda} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{foa} \mu_{Ro'}^2) + B_0 ( \\
& k_{fsb} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{fdb} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{fob} \mu_{Ro'}^2) - k_{d3} \lambda_Z^2 V - F \lambda_Z^2 \quad (2.279)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_Z^3 V)}{dt} &= F_0 \lambda_Z^3 \text{ }_0 + (R(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{id} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{to} \mu_{Ro'}^3) + R'(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^3 + \\
& k_{id} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{to} \mu_{Ro'}^3) + k_{tss} \phi_s^2 (\mu_{\mathcal{R}}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \\
& \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + 2k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_{\mathcal{R}}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + \\
& k_{idd} \phi_d^2 (\mu_{\mathcal{R}}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + k_{tso} \phi_s ( \\
& \mu_{Ro}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{Ro}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{Ro}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& 3\mu_{Ro}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{Ro}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{Ro}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + k_{tso} \phi_s (\mu_{Ro'}^3 \mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{Ro'}^2 \mu_{\mathcal{R}}^1 + \\
& 3\mu_{Ro'}^1 \mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^3) + k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro'}^3 \mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{Ro'}^2 \mu_{\mathcal{R}}^1 + 3\mu_{Ro'}^1 \mu_{\mathcal{R}}^2 + \\
& \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^3) + k_{tso} \phi_s (\mu_{Ro'}^3 \mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{Ro'}^2 \mu_{\mathcal{R}}^1 + 3\mu_{Ro'}^1 \mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^3) + \\
& k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro'}^3 \mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{Ro'}^2 \mu_{\mathcal{R}}^1 + 3\mu_{Ro'}^1 \mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{Ro'}^0 \mu_{\mathcal{R}}^3) + f_s M_T (k_{fss} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^3 + \\
& k_{fds} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{fos} \mu_{Ro'}^3) + f_d M_T (k_{fss} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{fdd} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{fod} \mu_{Ro'}^3) + \\
& A_H (k_{fsa} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{fda} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{foa} \mu_{Ro'}^3) + B_0 (k_{fsb} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{fdb} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^3 + \\
& k_{fob} \mu_{Ro'}^3) - k_{d3} \lambda_Z^3 V - F \lambda_Z^3
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 3\mu_{R'o'}^1\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}}^3) + k_{ido}\phi_d(\mu_{R'o'}^3\mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{R'o'}^2\mu_{\mathcal{R}}^1 + 3\mu_{R'o'}^1\mu_{\mathcal{R}}^2 + \\
& \mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}}^3) + f_s M_T(k_{fss}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fds}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fos}\mu_{R'o'}^3) + f_d M_T( \\
& k_{fss}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fdd}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fod}\mu_{R'o'}^3) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fda}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& k_{foa}\mu_{R'o'}^3) + B_0(k_{fsb}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fdb}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fob}\mu_{R'o'}^3) - k_{d3}\lambda_Z^3 V \\
& - F\lambda_Z^3 \tag{2.280}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_Z^4 V)}{dt} = & F_0\lambda_Z^4 \text{ }_0 + (R(k_{ts}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{to}\mu_{R'o'}^4) + R'(k_{ts}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + \\
& k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{to}\mu_{R'o'}^4) + k_{tss}\phi_s^2(\mu_{\mathcal{R}}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& 6\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + 2k_{tsd}\phi_s\phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& 6\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + k_{idd}\phi_d^2(\mu_{\mathcal{R}}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& 6\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + k_{tso}\phi_s(\mu_{R'o'}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{R'o'}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{R'o'}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& 6\mu_{R'o'}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + k_{ido}\phi_d(\mu_{R'o'}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{R'o'}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{R'o'}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& 6\mu_{R'o'}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + k_{tso}\phi_s(\mu_{R'o'}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{R'o'}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{R'o'}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& 6\mu_{R'o'}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + k_{ido}\phi_d(\mu_{R'o'}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{R'o'}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{R'o'}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& 6\mu_{R'o'}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + f_s M_T(k_{fss}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fds}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fos}\mu_{R'o'}^4) + \\
& f_d M_T(k_{fss}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fdd}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fod}\mu_{R'o'}^4) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + \\
& k_{fda}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{foa}\mu_{R'o'}^4) + B_0(k_{fsb}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fdb}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + \\
& k_{fob}\mu_{R'o'}^4) - k_{d3}\lambda_Z^4)V - F\lambda_Z^4 \tag{2.281}
\end{aligned}$$

•  $Z^j$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{Z'}^0 V)}{dt} = & F_0\lambda_{Z'}^0 \text{ }_0 + ((R'(k_{ts}\phi_s\mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{to}\mu_{R'o'}^0) + \\
& \frac{k_{tss}}{2}\phi_s^2\mu_{\mathcal{R}'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \frac{k_{idd}}{2}\phi_d^2\mu_{\mathcal{R}'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{tsd}\phi_s\phi_d\mu_{\mathcal{R}'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& k_{tso}\phi_s\mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{ido}\phi_d\mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^0 - k_{d3}\lambda_{Z'}^0)V - F\lambda_{Z'}^0 \tag{2.282}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{Z'}^1 V)}{dt} = & F_0\lambda_{Z'}^1 \text{ }_0 + ((R'(k_{ts}\phi_s\mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{to}\mu_{R'o'}^1) + \\
& \frac{k_{tss}}{2}\phi_s^2(\mu_{\mathcal{R}'}^1\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^1) + \frac{k_{idd}}{2}\phi_d^2(\mu_{\mathcal{R}'}^1\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^1) + \\
& k_{tsd}\phi_s\phi_d(\mu_{\mathcal{R}'}^1\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{\mathcal{R}'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{tso}\phi_s(\mu_{R'o'}^1\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^1) + \\
& k_{ido}\phi_d(\mu_{R'o'}^1\mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{R'o'}^0\mu_{\mathcal{R}'}^1) - k_{d3}\lambda_{Z'}^1)V - F\lambda_{Z'}^1 \tag{2.283}
\end{aligned}$$

$$\frac{d(\lambda_{Z'}^2 V)}{dt} = F_0\lambda_{Z'}^2 \text{ }_0 + ((R'(k_{ts}\phi_s\mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{to}\mu_{R'o'}^2) +$$

$$\begin{aligned}
& \frac{k_{tss}}{2} \phi_s^2 (\mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + \frac{k_{tdd}}{2} \phi_d^2 ( \\
& \mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& 2\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{tso} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}o'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}o'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \\
& \mu_{\mathcal{R}o'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{ido} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}o'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}o'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{\mathcal{R}o'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) - \\
& k_{d3} \lambda_{\mathcal{Z}'}^2) V - F \lambda_{\mathcal{Z}'}^2, \tag{2.284}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{\mathcal{Z}'}^3 V)}{dt} &= F_0 \lambda_{\mathcal{Z}'}^3 + ((R' (k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{td} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{to} \mu_{\mathcal{R}o'}^3) + \\
& \frac{k_{tss}}{2} \phi_s^2 (\mu_{\mathcal{R}'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + \\
& \frac{k_{tdd}}{2} \phi_d^2 (\mu_{\mathcal{R}'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + \\
& k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_{\mathcal{R}'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + \\
& k_{tso} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}o'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}o'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}o'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}o'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + \\
& k_{ido} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}o'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}o'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}o'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}o'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) - \\
& k_{d3} \lambda_{\mathcal{Z}'}^3) V - F \lambda_{\mathcal{Z}'}^3, \tag{2.285}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{\mathcal{Z}'}^4 V)}{dt} &= F_0 \lambda_{\mathcal{Z}'}^4 + ((R' (k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^4 + k_{td} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^4 + k_{to} \mu_{\mathcal{R}o'}^4) + \frac{k_{tss}}{2} \phi_s^2 \\
& (\mu_{\mathcal{R}'}^4 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^3 + 6\mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^4) + \\
& \frac{k_{tdd}}{2} \phi_d^2 (\mu_{\mathcal{R}'}^4 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^3 + 6\mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \\
& \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^4) + k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_{\mathcal{R}'}^4 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^3 + \\
& 6\mu_{\mathcal{R}'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^4) + k_{tso} \phi_s (\mu_{\mathcal{R}o'}^4 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}o'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \\
& 4\mu_{\mathcal{R}o'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^3 + 6\mu_{\mathcal{R}o'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}o'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^4) + k_{ido} \phi_d (\mu_{\mathcal{R}o'}^4 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& 4\mu_{\mathcal{R}o'}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}o'}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^3 + 6\mu_{\mathcal{R}o'}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{\mathcal{R}o'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^4) - k_{d3} \lambda_{\mathcal{Z}'}^4) V \\
& - F \lambda_{\mathcal{Z}'}^4, \tag{2.286}
\end{aligned}$$

•  $B_Z$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{B_Z}^0 V)}{dt} &= F_0 \lambda_{B_Z}^0 + (k_t R' B_R + B_R (k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{td} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& k_{to} \mu_{\mathcal{R}o'}^0) + R' (k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{B}}^0 + k_{td} \phi_d \mu_{\mathcal{B}}^0 + k_{to} \mu_{\mathcal{B}o'}^0) + k_{tss} \phi_s^2 \\
& \mu_{\mathcal{B}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2k_{tsd} \phi_s \phi_d \mu_{\mathcal{B}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{tdd} \phi_d^2 \mu_{\mathcal{B}}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{tso} \phi_s \mu_{\mathcal{B}o'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^0 \\
& + k_{ido} \phi_d \mu_{\mathcal{B}o'}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + k_{iso} \phi_s \mu_{\mathcal{R}o'}^0 \mu_{\mathcal{B}}^0 + k_{ido} \phi_d \mu_{\mathcal{R}o'}^0 \mu_{\mathcal{B}}^0 - \\
& k_{d3} \lambda_{B_Z}^0) V - F \lambda_{B_Z}^0, \tag{2.287}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{Bz}^1 V)}{dt} = & F_0 \lambda_{Bz}^1 \text{ }_0 + (k_t R' B_R + B_R(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^1 + k_{td} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \\
& k_{to} \mu_{\mathcal{R}'}^1) + R'(k_{ts} \phi_s \mu_B^1 + k_{td} \phi_d \mu_B^1 + k_{to} \mu_{BRO}^1) + k_{tss} \phi_s^2 ( \\
& \mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + 2k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{idd} \phi_d^2 ( \\
& \mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{iso} \phi_s (\mu_{BRO}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{BRO}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{ido} \phi_d ( \\
& \mu_{BRO}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \mu_{BRO}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^1) + k_{iso} \phi_s (\mu_{Ro}^1 \mu_B^0 + \mu_{Ro}^0 \mu_B^1) + k_{ido} \phi_d ( \\
& \mu_{Ro}^1 \mu_B^0 + \mu_{Ro}^0 \mu_B^1) - k_{d3} \lambda_{Bz}^1) V - F \lambda_{Bz}^1 \quad (2.288)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{Bz}^2 V)}{dt} = & F_0 \lambda_{Bz}^2 \text{ }_0 + (k_t R' B_R + B_R(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^2 + k_{td} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \\
& k_{to} \mu_{\mathcal{R}'}^2) + R'(k_{ts} \phi_s \mu_B^2 + k_{td} \phi_d \mu_B^2 + k_{to} \mu_{BRO}^2) + k_{tss} \phi_s^2 ( \\
& \mu_B^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + 2k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_B^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 \\
& + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{idd} \phi_d^2 (\mu_B^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{iso} \phi_s ( \\
& \mu_{BRO}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 2\mu_{BRO}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{BRO}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{ido} \phi_d (\mu_{BRO}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& 2\mu_{BRO}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \mu_{BRO}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^2) + k_{iso} \phi_s (\mu_{Ro}^2 \mu_B^0 + 2\mu_{Ro}^1 \mu_B^1 + \\
& \mu_{Ro}^0 \mu_B^2) + k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro}^2 \mu_B^0 + 2\mu_{Ro}^1 \mu_B^1 + \mu_{Ro}^0 \mu_B^2) - k_{d3} \lambda_{Bz}^2) V \\
& - F \lambda_{Bz}^2 \quad (2.289)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{Bz}^3 V)}{dt} = & F_0 \lambda_{Bz}^3 \text{ }_0 + (k_t R' B_R + B_R(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^3 + k_{td} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^3 + \\
& k_{to} \mu_{\mathcal{R}'}^3) + R'(k_{ts} \phi_s \mu_B^3 + k_{td} \phi_d \mu_B^3 + k_{to} \mu_{BRO}^3) + \\
& k_{tss} \phi_s^2 (\mu_B^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_B^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + \\
& 2k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_B^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_B^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + \\
& k_{idd} \phi_d^2 (\mu_B^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_B^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_B^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_B^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + \\
& k_{iso} \phi_s (\mu_{BRO}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{BRO}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{BRO}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \\
& \mu_{BRO}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + k_{ido} \phi_d (\mu_{BRO}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + 3\mu_{BRO}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + \\
& 3\mu_{BRO}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{BRO}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + k_{ido} \phi_d (\mu_{BRO}^3 \mu_{\mathcal{R}'}^0 + \\
& 3\mu_{BRO}^2 \mu_{\mathcal{R}'}^1 + 3\mu_{BRO}^1 \mu_{\mathcal{R}'}^2 + \mu_{BRO}^0 \mu_{\mathcal{R}'}^3) + k_{iso} \phi_s ( \\
& \mu_{Ro}^3 \mu_B^0 + 3\mu_{Ro}^2 \mu_B^1 + 3\mu_{Ro}^1 \mu_B^2 + \mu_{Ro}^0 \mu_B^3) + \\
& k_{ido} \phi_d (\mu_{Ro}^3 \mu_B^0 + 3\mu_{Ro}^2 \mu_B^1 + 3\mu_{Ro}^1 \mu_B^2 + \mu_{Ro}^0 \mu_B^3) - \\
& k_{d3} \lambda_{Bz}^3) V - F \lambda_{Bz}^3 \quad (2.290)
\end{aligned}$$

$$\frac{d(\lambda_{Bz}^4 V)}{dt} = F_0 \lambda_{Bz}^4 \text{ }_0 + (k_t R' B_R + B_R(k_{ts} \phi_s \mu_{\mathcal{R}'}^4 + k_{td} \phi_d \mu_{\mathcal{R}'}^4 +$$

$$\begin{aligned}
& k_{to}\mu_{R'}^4) + R'(k_{ts}\phi_s\mu_B^4 + k_{id}\phi_d\mu_B^4 + k_{to}\mu_{BRO}^4) + \\
& k_{tss}\phi_s^2(\mu_B^4\mu_{R'}^0 + 4\mu_B^3\mu_{R'}^1 + 4\mu_B^2\mu_{R'}^2 + 6\mu_B\mu_{R'}^3 + \\
& \mu_B^0\mu_{R'}^4) + 2k_{tsd}\phi_s\phi_d(\mu_B^4\mu_{R'}^0 + 4\mu_B^3\mu_{R'}^1 + 4\mu_B^2\mu_{R'}^2 + \\
& 6\mu_B\mu_{R'}^3 + \mu_B^0\mu_{R'}^4) + k_{idd}\phi_d^2(\mu_B^4\mu_{R'}^0 + 4\mu_B^3\mu_{R'}^1 + \\
& 4\mu_B^2\mu_{R'}^2 + 6\mu_B\mu_{R'}^3 + \mu_B^0\mu_{R'}^4) + k_{iso}\phi_s(\mu_{BRO}^4\mu_{R'}^0 + \\
& 4\mu_{BRO}^3\mu_{R'}^1 + 4\mu_{BRO}^2\mu_{R'}^2 + 6\mu_{BRO}^1\mu_{R'}^3 + \mu_{BRO}^0\mu_{R'}^4) + \\
& k_{ido}\phi_d(\mu_{BRO}^4\mu_{R'}^0 + 4\mu_{BRO}^3\mu_{R'}^1 + 4\mu_{BRO}^2\mu_{R'}^2 + \\
& 6\mu_{BRO}^1\mu_{R'}^3 + \mu_{BRO}^0\mu_{R'}^4) + k_{iso}\phi_s(\mu_{Ro}^4\mu_B^0 + \\
& 4\mu_{Ro}^3\mu_B^1 + 4\mu_{Ro}^2\mu_B^2 + 6\mu_{Ro}^1\mu_B^3 + \mu_{Ro}^0\mu_B^4) + \\
& k_{ido}\phi_d(\mu_{Ro}^4\mu_B^0 + 4\mu_{Ro}^3\mu_B^1 + 4\mu_{Ro}^2\mu_B^2 + 6\mu_{Ro}^1\mu_B^3 + \\
& \mu_{Ro}^0\mu_B^4) - k_{d3}\lambda_{Bz}^4)V - F\lambda_{Bz}^4 \tag{2.291}
\end{aligned}$$

## 2.7.4 Especies teminadas

- $P^i$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_P^0 V)}{dt} &= F_0\lambda_P^0 + (R(k_{ts}\phi_s\mu_{R'}^0 + k_{id}\phi_d\mu_{R'}^0 + k_{to}\mu_{Ro}^0) + \frac{k_{tss}}{2} \\
& \phi_s^2\mu_{R'}^0\mu_{R'}^0 + k_{tsd}\phi_s\phi_d\mu_{R'}^0\mu_{R'}^0 + \frac{k_{idd}}{2}\phi_d^2\mu_{R'}^0\mu_{R'}^0 + k_{iso}\phi_s \\
& \mu_{Ro}^0\mu_{R'}^0 + k_{ido}\phi_d\mu_{Ro}^0\mu_{R'}^0 + f_s M_T(k_{fss}\phi_s\mu_{R'}^0 + k_{fds}\phi_d\mu_{R'}^0 \\
& + k_{fos}\mu_{Ro}^0) + f_d M_T(k_{fsd}\phi_s\mu_{R'}^0 + k_{fdd}\phi_d\mu_{R'}^0 + k_{fod}\mu_{Ro}^0) \\
& + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_{R'}^0 + k_{fda}\phi_d\mu_{R'}^0 + k_{foa}\mu_{Ro}^0) + B_o(k_{fsb}\phi_s \\
& \mu_{R'}^0 + k_{fdb}\phi_d\mu_{R'}^0 + k_{fob}\mu_{Ro}^0))V - F\lambda_P^0 \tag{2.292}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_P^1 V)}{dt} &= F_0\lambda_P^1 + (R(k_{ts}\phi_s\mu_{R'}^1 + k_{id}\phi_d\mu_{R'}^1 + k_{to}\mu_{Ro}^1) + \frac{k_{tss}}{2} \\
& \phi_s^2(\mu_{R'}^1\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0\mu_{R'}^1) + k_{tsd}\phi_s\phi_d(\mu_{R'}^1\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0\mu_{R'}^1) + \\
& \frac{k_{idd}}{2}\phi_d^2(\mu_{R'}^1\mu_{R'}^0 + \mu_{R'}^0\mu_{R'}^1) + k_{iso}\phi_s(\mu_{Ro}^1\mu_{R'}^0 + \mu_{Ro}^0\mu_{R'}^1) + \\
& k_{ido}\phi_d(\mu_{Ro}^1\mu_{R'}^0 + \mu_{Ro}^0\mu_{R'}^1) + f_s M_T(k_{fss}\phi_s\mu_{R'}^1 + k_{fds}\phi_d \\
& \mu_{R'}^1 + k_{fos}\mu_{Ro}^1) + f_d M_T(k_{fsd}\phi_s\mu_{R'}^1 + k_{fdd}\phi_d\mu_{R'}^1 + \\
& k_{fod}\mu_{Ro}^1) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_{R'}^1 + k_{fda}\phi_d\mu_{R'}^1 + k_{foa}\mu_{Ro}^1) + \\
& B_o(k_{fsb}\phi_s\mu_{R'}^1 + k_{fdb}\phi_d\mu_{R'}^1 + k_{fob}\mu_{Ro}^1))V - F\lambda_P^1 \tag{2.293}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_P^2 V)}{dt} &= F_0\lambda_P^2 + (R(k_{ts}\phi_s\mu_{R'}^2 + k_{id}\phi_d\mu_{R'}^2 + k_{to}\mu_{Ro}^2) + \frac{k_{tss}}{2} \\
& \phi_s^2(\mu_{R'}^2\mu_{R'}^0 + 2\mu_{R'}^1\mu_{R'}^1 + \mu_{R'}^0\mu_{R'}^2) + k_{tsd}\phi_s\phi_d(\mu_{R'}^2\mu_{R'}^0 +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^2) + \frac{k_{idd}}{2}\phi_d^2((\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^1 + \\
& \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^2) + k_{iso}\phi_s(\mu_{\mathcal{R}o}^2\mu_{\mathcal{R}}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}o}^1\mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{\mathcal{R}o}^0\mu_{\mathcal{R}}^2) + \\
& k_{ido}\phi_d(\mu_{\mathcal{R}o}^2\mu_{\mathcal{R}}^0 + 2\mu_{\mathcal{R}o}^1\mu_{\mathcal{R}}^1 + \mu_{\mathcal{R}o}^0\mu_{\mathcal{R}}^2) + f_s M_T(k_{fss}\phi_s \\
& \mu_{\mathcal{R}}^2 + k_{fds}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^2 + k_{fos}\mu_{\mathcal{R}}^2) + f_d M_T(k_{fsd}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^2 + \\
& k_{fdd}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^2 + k_{fod}\mu_{\mathcal{R}o}^2) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^2 + k_{fda}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^2 + \\
& k_{foa}\mu_{\mathcal{R}o}^2) + B_o(k_{fsb}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^2 + k_{fdb}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^2 + k_{fob}\mu_{\mathcal{R}o}^2))V \\
& - F\lambda_P^2. \tag{2.294}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_P^3 V)}{dt} &= F_0\lambda_P^3 O + (R(k_{ts}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{to}\mu_{\mathcal{R}o}^3) + \frac{k_{tss}}{2}\phi_s^2(\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^0 + \\
& 3\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^3) + k_{tsd}\phi_s\phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^1 + \\
& 3\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^3) + \frac{k_{idd}}{2}\phi_d^2(\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^2 + \\
& \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^3) + k_{iso}\phi_s(\mu_{\mathcal{R}o}^3\mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}o}^2\mu_{\mathcal{R}}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}o}^1\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{\mathcal{R}o}^0\mu_{\mathcal{R}}^3) + \\
& k_{ido}\phi_d(\mu_{\mathcal{R}o}^3\mu_{\mathcal{R}}^0 + 3\mu_{\mathcal{R}o}^2\mu_{\mathcal{R}}^1 + 3\mu_{\mathcal{R}o}^1\mu_{\mathcal{R}}^2 + \mu_{\mathcal{R}o}^0\mu_{\mathcal{R}}^3) + f_s M_T( \\
& k_{fss}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fds}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fos}\mu_{\mathcal{R}o}^3) + f_d M_T(k_{fsd}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + \\
& k_{fdd}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fod}\mu_{\mathcal{R}o}^3) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fda}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{foa} \\
& \mu_{\mathcal{R}o}^3) + B_o(k_{fsb}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fdb}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^3 + k_{fob}\mu_{\mathcal{R}o}^3))V - F\lambda_P^3 \tag{2.295}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_P^4 V)}{dt} &= F_0\lambda_P^4 O + (R(k_{ts}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{to}\mu_{\mathcal{R}o}^4) + \frac{k_{tss}}{2}\phi_s^2( \\
& \mu_{\mathcal{R}}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + 6\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + k_{tsd}\phi_s \\
& \phi_d(\mu_{\mathcal{R}}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + 6\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + \\
& \frac{k_{idd}}{2}\phi_d^2(\mu_{\mathcal{R}}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + 6\mu_{\mathcal{R}}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \mu_{\mathcal{R}}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + \\
& k_{iso}\phi_s(\mu_{\mathcal{R}o}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}o}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}o}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + 6\mu_{\mathcal{R}o}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \mu_{\mathcal{R}o}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + \\
& k_{ido}\phi_d(\mu_{\mathcal{R}o}^4\mu_{\mathcal{R}}^0 + 4\mu_{\mathcal{R}o}^3\mu_{\mathcal{R}}^1 + 4\mu_{\mathcal{R}o}^2\mu_{\mathcal{R}}^2 + 6\mu_{\mathcal{R}o}^1\mu_{\mathcal{R}}^3 + \mu_{\mathcal{R}o}^0\mu_{\mathcal{R}}^4) + \\
& f_s M_T(k_{fss}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fds}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fos}\mu_{\mathcal{R}o}^4) + f_d M_T(k_{fsd} \\
& \phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fdd}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fod}\mu_{\mathcal{R}o}^4) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + \\
& k_{fda}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{foa}\mu_{\mathcal{R}o}^4) + B_o(k_{fsb}\phi_s\mu_{\mathcal{R}}^4 + k_{fdb}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^4 + \\
& k_{fob}\mu_{\mathcal{R}o}^4))V - F\lambda_P^4 \tag{2.296}
\end{aligned}$$

•  $B_P^j$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{B_P}^0 V)}{dt} &= F_0\lambda_{B_P}^0 O + (R(k_{ts}\phi_s\mu_{\mathcal{B}}^0 + k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{B}}^0 + k_{to}\mu_{\mathcal{B}o}^0) + B_H(k_{ts}\phi_s \\
& \mu_{\mathcal{R}}^0 + k_{td}\phi_d\mu_{\mathcal{R}}^0 + k_{to}\mu_{\mathcal{R}o}^0) + k_{tss}\phi_s^2\mu_{\mathcal{B}}^0\mu_{\mathcal{R}}^0 + k_{tsd}\phi_s\phi_d\mu_{\mathcal{B}}^0\mu_{\mathcal{R}}^0 +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& k_{idd}\phi_d^2\mu_B^0\mu_R^0 + k_{tsd}\phi_s\phi_d\mu_B^0\mu_R^0 + k_{tso}\phi_s\mu_{BRO}^0\mu_R^0 + k_{ido}\phi_d \\
& \mu_{BRO}^0\mu_R^0 + k_{tso}\phi_s\mu_{RO}^0\mu_B^0 + k_{ido}\phi_d\mu_{RO}^0\mu_B^0 + f_s M_T(k_{fss}\phi_s\mu_B^0 + \\
& k_{fds}\phi_d\mu_B^0 + k_{fos}\mu_{BRO}^0) + f_d M_T(k_{fsd}\phi_s\mu_B^0 + k_{fdd}\phi_d\mu_B^0 + \\
& k_{fod}\mu_{BRO}^0) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_B^0 + k_{fda}\phi_d\mu_B^0 + k_{foa}\mu_{BRO}^0) + \\
& B_0(k_{fsb}\phi_s\mu_B^0 + k_{fdb}\phi_d\mu_B^0 + k_{fob}\mu_{BRO}^0))V - F\lambda_{BP}^0 \quad (2.297)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{BP}^1 V)}{dt} &= F_0\lambda_{BP}^1 + (R(k_{ts}\phi_s\mu_B^1 + k_{td}\phi_d\mu_B^1 + k_{to}\mu_{BRO}^1) + B_R(k_{ts}\phi_s \\
& \mu_R^1 + k_{td}\phi_d\mu_R^1 + k_{to}\mu_{RO}^1) + k_{tss}\phi_s^2(\mu_B^1\mu_R^0 + \mu_B^0\mu_R^1) + k_{tsd}\phi_s \\
& \phi_d(\mu_B^1\mu_R^0 + \mu_B^0\mu_R^1) + k_{idd}\phi_d^2(\mu_B^1\mu_R^0 + \mu_B^0\mu_R^1) + k_{tsd}\phi_s\phi_d( \\
& \mu_B^1\mu_R^0 + \mu_B^0\mu_R^1) + k_{tso}\phi_s(\mu_{BRO}^1\mu_R^0 + \mu_{BRO}^0\mu_R^1) + k_{ido}\phi_d( \\
& \mu_{BRO}^1\mu_R^0 + \mu_{BRO}^0\mu_R^1) + k_{tso}\phi_s(\mu_{RO}^1\mu_B^0 + \mu_{RO}^0\mu_B^1) + k_{ido}\phi_d( \\
& \mu_{RO}^1\mu_B^0 + \mu_{RO}^0\mu_B^1) + f_s M_T(k_{fss}\phi_s\mu_B^1 + k_{fds}\phi_d\mu_B^1 + k_{fos}\mu_{BRO}^1) + \\
& f_d M_T(k_{fsd}\phi_s\mu_B^1 + k_{fdd}\phi_d\mu_B^1 + k_{fod}\mu_{BRO}^1) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_B^1 + \\
& k_{fda}\phi_d\mu_B^1 + k_{foa}\mu_{BRO}^1) + B_0(k_{fsb}\phi_s\mu_B^1 + k_{fdb}\phi_d\mu_B^1 + k_{fob} \\
& \mu_{BRO}^1))V - F\lambda_{BP}^1 \quad (2.298)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{BP}^2 V)}{dt} &= F_0\lambda_{BP}^2 + (R(k_{ts}\phi_s\mu_B^2 + k_{td}\phi_d\mu_B^2 + k_{to}\mu_{BRO}^2) + B_R(k_{ts}\phi_s \\
& \mu_R^2 + k_{td}\phi_d\mu_R^2 + k_{to}\mu_{RO}^2) + k_{tss}\phi_s^2(\mu_B^2\mu_R^0 + 2\mu_B^1\mu_R^1 + \mu_B^0\mu_R^2) \\
& + k_{tsd}\phi_s\phi_d(\mu_B^2\mu_R^0 + 2\mu_B^1\mu_R^1 + \mu_B^0\mu_R^2) + k_{idd}\phi_d^2(\mu_B^2\mu_R^0 + 2\mu_B^1\mu_R^1 + \\
& \mu_B^0\mu_R^2) + k_{tsd}\phi_s\phi_d(\mu_B^2\mu_R^0 + 2\mu_B^1\mu_R^1 + \mu_B^0\mu_R^2) + k_{tso}\phi_s(\mu_{BRO}^2\mu_R^0 + \\
& 2\mu_{BRO}^1\mu_R^1 + \mu_{BRO}^0\mu_R^2) + k_{ido}\phi_d(\mu_{BRO}^2\mu_R^0 + 2\mu_{BRO}^1\mu_R^1 + \mu_{BRO}^0\mu_R^2) \\
& + k_{tso}\phi_s(\mu_{RO}^2\mu_B^0 + 2\mu_{RO}^1\mu_B^1 + \mu_{RO}^0\mu_B^2) + k_{ido}\phi_d(\mu_{RO}^2\mu_B^0 + \\
& 2\mu_{RO}^1\mu_B^1 + \mu_{RO}^0\mu_B^2) + f_s M_T(k_{fss}\phi_s\mu_B^2 + k_{fds}\phi_d\mu_B^2 + k_{fos}\mu_{BRO}^2) + \\
& f_d M_T(k_{fsd}\phi_s\mu_B^2 + k_{fdd}\phi_d\mu_B^2 + k_{fod}\mu_{BRO}^2) + A_H(k_{fsa}\phi_s\mu_B^2 + \\
& k_{fda}\phi_d\mu_B^2 + k_{foa}\mu_{BRO}^2) + B_0(k_{fsb}\phi_s\mu_B^2 + k_{fdb}\phi_d\mu_B^2 + k_{fob} \\
& \mu_{BRO}^2))V - F\lambda_{BP}^2 \quad (2.299)
\end{aligned}$$

•  $B_{PB}^j$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{PB}^0 V)}{dt} &= F_0\lambda_{PB}^0 + (B(k_{ts}\phi_s\mu_B^0 + k_{td}\phi_d\mu_B^0 + k_{to}\mu_{BRO}^0) + \frac{k_{tss}}{2} \\
& \phi_s^2\mu_B^0\mu_B^0 + k_{tsd}\phi_s\phi_d\mu_B^0\mu_B^0 + \frac{k_{idd}}{2}\mu_B^0\mu_B^0 + k_{tso}\phi_s\mu_{BRO}^0\mu_B^0 + \\
& k_{ido}\phi_d\mu_{BRO}^0\mu_B^0)V - F\lambda_{PB}^0 \quad (2.300)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{B_{PB}}^1 V)}{dt} &= F_0 \lambda_{B_{PB}}^1 + (B(k_{ts} \phi_s \mu_B^1 + k_{td} \phi_d \mu_B^1 + k_{to} \mu_{B_{RO}}^1) + \frac{k_{tss}}{2} \\
&\quad \phi_s^2 (\mu_B^1 \mu_B^0 + \mu_B^0 \mu_B^1) + k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_B^1 \mu_B^0 + \mu_B^0 \mu_B^1) + \frac{k_{tdd}}{2} ( \\
&\quad \mu_B^1 \mu_B^0 + \mu_B^0 \mu_B^1) + k_{tso} \phi_s (\mu_{B_{RO}}^1 \mu_B^0 + \mu_{B_{RO}}^0 \mu_B^1) + k_{tdo} \phi_d ( \\
&\quad \mu_{B_{RO}}^1 \mu_B^0 + \mu_{B_{RO}}^0 \mu_B^1) V - F \lambda_{B_{PB}}^1 \quad (2.301)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{B_{PB}}^2 V)}{dt} &= F_0 \lambda_{B_{PB}}^2 + (B(k_{ts} \phi_s \mu_B^2 + k_{td} \phi_d \mu_B^2 + k_{to} \mu_{B_{RO}}^2) + \frac{k_{tss}}{2} \\
&\quad \phi_s^2 (\mu_B^2 \mu_B^0 + 2\mu_B^1 \mu_B^1 + \mu_B^0 \mu_B^2) + k_{tsd} \phi_s \phi_d (\mu_B^2 \mu_B^0 + 2\mu_B^1 \mu_B^1 + \\
&\quad \mu_B^0 \mu_B^2) + \frac{k_{tdd}}{2} (\mu_B^2 \mu_B^0 + 2\mu_B^1 \mu_B^1 + \mu_B^0 \mu_B^2) + k_{tso} \phi_s (\mu_{B_{RO}}^2 \mu_B^0 + \\
&\quad 2\mu_{B_{RO}}^1 \mu_B^1 + \mu_{B_{RO}}^0 \mu_B^2) + k_{tdo} \phi_d (\mu_{B_{RO}}^2 \mu_B^0 + 2\mu_{B_{RO}}^1 \mu_B^1 + \mu_{B_{RO}}^0 \mu_B^2) V \\
&\quad - F \lambda_{B_{PB}}^2 \quad (2.302)
\end{aligned}$$

•  $B_{EB}$

$$\frac{d(B_{EB} V)}{dt} = F_0 B_{EB} + k_t B_{EB}^2 V - F B_{EB} \quad (2.303)$$

• X

$$\begin{aligned}
\frac{d(XV)}{dt} &= F_0 X + (R(k_{i2} B_0 + k_{fs} f_s M_T + k_{fd} f_d M_T + k_{fa} A_H + k_{fb} B_0)) V \\
&\quad - F X \quad (2.304)
\end{aligned}$$

• Y

$$\begin{aligned}
\frac{d(YV)}{dt} &= F_0 Y + (R(k_{i2} B_0 + k_{fs} f_s M_T + k_{fd} f_d M_T + k_{fa} A_H + k_{fb} B_0)) V \\
&\quad - F Y \quad (2.305)
\end{aligned}$$

## 2.8 Definición de los pesos moleculares promedio

Existe una relación entre los momentos de la distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares promedio en número, promedio en peso y algunos otros.

- Peso molecular promedio en número ( $M_n$ )

$$M_n = \frac{\lambda^1}{\lambda^0} \quad (2.306)$$

- Peso molecular promedio en peso ( $M_w$ )

$$M_w = \frac{\lambda^2}{\lambda^1} \quad (2.307)$$

- Peso molecular promedio  $z$  ( $M_z$ )

$$M_z = \frac{\lambda^3}{\lambda^2} \quad (2.308)$$

- Peso molecular promedio  $z + 1$  ( $M_{z+1}$ )

$$M_{z+1} = \frac{\lambda^4}{\lambda^3} \quad (2.309)$$

Estas relaciones fueron utilizadas en las ecuaciones del modelo matemático para calcular la distribución de pesos moleculares promedio.

## 2.9 Solución numerica del modelo

El modelo matemático que se describió previamente contiene un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que representan los balances de materia para cada una de las especies existentes durante la reacción de dos monómeros con un hule como polibutadieno. Estas especies fueron clasificadas en:

- Activas
- Temporalmente inactivas
- Inactivas

En un reactor en estado estacionario, el término de acumulación es igual a cero, entoces el lado izquierdo de cada ecuación es igual a cero. Las ecuaciones que corresponden a las especies activas, durmientes e inactivas son resueltas simultáneamente ( excepto cadenas de polímero "muerto"). A continuación se calculan los pesos moleculares promedio descritos con anterioridad, usando los correspondientes momentos de las cadenas de homopolímero "muerto".

La información requerida por el modelo consiste en flujos de entrada, para las distintas especies, tiempos de residencia en los reactores, temperaturas y tipo de iniciador.

## 2.10 Simulación del proceso de HIPS

El modelo matemático descrito en la sección 2.7 fue implementado por Flores y colaboradores<sup>5</sup> al proceso de polimerización de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) con la finalidad de obtener un simulador de dicho proceso. Este simulador debe en teoría, ser capaz de predecir entre otras cosas el peso molecular  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  y  $M_{z+1}$  del HIPS, así como los distintos momentos de la Distribución de Pesos Moleculares y con estos poder predecir el grado de entrecruzamiento e injercción y el porcentaje de gel.

A continuación se presentan distintos momentos de la Distribución de Pesos Moleculares los cuales, son entre otros, resultados que se obtienen del simulador. Estas simulaciones se llevaron a cabo con el fin de conocer el caracter predictivo del simulador en relación con el grado de injercción, entrecruzamiento y porcentaje de gel a distintas condiciones del proceso.

Cabe recordar que en el proceso de polimerización de Poliestireno de Alto Impacto mencionado en la sección 2.2 el reactor 2 esta dividido en compartimentos de tal manera que el patrón de mezclado simule un reactor tubular con flujo pistón aproximado por una serie de reactores de tipo RTCA, por lo que dicho reactor está representado en el simulador por los reactores: 2, 3, 4, 5 y 6.

## 2.10.1 Condiciones utilizadas en las simulaciones

Los datos de entrada al simulador son: flujos (monómeros, polímero, iniciador etc.), temperatura y tiempos de residencia para cada uno de los tres reactores, además en el modelo matemático considera que las constantes cinéticas siguen la ley de Arrhenius por lo que deberán suministrarse los valores del factor preexponencial (A) y la energía de activación (Ea). Estos valores fueron tomados inicialmente de la literatura<sup>15</sup> pero fueron reajustados en base a datos experimentales, por lo se consideran confidenciales.\* Por otra parte el modelo está suponiendo como una primera aproximación que las diferentes constantes cinéticas de propagación son iguales por lo que en el simulador solo se declara un valor para el factor preexponencial y la energía de activación.

Se realizaron dos tipos de simulación; en el primer caso sólo se varió el tiempo de residencia y en el segundo caso se hicieron simulaciones a tres temperaturas distintas. Se decidió mover estas dos variables debido a que son las que más influyen en la injercción y el entrecruzamiento del proceso de polimerización. En los dos tipos de simulación no hay presencia de un segundo monómero y el iniciador es bifuncional.

### 2.10.1.1 Primer tipo de simulación (variación del tiempo de residencia)

En el primer caso las condiciones de las simulaciones son las siguientes: No existe en el sistema agente de transferencia y un segundo monómero. El tiempo de residencia para el segundo y tercer reactor son 0.24 (h) y 0.09 (h), respectivamente. Tanto los valores de tiempo de residencia y temperatura (dato confidencial) de los reactores 2 y 3 así como los parámetros cinéticos se mantuvieron constantes durante las simulaciones en las que se varió el tiempo de residencia del reactor 1.

El tiempo de residencia del primer reactor se varió en un rango de 0.6h a 2.4h mientras que su temperatura de 126 (°C) se mantuvo constante en todas las simulaciones realizadas.

### 2.10.1.2 Tratamiento de Datos

Con los datos obtenidos anteriormente se calculó el % gel, el número de injertos (Sg), y el número de puntos de entrecruzamiento (Sx) por mol de polibutadieno. Además se calculó la suma de injertos y entrecruzamiento (Sgx). Se realizaron 2 tipos diferentes de cálculos: en el **primero**, estas cantidades se calcularon para los siete diferentes reactores considerados a un sólo tiempo de residencia (TR=1.4) del Reactor 1, es decir, los datos se tomaron de la **Simulación 5**, y en el **segundo**, estas cantidades se calcularon para los distintos tiempos de residencia del Reactor 1 utilizados en las simulaciones.

El porcentaje en gel se calculó tomando en cuenta la siguiente definición, obtenida del balance de masa del proceso:

---

\* Tanto los datos experimentales usados para el ajuste como los parámetros ajustados fueron generados en el Centro de Investigación Corporativo u otras plantas de Girsra y son de carácter confidencial por lo que no se reportan en este trabajo.

$$\% \text{ GEL} = \frac{(\lambda_{Bp}^1 + \lambda_{BpB}^1 + \lambda_{BZ}^1) \cdot PM_{ESTIRENO} + \text{CONC. DE PB} \cdot PM_{BUTADIENO}}{\text{Masa total}} \cdot 100 \quad (2.310)$$

Masa total

donde,

$$\text{Masa total} = (\lambda_{Bp}^1 + \lambda_{BpB}^1 + \lambda_{BZ}^1) \cdot PM_{ESTIRENO} + \text{CONC. DE PB} \cdot PM_{BUTADIENO} + (\lambda_p^1 \cdot PM_{ESTIRENO}) + \text{MONÓMERO DE ESTIRENO SIN REACCIONAR} \cdot PM_{ESTIRENO}$$

Esta definición del % de gel está basada en el hecho de que en el sistema de polimerización de Poliestireno de Alto Impacto existen 2 fases, una dispersa y otra continua. La fase dispersa se considera formada por dominios, los cuales contienen, poliestireno, polibutadieno lineal y polibutadieno injertado y entrecruzado, estos dominios son considerados en este caso "gel". Por otra parte la fase continua consta de monómero de estireno y poliestireno lineal. Entonces, de la ecuación de % Gel vemos que se está calculando qué tanto gel se ha formado con respecto a la masa total del sistema. Sin embargo, esto no es una definición exacta de gel, ya que se incluye el contenido de poliestireno y polibutadieno en los dominios. No obstante, es de uso común en la industria.

El grado de injercción, entrecruzamiento y la suma de ambos se definen de la siguiente manera<sup>19</sup>:

$$Sg = \lambda_{Bp}^0 + \lambda_{BZ}^0 / \text{MOMENTO o PB} \quad (2.311)$$

$$Sx = \lambda_{BpB}^0 + BB / (\text{MOMENTO o PB} / 2) \quad (2.312)$$

$$\text{Momento}_0 \text{ PB} = \text{Conc. PB} \cdot PM_{BUTADIENO} / Mn \text{ PB}$$

donde,

Momento cero BZ =  $\lambda_{BZ}^0$  (Polímero injertado con un grupo peróxido)

Momento uno BZ =  $\lambda_{BZ}^1$  (Polímero injertado con un grupo peróxido)

Momento cero polímero injertado =  $\lambda_{Bp}^0$

Momento cero polímero entrecruzado con cadena de estireno =  $BU_0B = \lambda_{BpB}^0$

Butadieno entrecruzado = BB

Momento uno polímero injertado =  $\lambda_{Bp}^1$

Momento uno polímero entrecruzado =  $\lambda_{BpB}^1$

Momento uno de poliestireno =  $\lambda_p^1$

Momento<sub>0</sub> PB = Momento cero del polibutadieno

Mn PB = Peso molecular promedio en número de polibutadieno.

Los valores de  $PM_{ESTIRENO}$ ,  $PM_{BUTADIENO}$  y Mn PB utilizados son los siguientes:

$PM_{ESTIRENO} = 104 \text{ g/mol}$

$PM_{BUTADIENO} = 54 \text{ g/mol}$

Mn PB = 142500 (valor para el Polibutadieno de uso industrial)

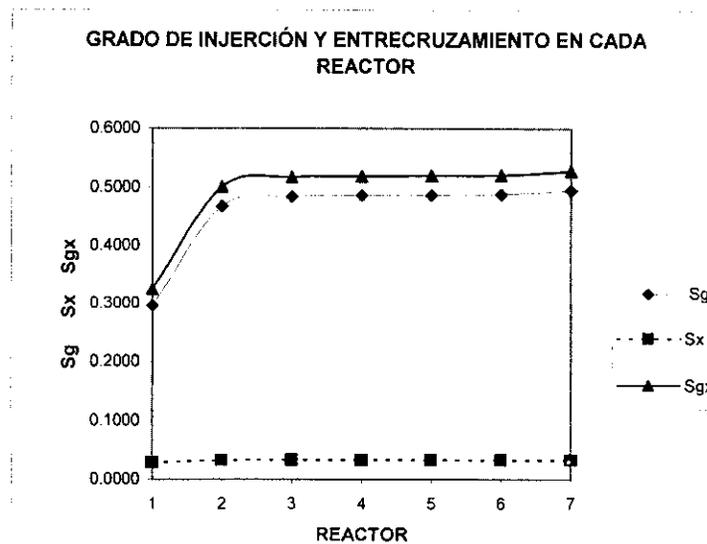
**Primer cálculo** (variación del entrecruzamiento, injercción y % gel a lo largo de los siete reactores)

Se efectuaron las operaciones para el primer caso, en el cual el tiempo de residencia es 1.4 h, y se quiere conocer los grados de injercción, entrecruzamiento, la suma de ambos y el % gel para cada reactor. Estas operaciones dan los siguientes resultados:

TR = 1.4 h

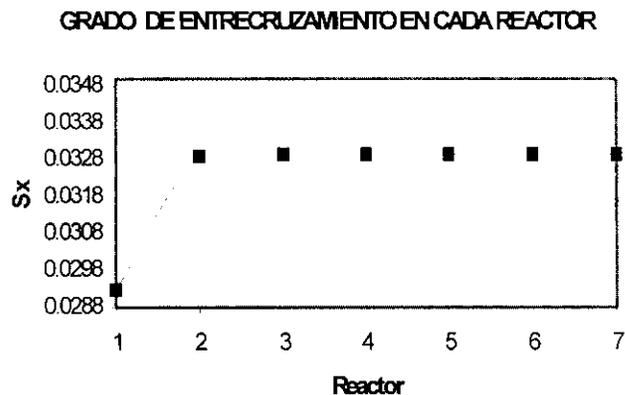
| No. DE REACTOR | % GEL   | Sg     | Sx     | Sgx    |
|----------------|---------|--------|--------|--------|
| 1              | 10.2202 | 0.2958 | 0.0293 | 0.3250 |
| 2              | 10.7514 | 0.4676 | 0.0329 | 0.5005 |
| 3              | 10.8144 | 0.4843 | 0.0329 | 0.5173 |
| 4              | 10.8099 | 0.4863 | 0.0329 | 0.5193 |
| 5              | 10.8132 | 0.4873 | 0.0329 | 0.5203 |
| 6              | 10.8163 | 0.4883 | 0.0329 | 0.5212 |
| 7              | 10.8315 | 0.4954 | 0.0329 | 0.5284 |

Estos resultados están representados en las gráficas 2.1, 2.2 y 2.3 que se muestran a continuación.

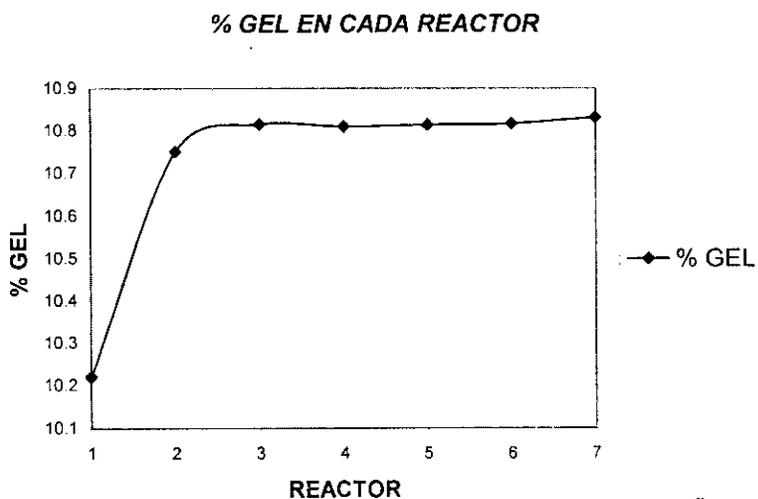


Gráfica 2.1. En esta gráfica se muestran la variación de los valores de los número de injercción, entrecruzamiento y la suma de entrecruzamiento e injercción, con respecto a cada uno de los reactores.

Como la tendencia de entrecruzamiento no se aprecia bien en la gráfica anterior, se amplió la curva de  $S_x$  en la gráfica.



Gráfica 2.2. Variación del grado de entrecruzamiento en cada reactor.



Gráfica 2.3. Variación del % de gel en cada reactor.

De estos primeros cálculos se puede observar de las gráficas 2.1, 2.2 y 2.3, que los grados de entrecruzamiento e inyección, así como el % de gel sólo cambian significativamente entre el reactor uno y dos, permaneciendo casi constantes en el resto de los reactores. Esto sugiere que el modelo matemático con los parámetros cinéticos utilizados no permite predecir adecuadamente una mayor cantidad de entrecruzamiento e inyección a lo largo de todo el proceso de polimerización, es decir, a través de los siete

reactores, por lo que es probable que se deban contemplar fenómenos adicionales.

**Segundo cálculo** (variación del entrecruzamiento, injercción y % gel a diferentes tiempos de residencia del Reactor 1)

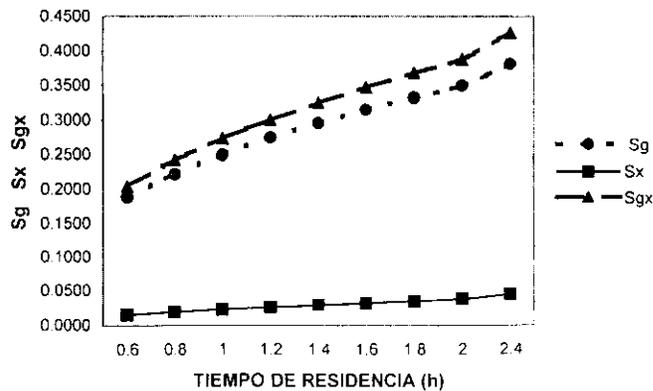
Posteriormente con los datos obtenidos de los diferentes tiempos de residencia del Reactor 1 se calcularon % gel,  $S_g$ ,  $S_x$ ,  $S_{gx}$  en el **Reactor 1**, esto se hizo con la finalidad de observar si el modelo puede reproducir como influye el tiempo de residencia en la cantidad de entrecruzamiento, injercción y el % de gel que se obtiene.

Los cálculos obtenidos son los siguientes:

| Tiempo de residencia Reactor 1 (hr) | % GEL   | $S_g$  | $S_x$  | $S_{gx}$ |
|-------------------------------------|---------|--------|--------|----------|
| 0.6                                 | 8.4375  | 0.1881 | 0.0162 | 0.2043   |
| 0.8                                 | 8.8967  | 0.2220 | 0.0199 | 0.2419   |
| 1                                   | 9.3398  | 0.2502 | 0.0232 | 0.2734   |
| 1.2                                 | 9.7778  | 0.2744 | 0.0263 | 0.3007   |
| 1.4                                 | 10.2202 | 0.2958 | 0.0293 | 0.3250   |
| 1.6                                 | 10.6247 | 0.3152 | 0.0322 | 0.3474   |
| 1.8                                 | 11.1414 | 0.3331 | 0.0353 | 0.3684   |
| 2                                   | 11.6349 | 0.3499 | 0.0384 | 0.3883   |
| 2.4                                 | 12.7195 | 0.3813 | 0.0453 | 0.4265   |

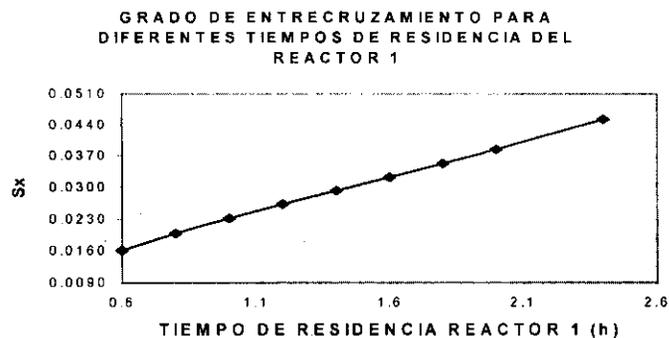
Cuyas gráficas son las siguientes:

**CANTIDAD DE INJERCCIÓN Y ENTRECruzAMIENTO A DIFERENTES TIEMPOS DE RESIDENCIA**



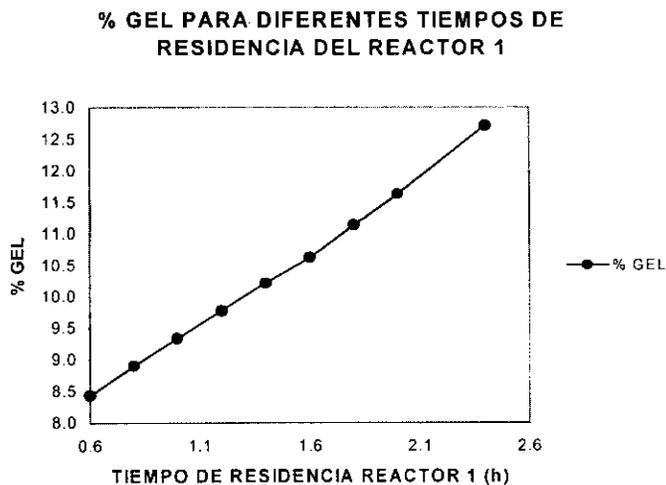
Gráfica 2.4. En esta gráfica se muestran la variación de los valores de los número de injercción, entrecruzamiento y la suma de entrecruzamiento e injercción con respecto al cambio en el tiempo residencia del Reactor 1

Ampliando la gráfica para el grado de entrecruzamiento tenemos:



Gráfica 2.5. Variación del grado de entrecruzamiento para diferentes tiempos de residencia del Reactor 1.

Finalmente tenemos la gráfica de % de gel



Gráfica 2.6. % gel para distintos tiempos de residencia en el reactor 1

En las gráficas 2.4, 2.5 y 2.6 se observa que tanto la cantidad de injercción, entrecruzamiento y % gel crecen con el incremento del tiempo de residencia en el Reactor 1. Sin embargo, se esperaba un incremento en las pendientes de las gráficas bastante mayor al que se obtuvo. Por otra parte, si observamos los resultados obtenidos

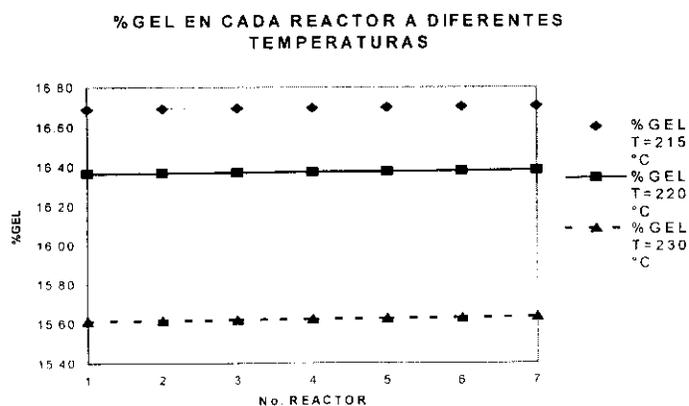
para cada uno de los siete reactores considerados, vemos que la tendencia es la misma que en el reactor 1, es decir, si realizáramos cálculos para conocer la cantidad de injercción, entrecruzamiento y % de gel observaríamos que estas cantidades aumentan con el tiempo de residencia, de la misma manera que lo hace el reactor 1, si además gráficaremos estos resultados para cada reactor obtendríamos el mismo tipo de curvas del reactor 1.

### 2.10.2.1 Segundo tipo de simulaciones (simulaciones isotérmicas)

Por otro lado, se llevaron a cabo simulaciones en las cuales se declaró en todos los reactores la misma temperatura. Se realizaron 3 simulaciones; una a 215 °C , otra a 220°C y la última a 230 °C manteniendo el tiempo de residencia para el reactor 1 en 1.4 h para todas las simulaciones; esto se realizó con la finalidad de ver el efecto de la temperatura en la cantidad de injercción, entrecruzamiento y % de gel. Las constantes cinéticas siguen siendo las mismas que en la simulación previa así como también los tiempos de residencia para los reactores 2 y 3. Se calculó % gel, Sx, Sg para cada reactor a una temperatura dada. Los resultados de las simulaciones y cálculos son los siguientes:

Haciendo cálculos para el % en gel a las distintas temperaturas:

| No. DE REACTOR | %GEL T=215°C | %GEL T=220°C | %GEL T=230°C |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 1              | 16.69054     | 16.3650      | 15.6107      |
| 2              | 16.69360     | 16.3682      | 15.6147      |
| 3              | 16.69612     | 16.3711      | 15.6185      |
| 4              | 16.69871     | 16.3741      | 15.6223      |
| 5              | 16.70137     | 16.3771      | 15.6261      |
| 6              | 16.70412     | 16.3802      | 15.6299      |
| 7              | 16.70860     | 16.3851      | 15.6360      |

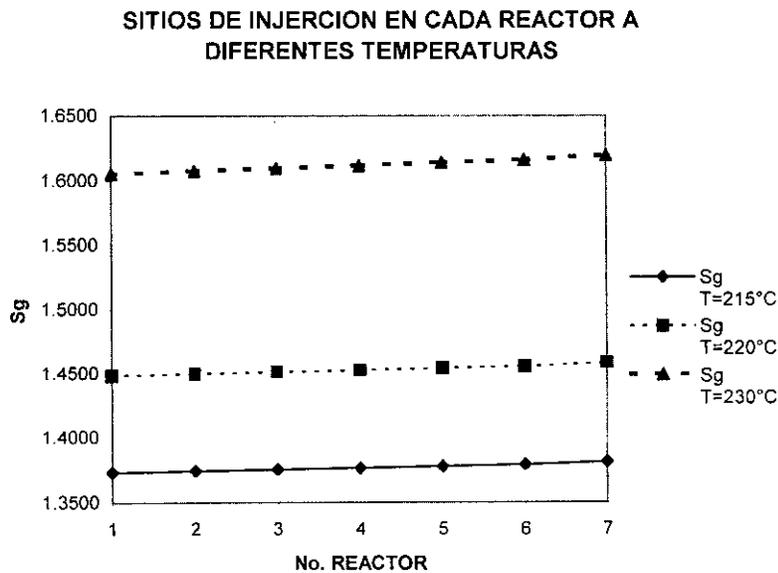


Gráfica 2.7. Variación del % gel en cada reactor a una sola temperatura en todos los reactores.

Calculando la cantidad de injertos en cada reactor a una misma temperatura, para todos los reactores, y haciendo estos cálculos a tres distintas temperaturas obtenemos:

| No. DE REACTOR | Sg T=215°C | Sg T=220°C | Sg T=230°C |
|----------------|------------|------------|------------|
| 1              | 1.3732     | 1.4485     | 1.6054     |
| 2              | 1.3745     | 1.4500     | 1.6075     |
| 3              | 1.3755     | 1.4513     | 1.6096     |
| 4              | 1.3766     | 1.4527     | 1.6117     |
| 5              | 1.3778     | 1.4542     | 1.6139     |
| 6              | 1.3791     | 1.4557     | 1.6161     |
| 7              | 1.3812     | 1.4582     | 1.6197     |

Cuya gráfica es:

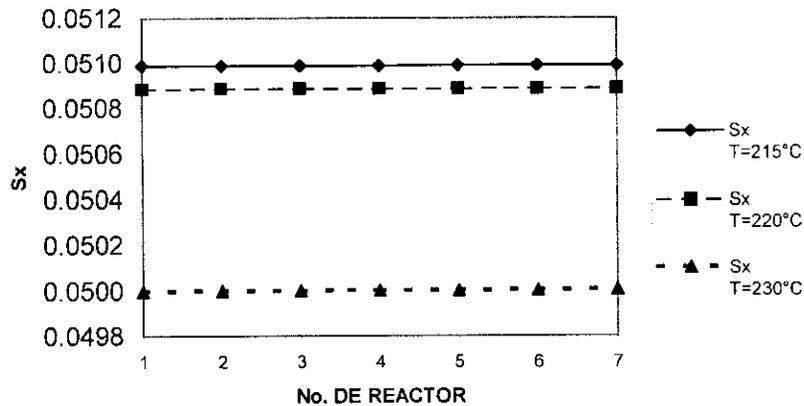


Gráfica 2.8. Variación de cantidad de injertos en cada reactor a tres distintas temperaturas.

En forma análoga, al calcular la cantidad de entrecruzamiento, en cada reactor a una misma temperatura, para todos los reactores, y haciendo los cálculos a tres temperaturas distintas obtenemos:

| No. DE REACTOR | Sx T=215°C | Sx T=220°C | Sx T=230°C |
|----------------|------------|------------|------------|
| 1              | 0.0510     | 0.0509     | 0.0500     |
| 2              | 0.0510     | 0.0509     | 0.0500     |
| 3              | 0.0510     | 0.0509     | 0.0500     |
| 4              | 0.0510     | 0.0509     | 0.0500     |
| 5              | 0.0510     | 0.0509     | 0.0500     |
| 6              | 0.0510     | 0.0509     | 0.0500     |
| 7              | 0.0510     | 0.0509     | 0.0500     |

**# DE SITIOS DE ENTRECruzAMIENTO EN CADA REACTOR A DIFERENTES TEMPERATURAS**



Gráfica 2.9. Variación del entrecruzamiento en cada reactor a tres distintas temperaturas

En las gráficas 2.7, 2.8 y 2.9 podemos apreciar que el % de gel, la cantidad de sitios de entrecruzamiento y de injercción no cambia conforme avanza el proceso de polimerización; es decir, conforme se cambia de un reactor a otro. Además se observa en las gráficas 2.7 y 2.9 que a mayor temperatura el % de gel y la cantidad de sitios de entrecruzamiento son menores, lo cual, es contrario a lo que intuitivamente se esperaba. Consideramos que las posibles causas de este resultado anómalo pueden ser:

- 1) Las constantes cinéticas declaradas en el simulador son de tipo Arrhenius y los valores de la energía de activación y del factor preexponencial pueden no ser los correctos y probablemente sean menores a los que deben ser usados.
- 2) Al aumentar la temperatura en el sistema de polimerización se puede tener una mayor cantidad de cadenas de polímero lo que hace que aumente la viscosidad del sistema. Este aumento en viscosidad hace que las reacciones de terminación por combinación

entre moléculas injertadas se dificulten o sean más lentas, por lo que la cantidad de entrecruzamiento disminuye. Sin embargo, este efecto de aumento en viscosidad a mayor temperatura no afecta a la cantidad de injercciones puesto que con una mayor temperatura se favorece que el polibutadieno se active térmicamente y que sus dobles enlaces sean atacados por radicales poliméricos dando como resultado moléculas injertadas.

Concluyendo, para interpretar los resultados mostrados en forma gráfica se deberá, sin duda alguna, hacer un análisis de los efectos de la temperatura y viscosidad en el sistema para hacer una interpretación correcta de las mismas. Además es muy probable que se requiera ajustar las constantes cinéticas de Arrhenius.

Por otra parte las cantidades de injercción y entrecruzamiento tampoco muestran un cambio apreciable conforme se avanza en los reactores. Ello puede deberse a que el modelo de entrecruzamiento usado por Flores y colaboradores<sup>5</sup> sólo considera la unión entre dos cadenas lineales, como se muestra en la figura 2.6.

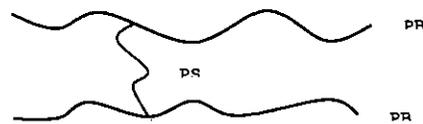


Figura 2.6: Polibutadieno entrecruzado

Así mismo, el modelo asume implícitamente que dos cadenas de polibutadieno (PB) sólo son unidas por un puente de poliestireno (PS). Esta configuración no permite modelar el crecimiento geométrico del peso promedio molecular en peso ( $M_w$ ) hasta obtener un gel, ni la creciente densidad de entrecruzamiento que caracteriza este tipo de polimerización. Estos aspectos deberán considerarse en modificaciones futuras al modelo, para hacerlo más realista.

## Capítulo 3

### Método de Fraccionación Numérica

### 3.1 Introducción

Los resultados obtenidos en el capítulo anterior nos muestran que el modelo matemático empleado en el sistema de polimerización de Poliestireno de Alto Impacto no permite calcular el grado de entrecruzamiento e injercción que se obtiene en dicho sistema. Como se recordará, la injercción y el entrecruzamiento no cambian sensiblemente a lo largo de los siete reactores considerados, por lo que es necesario usar otro modelo que permita dar seguimiento a dichas cantidades. Existe una técnica llamada Fraccionación numérica que fue usada por Teymour y Campbell<sup>1</sup> para un problema de gelación. Dicha técnica consiste en dividir a la población de polímero en fracciones que serán similares en estructura. La técnica permite calcular propiedades, tales como grado de entrecruzamiento,<sup>1</sup> injercción<sup>11</sup> y en principio cualquier otra propiedad de las fracciones, así como construir la curva completa de Distribución de Pesos Moleculares. Hay que mencionar que dicha teoría sigue siendo un modelo cinético pero no se limita al cálculo de los momentos de la población global, sino que separa el sistema global en poblaciones secundarias (fracciones) y calcula sus momentos individuales.

### 3.2 Descripción del método de Fraccionación numérica<sup>1</sup>

Se consideran a las moléculas de gel como redes poliméricas de tamaño infinito, a causa de la gran diferencia en escala de tamaño que las separa de las moléculas del polímero en el sol. Esta diferencia en escalas hace que una descripción fractal sea más adecuada para analizar el gel, como es reconocido por la teoría de la percolación. La teoría considera la naturaleza fractal\* del gel, así como el proceso que lleva a su formación.

En este método la población de polímero se divide en fracciones lineales y ramificadas. La porción ramificada se subdivide en generaciones. Estas generaciones serán generalmente compuestas por moléculas de polímero que sean similares en escala (o grado de ramificación) por virtud del proceso a través del cual fueron formadas. Así, al moverse de una generación a otra, el tamaño molecular promedio crecerá geométricamente, hasta alcanzar una generación de moléculas de tamaño infinito que es el límite real que presenta la gelación.<sup>1</sup>

Ahora bien, examinemos lo que ocurre en el sistema de polimerización mientras va hacia la gelación (Ver figura 3.1). En las primeras etapas, predominan los polímeros lineales y entonces, si existen reacciones de ramificación, se forman algunos polímeros

<sup>1</sup>La palabra fractal proviene del latín fractus y significa fragmentado, fue usada por Mandelbrot para describir objetos, que debido a su geometría tan irregular no encajaban dentro del tradicional marco geométrico. La definición propuesta por Mandelbrot no es general y aunque se han propuesto otras definiciones ninguna de ellas ha sido aceptada<sup>20</sup>. Sin embargo un fractal generalmente es definido en base a sus características, entre las cuales se encuentran:

- 1) Tienen autosemejanza
- 2) La dimensión fractal es un número fraccionario
- 3) Tienen dimensión finita en un área finita

ramificados. Nos referimos a éstos como primera generación. El polímero en esta generación seguirá adicionando ramificaciones de polímero lineal y aún será considerado de esta misma generación. La transferencia a la segunda generación solo ocurrirá si dos miembros de la primera generación se juntan y forman una sola molécula de polímero. Esta molécula resultante adicionará más polímero lineal de la primera generación antes de que finalmente reaccione con otro miembro de la segunda generación (o mayor) y así se transfiera a una generación de mayor grado. Como resultado de este proceso de crecimiento, seguirán apareciendo generaciones de orden mayor, pero siempre en pequeñas cantidades. Después de transiciones sucesivas, el tamaño de polímero crece geométricamente hasta que repentinamente aparece el gel y ocurra la transición sol/gel. Poco tiempo después, las nuevas moléculas de gel comienzan a reaccionar con la fracción sol del polímero consumiéndose las más altas generaciones primero, ya que la rapidez de entrecruzamiento depende del tamaño molecular. Como resultado, estas altas generaciones pueden ser vistas como especies de existencia temporal, ya que ellas solo aparecen poco tiempo antes de que se alcance el punto de gelación y entonces son consumidas inmediatamente después. Esta característica de las altas generaciones es lo que nos permite aproximar el gel y poblaciones sol sin pérdida considerable de información. Esto es suficiente para monitorear un número finito de generaciones, junto con el posible contenido de gel, lo que constituirá un pseudogel<sup>1</sup>. La figura 3.2 ilustra esquemáticamente algunas generaciones que se mencionan en el método.

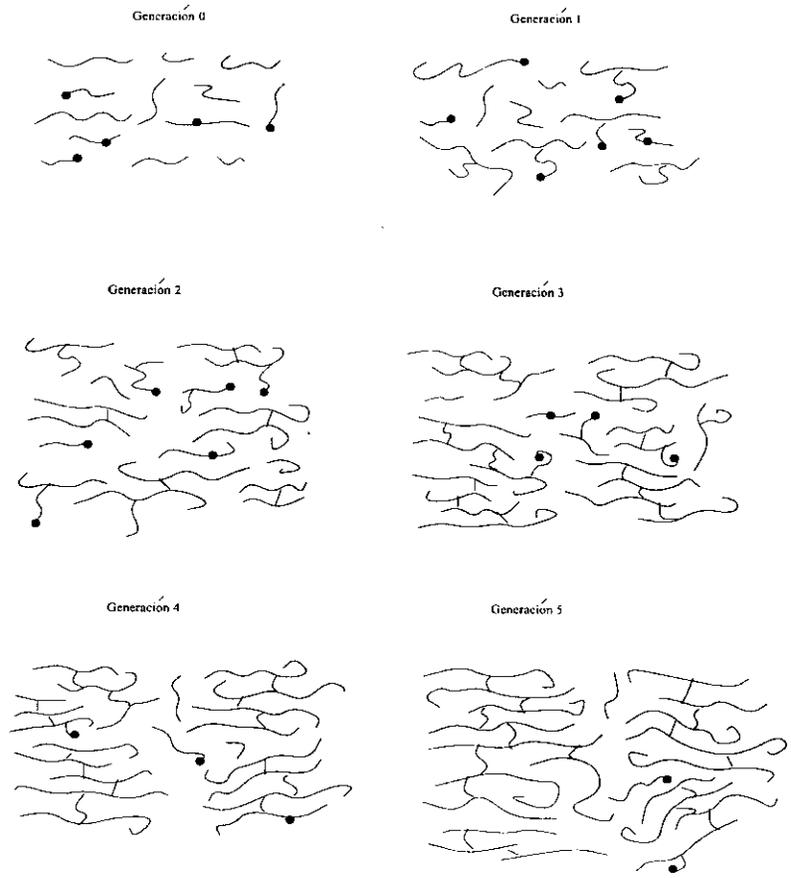
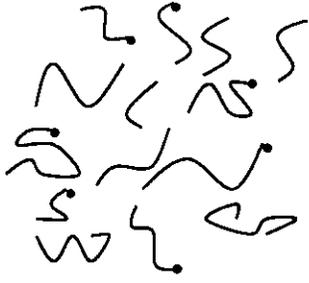


Figura 3.1: Secuencia de reacción en la formación del gel

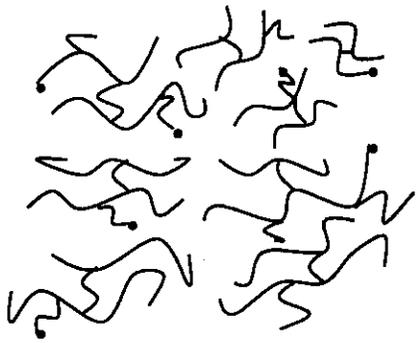
**Generación 0**



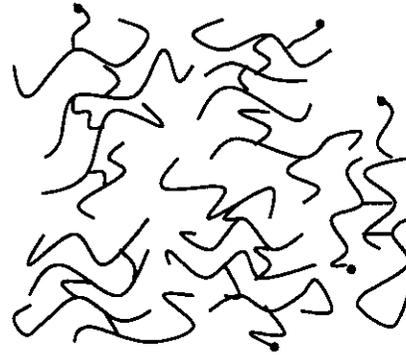
**Generación 1**



**Generación 2**



**Generación 3**



**Generación 4**

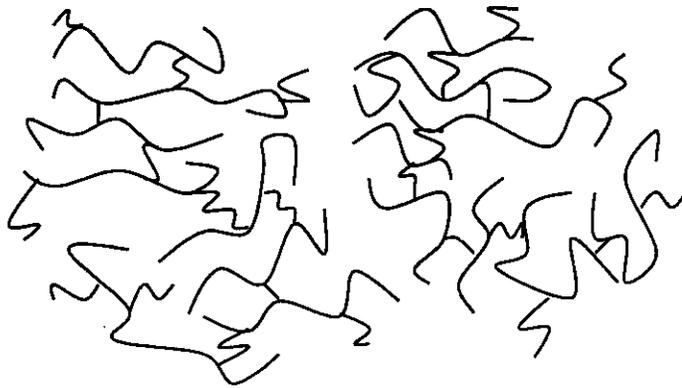
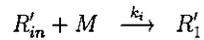


Figura 3.2: Representación de las generaciones en la técnica de Fraccionación Numérica

### 3.2.1 Cinética de polimerización no lineal

A continuación se presenta una cinética sencilla de polimerización. En esta cinética la reacción que origina el entrecruzamiento e injercción es la reacción química de transferencia al polímero y otra reacción de terminación por combinación. (Se debe mencionar que esta cinética no está haciendo referencia a sistema polimérico específico, sino que, se está usando con el único fin de ilustrar el método de Fraccionación Numérica<sup>1</sup>).

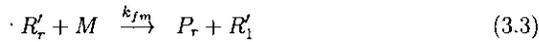
#### 1) Iniciación



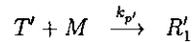
#### 2) Propagación



#### 3) Transferencia de la cadena al monómero



#### 4) Transferencia de cadena a una molécula pequeña



#### 5) Transferencia al polímero



#### 6) Terminación por desproporción



#### 7) Terminación por combinación



El método de momentos es usado y aplicado a cada generación en forma individual. La transferencia entre generaciones es sólo posible si existe una reacción de conexión (ejemplo: terminación por combinación, reacción con dobles ligaduras ya sea que sean colgantes, internas o al final de la cadena) entre dos moléculas de la misma generación. Si la reacción ocurre entre dos moléculas de distinta generación, el polímero resultante siempre pasa a formar parte de la generación mas alta. La única excepción de esta regla es para la transferencia entre una generación lineal y la primera generación de polímero ramificado, ya que la combinación de dos radicales lineales resulta en una polimerización lineal. Entonces la transferencia al polímero solo ocurrirá cuando tenga lugar la ramificación, y en este caso un polímero lineal muerto se transforma en una primera generación de radical ramificado.

La siguiente notación se usara para las diferentes especies involucradas:

#### Polímero vivo

$R_{0,r}$  = radical lineal de tamaño  $r$

$R_{i,r}$  = radical ramificado de tamaño  $r$ , y generación  $i$  ( $i=1,\dots,n$ )

$\rho_{i,j}$  =j-ésimo momento vivo de la generación  $i$  ( $i=0$  para lineal)

$Y_j$  =j-ésimo momento vivo global.

#### Polímero muerto

$L_r$  =polímero lineal de tamaño  $r$

$\beta_{i,r}$  = polímero ramificado de tamaño  $r$  y generación  $i$

$G_r$  = polímero pseudogel

$\lambda_j$  = j-ésimo momento del polímero lineal muerto

$\beta_{i,j}$  = j-ésimo momento del polímero ramificado de generación  $i$

$\gamma_j$  = j-ésimo momento muerto del pseudogel

$Q_j$  =j-ésimo momento global muerto.

### 3.2.2 Sistema de ecuaciones

Estos momentos resultan de la aplicación del método de momentos a las ecuaciones de balance sobre la población global de polímero muerto y vivo. Las ecuaciones son las siguientes:

Momento global para polímero vivo

$$Y_0 = \left( \frac{R_i}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

Los momentos globales de polímero muerto son expresados por :

$$\frac{Q_0}{dt} = k_p[M]Y_0 \left( \tau + \frac{\beta}{2} - (1 - \phi)C_p Q_1 \right) \quad (3.9)$$

$$\frac{Q_1}{dt} = k_p[M]Y_0 (1 + \tau\phi + \beta - (1 - \phi)C_p Q_1) \quad (3.10)$$

donde  $R_i$  denota la rapidez del iniciador y  $\tau$ ,  $\beta$ ,  $C_p$  y  $\phi$  están dadas por:

$$\tau = \frac{k_{td}Y_0 + k_{fm}[M] + k_{fs}[S]}{k_p[M]} \quad \beta = \frac{k_{tc}Y_0}{k_p[M]} \quad C_p = \frac{k_{fp}}{k_p[M]}$$

$$\phi = \frac{1}{1 + \tau + \beta + C_p Q_1}$$

Para derivar los momentos de polímero de cada generación de radicales vivos se comienza por formular balances de la población de radicales para cada generación, y entonces se aplica el método de momentos. Los balances de materia que se realizaron a continuación son para un reactor tipo batch.

El balance para la población de radicales lineales es la siguiente:

$$\frac{R_{0,r}}{dt} = k_p[M]R_{0,r-1} - \{k_p[M] + (k_{tc} + k_{td})Y_0 + k_{fm}[M] + k_{fs}[S] + k_{fp}Q_1\}R_{0,r} + \delta\{(k_{fm}[M] + k_{fs}[S])Y_0 + R_i\} \quad (3.11)$$

donde  $\delta = 1$  si  $r = 1$  y  $\delta = 0$  si  $r > 1$ . Simplificando la ecuación anterior

$$\frac{dR_{0,r}}{dt} = k_p[M]\{R_{0,r-1} - (1 + \tau + \beta + C_p Q_1)R_{0,r} + \delta(\tau + \beta)Y_0\} \quad (3.12)$$

Similarmente para un balance en radicales ramificados en la primera generación

$$\frac{dR_{1,r}}{dt} = k_p[M]\{R_{1,r-1} - (1 + \tau + \beta + C_p Q_1)R_{1,r} + C_p Y_0(r L_r + r B_{1,r})\} \quad (3.13)$$

y un balance general para la  $i$ -ésima generación resulta en:

$$\frac{dR_{i,r}}{dt} = k_p[M]\{R_{i,r-1} - (1 + \tau + \beta + C_p Q_1)R_{i,r} + C_p Y_0 r B_{i,r}\} \quad (3.14)$$

Tomando los momentos de las ecuaciones 3.12-3.14 y aplicando la aproximación de estado estacionario para radicales libres obtenemos las siguientes ecuaciones de momentos para:

#### Polímero lineal

- Generación cero

$$\rho_{0,0} = \left(\frac{\tau + \beta}{\tau + \beta + C_p Q_1}\right)Y_0 \quad (3.15)$$

$$\rho_{0,1} = \left(\frac{1 + \tau + \beta + C_p Q_1}{\tau + \beta + C_p Q_1}\right)\rho_{0,0} \quad (3.16)$$

$$\rho_{0,2} = \left(\frac{2 + \tau + \beta + C_p Q_1}{\tau + \beta + C_p Q_1}\right)\rho_{0,1} \quad (3.17)$$

#### Polímero ramificado

- Primera generación

$$\rho_{1,0} = \frac{C_p(\lambda_1 + \beta_{1,1})Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.18)$$

$$\rho_{1,1} = \frac{\rho_{1,0} + C_p(\lambda_2 + \beta_{1,2})Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.19)$$

$$\rho_{1,2} = \frac{\rho_{1,0} + 2\rho_{1,1} + C_p(\lambda_3 + \beta_{1,3})Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.20)$$

- Segunda generación

$$\rho_{2,0} = \frac{C_p\beta_{2,1}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.21)$$

$$\rho_{2,1} = \frac{\rho_{2,0} + C_p\beta_{2,2}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.22)$$

$$\rho_{2,2} = \frac{\rho_{2,0} + 2\rho_{2,1} + C_p\beta_{2,3}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.23)$$

- Tercera generación

$$\rho_{3,0} = \frac{C_p\beta_{3,1}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.24)$$

$$\rho_{3,1} = \frac{\rho_{3,0} + C_p\beta_{3,2}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.25)$$

$$\rho_{3,2} = \frac{\rho_{3,0} + 2\rho_{3,1} + C_p\beta_{3,3}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.26)$$

- Cuarta generación

$$\rho_{4,0} = \frac{C_p\beta_{4,1}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.27)$$

$$\rho_{4,1} = \frac{\rho_{4,0} + C_p\beta_{4,2}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.28)$$

$$\rho_{4,2} = \frac{\rho_{4,0} + 2\rho_{4,1} + C_p\beta_{4,3}Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.29)$$

- Quinta generación

$$\rho_{5,0} = \frac{C_p \beta_{5,1} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.30)$$

$$\rho_{5,1} = \frac{\rho_{5,0} + C_p \beta_{5,2} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.31)$$

$$\rho_{5,2} = \frac{\rho_{5,0} + 2\rho_{5,1} + C_p \beta_{5,3} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.32)$$

- Sexta generación

$$\rho_{6,0} = \frac{C_p \beta_{6,1} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.33)$$

$$\rho_{6,1} = \frac{\rho_{6,0} + C_p \beta_{6,2} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.34)$$

$$\rho_{6,2} = \frac{\rho_{6,0} + 2\rho_{6,1} + C_p \beta_{6,3} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.35)$$

- Séptima generación

$$\rho_{7,0} = \frac{C_p \beta_{7,1} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.36)$$

$$\rho_{7,1} = \frac{\rho_{7,0} + C_p \beta_{7,2} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.37)$$

$$\rho_{7,2} = \frac{\rho_{7,0} + 2\rho_{7,1} + C_p \beta_{7,3} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.38)$$

- Octava generación

$$\rho_{8,0} = \frac{C_p \beta_{8,1} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.39)$$

$$\rho_{8,1} = \frac{\rho_{8,0} + C_p \beta_{8,2} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.40)$$

$$\rho_{8,2} = \frac{\rho_{8,0} + 2\rho_{8,1} + C_p \beta_{8,3} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.41)$$

- Novena generación

$$\rho_{9,0} = \frac{C_p \beta_{9,1} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.42)$$

$$\rho_{9,1} = \frac{\rho_{9,0} + C_p \beta_{9,2} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.43)$$

$$\rho_{9,2} = \frac{\rho_{9,0} + 2\rho_{9,1} + C_p \beta_{9,3} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.44)$$

- Decima generación

$$\rho_{10,0} = \frac{C_p \beta_{10,1} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.45)$$

$$\rho_{10,1} = \frac{\rho_{10,0} + C_p \beta_{10,2} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.46)$$

$$\rho_{10,2} = \frac{\rho_{10,0} + 2\rho_{10,1} + C_p \beta_{10,3} Y_0}{\tau + \beta + C_p Q_1} \quad (3.47)$$

### Conjunto de ecuaciones diferenciales del polímero muerto

Para derivar los momentos del polímero muerto se procede como en el caso anterior, es decir, formulando balances de población para cada generación, y entonces se aplica el método de momentos. El balance para la población de polímero lineal muerto es el siguiente:

### Población del polímero lineal muerto

$$\frac{dL}{dt} = \frac{k_c}{2} \sum_{s < r} R_{0,s} R_{0,r-s} + k_z R_{0,r} - k_{fp} Y_0 r L_r \quad (3.48)$$

donde  $k_z = k_{fm}[M] + k_{fs}[S] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0$  Balances similares para la primera e  $i$ -ésimas generaciones de polímero muerto ramificado.

$$\frac{dB_{1,r}}{dt} = k_c \sum_{s < r} R_{1,s} R_{0,r-s} + k_z R_{1,r} - k_{fp} Y_0 r B_{1,r} \quad (3.49)$$

$$\frac{dB_{i,r}}{dt} = k_c \sum_{s < r} R_{i,s} \left( \sum_{j=0}^{i-1} R_{j,r-s} \right) + \frac{k_c}{2} \sum_{s < r} R_{i-1,s} R_{i-1,r-s} + k_z R_{i,r} - k_{fp} Y_0 r B_{i,r} \quad (3.50)$$

Finalmente tenemos un balance para población del pseudogel. Este es considerado como el conjunto de todas las generaciones mayores a la  $n$ -ésima generación.

$$\begin{aligned} \frac{dG_r}{dt} = & k_z R_{n+1,r} - k_{fp} Y_0 r G_r + k_{tc} \sum_{s < r} R_{n+1,s} \left( \sum_{j=0}^n R_{j,r-s} \right) + \\ & \frac{k_{tc}}{2} \sum_{s < r} (R_{n,s} R_{n,r-s} + R_{n+1,s} R_{n+1,r-s}) \end{aligned} \quad (3.51)$$

Aplicando el método de momentos a los balances anteriores se obtienen las siguientes ecuaciones para cada generación de polímero muerto:

#### Momentos del polímero muerto lineal

- Generación cero

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_z \phi \rho_{0,0} + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{0,0}^2 - k_{fp} Y_0 \lambda_1 \quad (3.52)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_z (\rho_{0,1} - (1 - \phi) \rho_{0,0}) + k_{tc} \rho_{0,0} \rho_{0,1} - k_{fp} Y_0 \lambda_2 \quad (3.53)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_z (\rho_{0,2} - (1 - \phi) \rho_{0,0}) + k_{tc} (\rho_{0,1}^2 + \rho_{0,0} \rho_{0,2}) - k_{fp} Y_0 \lambda_3 \quad (3.54)$$

#### Momentos del polímero muerto ramificado

- Primera generación

$$\frac{d\beta_{1,0}}{dt} = k_z \rho_{1,0} + k_{tc} \rho_{1,0} \rho_{0,0} - k_{fp} Y_0 \beta_{1,1} \quad (3.55)$$

$$\frac{d\beta_{1,1}}{dt} = k_z \rho_{1,1} + k_{tc} (\rho_{1,0} \rho_{0,1} + \rho_{1,1} \rho_{0,0}) - k_{fp} Y_0 \beta_{1,2} \quad (3.56)$$

$$\frac{d\beta_{1,2}}{dt} = k_z \rho_{1,2} + k_{tc} (\rho_{1,2} \rho_{0,0} + 2\rho_{1,1} \rho_{0,1} + \rho_{1,0} \rho_{0,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{1,3} \quad (3.57)$$

- Segunda generación

$$\frac{d\beta_{2,0}}{dt} = k_z \rho_{2,0} + k_{tc} \rho_{2,0} \left( \sum_{j < i} \rho_{j,0} \right) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{1,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{2,1} \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{2,1}}{dt} = & k_z \rho_{2,1} + k_{tc} [\rho_{2,0} (\sum_{j<i} \rho_{j,1}) + \rho_{2,1} (\sum_{j<i} \rho_{j,0})] + k_{tc} \rho_{1,0} \rho_{1,1} \\ & - k_{fp} Y_0 \beta_{2,2} \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{2,2}}{dt} = & k_z \rho_{2,2} + k_{tc} [\rho_{2,2} (\sum_{j<i} \rho_{j,0}) + 2\rho_{2,1} (\sum_{j<i} \rho_{j,1}) + \rho_{2,0} (\sum_{j<i} \rho_{j,1})] + \\ & k_{tc} (\rho_{1,1}^2 + \rho_{1,0} \rho_{1,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{2,3} \end{aligned} \quad (3.60)$$

• Tercera generación

$$\frac{d\beta_{3,0}}{dt} = k_z \rho_{3,0} + k_{tc} \rho_{3,0} (\sum_{j<i} \rho_{j,0}) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{2,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{3,1} \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{3,1}}{dt} = & k_z \rho_{3,1} + k_{tc} [\rho_{3,0} (\sum_{j<i} \rho_{j,1}) + \rho_{3,1} (\sum_{j<i} \rho_{j,0})] + k_{tc} \rho_{2,0} \rho_{2,1} \\ & - k_{fp} Y_0 \beta_{3,2} \end{aligned} \quad (3.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{3,2}}{dt} = & k_z \rho_{3,2} + k_{tc} [\rho_{3,2} (\sum_{j<i} \rho_{j,0}) + 2\rho_{3,1} (\sum_{j<i} \rho_{j,1}) + \rho_{3,0} (\sum_{j<i} \rho_{j,1})] + \\ & k_{tc} (\rho_{2,1}^2 + \rho_{2,0} \rho_{2,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{3,3} \end{aligned} \quad (3.63)$$

• Cuarta generación

$$\frac{d\beta_{4,0}}{dt} = k_z \rho_{4,0} + k_{tc} \rho_{4,0} (\sum_{j<i} \rho_{j,0}) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{3,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{4,1} \quad (3.64)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{4,1}}{dt} = & k_z \rho_{4,1} + k_{tc} [\rho_{4,0} (\sum_{j<i} \rho_{j,1}) + \rho_{4,1} (\sum_{j<i} \rho_{j,0})] + k_{tc} \rho_{3,0} \rho_{3,1} \\ & - k_{fp} Y_0 \beta_{4,2} \end{aligned} \quad (3.65)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{4,2}}{dt} = & k_z \rho_{4,2} + k_{tc} [\rho_{4,2} (\sum_{j<i} \rho_{j,0}) + 2\rho_{4,1} (\sum_{j<i} \rho_{j,1}) + \rho_{4,0} (\sum_{j<i} \rho_{j,1})] + \\ & k_{tc} (\rho_{3,1}^2 + \rho_{3,0} \rho_{3,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{4,3} \end{aligned} \quad (3.66)$$

- Quinta generación

$$\frac{d\beta_{5,0}}{dt} = k_z \rho_{5,0} + k_{tc} \rho_{5,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{4,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{5,1} \quad (3.67)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{5,1}}{dt} &= k_z \rho_{5,1} + k_{tc} [\rho_{5,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{5,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right)] + k_{tc} \rho_{4,0} \rho_{4,1} \\ &\quad - k_{fp} Y_0 \beta_{5,2} \end{aligned} \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{5,2}}{dt} &= k_z \rho_{5,2} + k_{tc} [\rho_{5,2} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + 2\rho_{5,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{5,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right)] + \\ &\quad k_{tc} (\rho_{4,1}^2 + \rho_{4,0} \rho_{4,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{5,3} \end{aligned} \quad (3.69)$$

- Sexta generación

$$\frac{d\beta_{6,0}}{dt} = k_z \rho_{6,0} + k_{tc} \rho_{6,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{5,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{6,1} \quad (3.70)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{6,1}}{dt} &= k_z \rho_{6,1} + k_{tc} [\rho_{6,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{6,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right)] + k_{tc} \rho_{5,0} \rho_{5,1} \\ &\quad - k_{fp} Y_0 \beta_{6,2} \end{aligned} \quad (3.71)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{6,2}}{dt} &= k_z \rho_{6,2} + k_{tc} [\rho_{6,2} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + 2\rho_{6,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{6,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right)] + \\ &\quad k_{tc} (\rho_{5,1}^2 + \rho_{5,0} \rho_{5,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{6,3} \end{aligned} \quad (3.72)$$

- Séptima generación

$$\frac{d\beta_{7,0}}{dt} = k_z \rho_{7,0} + k_{tc} \rho_{7,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{6,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{7,1} \quad (3.73)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{7,1}}{dt} &= k_z \rho_{7,1} + k_{tc} [\rho_{7,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{7,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right)] + k_{tc} \rho_{6,0} \rho_{6,1} \\ &\quad - k_{fp} Y_0 \beta_{7,2} \end{aligned} \quad (3.74)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{7,2}}{dt} &= k_z \rho_{7,2} + k_{tc} [\rho_{7,2} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + 2\rho_{7,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{7,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right)] + \\ &\quad k_{tc} (\rho_{6,1}^2 + \rho_{6,0} \rho_{6,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{7,3} \end{aligned} \quad (3.75)$$

- Octava generación

$$\frac{d\beta_{8,0}}{dt} = k_z \rho_{8,0} + k_{tc} \rho_{8,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{7,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{8,1} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{8,1}}{dt} &= k_z \rho_{8,1} + k_{tc} \left[ \rho_{8,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{8,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) \right] + k_{tc} \rho_{7,0} \rho_{7,1} \\ &\quad - k_{fp} Y_0 \beta_{8,2} \end{aligned} \quad (3.77)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{8,2}}{dt} &= k_z \rho_{8,2} + k_{tc} \left[ \rho_{8,2} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + 2\rho_{8,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{8,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) \right] + \\ &\quad k_{tc} (\rho_{7,1}^2 + \rho_{7,0} \rho_{7,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{8,3} \end{aligned} \quad (3.78)$$

- Novena generación

$$\frac{d\beta_{9,0}}{dt} = k_z \rho_{9,0} + k_{tc} \rho_{9,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{8,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{9,1} \quad (3.79)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{9,1}}{dt} &= k_z \rho_{9,1} + k_{tc} \left[ \rho_{9,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{9,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) \right] + k_{tc} \rho_{8,0} \rho_{8,1} \\ &\quad - k_{fp} Y_0 \beta_{9,2} \end{aligned} \quad (3.80)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{9,2}}{dt} &= k_z \rho_{9,2} + k_{tc} \left[ \rho_{9,2} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + 2\rho_{9,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{9,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) \right] + \\ &\quad k_{tc} (\rho_{8,1}^2 + \rho_{8,0} \rho_{8,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{9,3} \end{aligned} \quad (3.81)$$

- Decima generación

$$\frac{d\beta_{10,0}}{dt} = k_z \rho_{10,0} + k_{tc} \rho_{10,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + \frac{k_{tc}}{2} \rho_{9,0}^2 - k_{fp} Y_0 \beta_{10,1} \quad (3.82)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{10,1}}{dt} &= k_z \rho_{10,1} + k_{tc} \left[ \rho_{10,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{10,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) \right] + k_{tc} \rho_{9,0} \rho_{9,1} \\ &\quad - k_{fp} Y_0 \beta_{10,2} \end{aligned} \quad (3.83)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{10,2}}{dt} &= k_z \rho_{10,2} + k_{tc} \left[ \rho_{10,2} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,0} \right) + 2\rho_{10,1} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) + \rho_{10,0} \left( \sum_{j<i} \rho_{j,1} \right) \right] + \\ &\quad k_{tc} (\rho_{9,1}^2 + \rho_{9,0} \rho_{9,2}) - k_{fp} Y_0 \beta_{10,3} \end{aligned} \quad (3.84)$$

Es posible derivar las ecuaciones para las generaciones cero y uno del pseudogel, pero no es conveniente hacerlo ya que implica problemas numéricos. Es más sencillo si se suman los momentos individuales de cada generación y este resultado se resta al momento global, es decir,  $Gr = \sum \beta_{i,r} - Q_r$  donde,  $Q_r$  es el momento r global y  $\beta_{i,r}$  es el momento r del polímero muerto para la generación i. Esto sólo proporciona un calculo aproximado sin embargo, es muy usado pues proporciona una medida de la fracción del gel antes de alcanzar el punto de gelación <sup>1</sup>. Por otra parte, como podemos darnos cuenta en las ecuaciones 3.54- 3.84 existe un problema de cerradura, es decir, para resolver por ejemplo  $\lambda_1$  se tiene que conocer  $\lambda_2$  y para resolver  $\lambda_2$  se necesita  $\lambda_3$ , y así sucesivamente. Para solucionar este problema usaremos la siguiente aproximación <sup>1</sup>:

$$Q_3 = 2 \frac{Q_2^2}{Q_1} - \frac{Q_2 Q_1}{Q_0} \quad (3.85)$$

Esta ecuación será valida para todos los momentos de orden tres de cada generación. Entonces las ecuaciones que dan solución al problema de cerradura son las siguientes:

$$\lambda_3 = \frac{2\lambda_2^2}{\lambda_1} - \frac{\lambda_2 \lambda_1}{\lambda_0} \quad (3.86)$$

$$\beta_{1,3} = \frac{2\beta_{1,2}^2}{\beta_{1,1}} - \frac{\beta_{1,2}\beta_{1,1}}{\beta_{1,0}} \quad (3.87)$$

$$\beta_{2,3} = \frac{2\beta_{2,2}^2}{\beta_{2,1}} - \frac{\beta_{2,2}\beta_{2,1}}{\beta_{2,0}} \quad (3.88)$$

$$\beta_{3,3} = \frac{2\beta_{3,2}^2}{\beta_{3,1}} - \frac{\beta_{3,2}\beta_{3,1}}{\beta_{3,0}} \quad (3.89)$$

$$\beta_{4,3} = \frac{2\beta_{4,2}^2}{\beta_{4,1}} - \frac{\beta_{4,2}\beta_{4,1}}{\beta_{4,0}} \quad (3.90)$$

$$\beta_{5,3} = \frac{2\beta_{5,2}^2}{\beta_{5,1}} - \frac{\beta_{5,2}\beta_{5,1}}{\beta_{5,0}} \quad (3.91)$$

$$\beta_{6,3} = \frac{2\beta_{6,2}^2}{\beta_{6,1}} - \frac{\beta_{6,2}\beta_{6,1}}{\beta_{6,0}} \quad (3.92)$$

$$\beta_{7,3} = \frac{2\beta_{7,2}^2}{\beta_{7,1}} - \frac{\beta_{7,2}\beta_{7,1}}{\beta_{7,0}} \quad (3.93)$$

$$\beta_{8,3} = \frac{2\beta_{8,2}^2}{\beta_{8,1}} - \frac{\beta_{8,2}\beta_{8,1}}{\beta_{8,0}} \quad (3.94)$$

$$\beta_{9,3} = \frac{2\beta_{9,2}^2}{\beta_{9,1}} - \frac{\beta_{9,2}\beta_{9,1}}{\beta_{9,0}} \quad (3.95)$$

$$\beta_{10,3} = \frac{2\beta_{10,2}^2}{\beta_{10,1}} - \frac{\beta_{10,2}\beta_{10,1}}{\beta_{10,0}} \quad (3.96)$$

Finalmente tenemos las ecuaciones cinéticas para el iniciador, el monómero y el solvente

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (3.97)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_p M Y_0 \quad (3.98)$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_{fs} S Y_0 \quad (3.99)$$

### Distribución de pesos moleculares

Una de las ventajas que ofrece el método de fraccionación numérica es que permite reconstruir completa la Distribución de Pesos Moleculares (DPM) del sol. El método basado en el cálculo de momentos globales no permite esto, ya que no separa el sol del gel y sólo puede resultar una distribución de tipo unimodal. Sin embargo, se espera que el comportamiento de la DPM sea diferente. De hecho, la Distribución de Pesos Moleculares podría ser, multimodal, lo cual se ha corroborado experimentalmente. El hecho de que la DPM sea una curva multimodal se debe a la rápida y sucesiva formación de las generaciones más grandes.

En la reconstrucción de la Distribución de Pesos Moleculares del sol, cada generación de polímero tiene su propia curva de distribución la cual está representada por la distribución de Schultz. Dicha distribución está caracterizada por dos parámetros. Para producir la distribución de pesos moleculares global, se deben sumar todas las distribuciones en forma proporcional al momento uno de cada una de ellas. Así tenemos que la distribución de Schultz se define como<sup>1</sup>:

$$W(x, i) = \frac{y_i (x y_i)^{z_i} e^{-z_i y_i}}{\Gamma(z_i + 1)} \quad (3.100)$$

donde,

$$z_i = \frac{1}{\left(\frac{\bar{x}_{w_i}}{\bar{x}_{n_i}} - 1\right)} \quad (3.101)$$

$$y_i = \frac{z_i + 1}{\bar{x}_{w_i}} \quad (3.102)$$

$\bar{x}_{w_i}$  y  $\bar{x}_{n_i}$  representan el promedio en número y en peso del tamaño de cadena de la  $i$ -ésima generación. La Distribución de Peso Molecular total  $W_t(x)$  se obtiene sumando la contribución de cada generación multiplicada cada una por el cociente de su primer momento entre el primer momento global<sup>1</sup>.

$$W_t(x) = \sum_{i=1}^n W(x, i) \frac{Q_{1i}}{Q_{1t}} \quad (3.103)$$

### 3.3 Implementación del método

El modelo consta de las ecuaciones algebraicas 3.8 y 3.15-3.47 y de las ecuaciones diferenciales 3.9, 3.10 y 3.52-3.84, así como las ecuaciones que dan solución al problema de cerradura (ecuaciones 3.86 - 3.96) y las de rapidez de reacción de Monómero, Iniciador y Solvente (ecuaciones 3.97 - 3.99). Finalmente se tienen la ecuación que permite calcular la Distribución de Pesos Moleculares (ecuación 3.103). Estas ecuaciones se deben resolver en forma simultánea. Para tal propósito se diseñó un programa en lenguaje Fortran, en el cual es utilizado un paquete que resuelve las ecuaciones diferenciales. Las subrutinas probadas para dar solución a las ecuaciones diferenciales fueron Ddassl y Lsode, pues estas dos subrutinas tienen la característica de ser paquetes probados de distribución no restringida.

A continuación se muestra el diagrama de flujo del programa

### Diagrama de Flujo

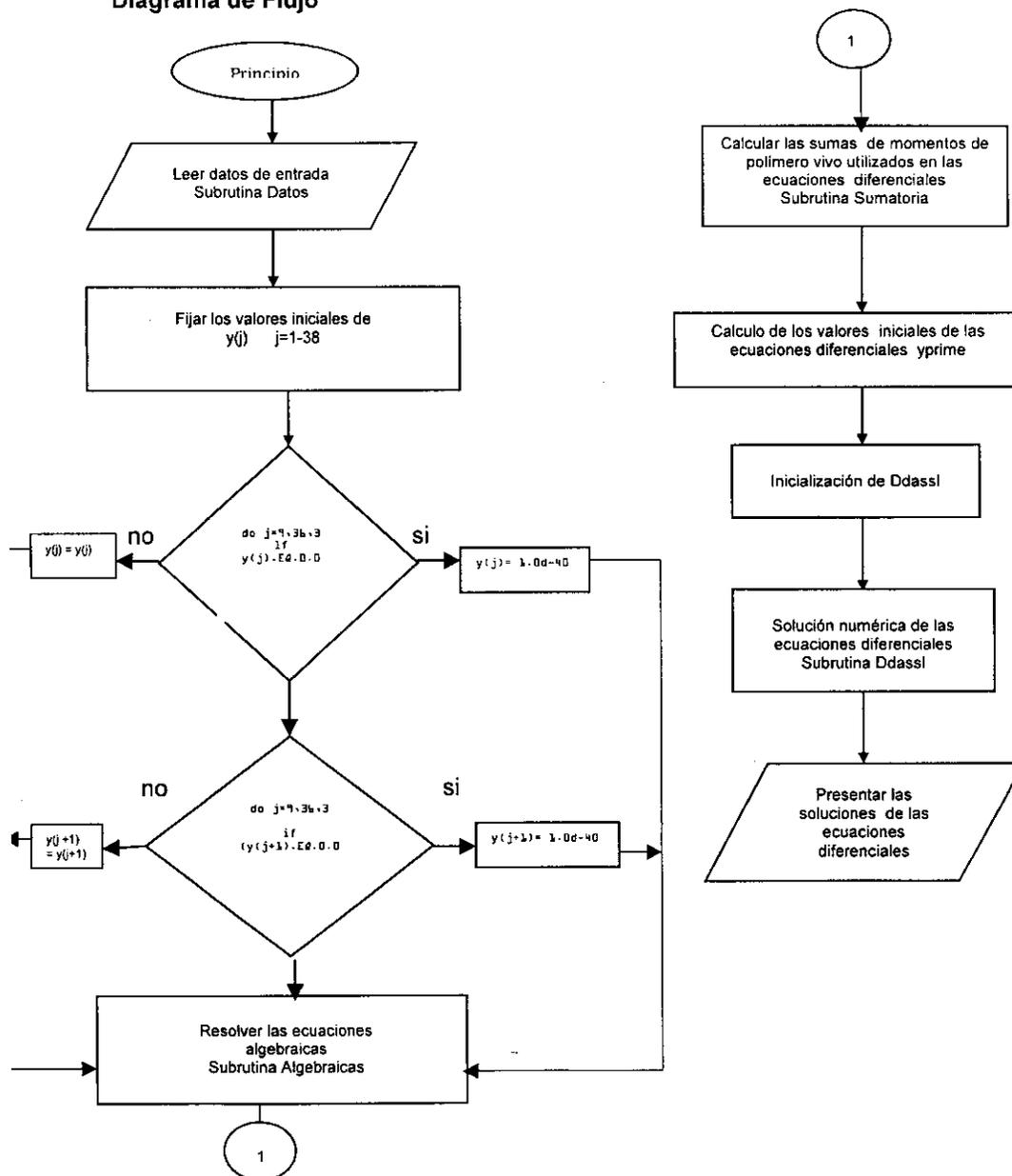


Figura 3.3. Diagrama de flujo del programa en fortran para la solución numérica de la técnica de Fraccionación Numérica.

### 3.3.1 Descripción del programa

El programa pretende resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas que resultaron de la implementación del modelo. Inicialmente el programa principal llama a la subrutina "Datos" en la cual se leen una serie de valores iniciales que se requieren en el cálculo de las ecuaciones. Estos valores se refieren a las constantes cinéticas ( $k_{tc}$ ,  $k_{td}$ ,  $k_d$ ,  $k_p$ ,  $k_{fm}$ ,  $k_{fs}$ ,  $k_{fp}$ ,  $f_d$ ), parámetros iniciales del modelo ( $\beta$  y  $\tau$ ), concentraciones iniciales ( $M_0$ ,  $S_0$ ,  $I_0$ ) y por último datos de inicialización de Ddassl ( $T$ ,  $del$ ,  $atol$ ,  $rtol$ ,  $info11$ ,  $tfix$ ,  $tfinal$ ). Después de leer los datos el programa fija los valores iniciales de las soluciones ( $y(j)$   $j=1-38$ ) al tiempo  $T=0$ . Posteriormente el programa llama a la subrutina Diferenciales en la cual a su vez se tienen llamados a otras 2 subrutinas; la primera de ellas es la subrutina Algebraicas en donde se llevan a cabo las siguientes operaciones: Cálculo de las ecuaciones algebraicas que están compuestas por el conjunto de momentos 0,1 y 2 polímero vivo de las generaciones  $i=1-10$ ; estos momentos del polímero vivo tienen la nomenclatura  $rij$ . En esta subrutina también se calculan las ecuaciones que dan solución al problema de cerradura, los valores de  $\beta$ ,  $\tau$ ,  $c_p$ ,  $\phi$ ,  $y_0$  y  $k_z$ , ya que también son ecuaciones algebraicas. El segundo llamado es para la subrutina Sumatorias, en la cual se tienen operaciones de adición de distintos momentos de los polímeros vivos calculados en la subrutina Algebraicas, que serán utilizados en el cálculo de las ecuaciones diferenciales. Después de estos dos llamados en la subrutina diferenciales se tiene el cálculo de las derivadas iniciales ( $yprime(j)$   $j=1-38$ ) para el tiempo  $T=0$ ; este cálculo es opcional puesto que si se conocen los valores de estas derivadas sólo hay que proporcionarlos, pero si no se conocen se deben calcular por la subrutina Ddassl. Enseguida de este cálculo se tiene la inicialización de Ddassl. Una vez inicializado Ddassl se llama a esta subrutina la cual calcula numéricamente el valor de las ecuaciones diferenciales (ecuaciones 3.9,3.10 y 3.52-3.84). Ddassl contiene otra llamada, Res, la cual calcula la diferencia del valor de las soluciones calculado por Ddassl menos el valor calculado en  $yprime$ . Finalmente en esta subrutina se le pide al programa que muestre los resultados de los diferentes momentos del polímero muerto a diferentes tiempos.

## 3.4 Problemas de implementación

Una vez que el programa había sido estructurado y capturado, se prosiguió a su ejecución. Sin embargo, en dicha ejecución se han encontrado una serie de problemas que son el resultado de diversos errores.

### Errores de Programación

Algunos de los primeros errores que se cometieron se presentaron al escribir en el programa el conjunto de ecuaciones algebraicas y diferenciales pertenecientes al modelo, estos fueron: el cambio de signo en algunas ecuaciones y omitir por error la variación de  $\tau$  y  $\beta$ . Estos errores son cometidos comúnmente cuando se están manejando una gran cantidad de ecuaciones, como lo es el presente caso.

Después de corregir los errores anteriores se ejecutó nuevamente el programa; no obstante, se presentó un segundo problema, el cual se debió a que las llamadas a las subrutinas no se estaban haciendo en el orden correcto. Además, en la llamada a la subrutina Ddassl se habían omitido algunas de las variables que están en el paréntesis de la subrutina.

Se prosiguió a corregir este error pero enseguida se presentó un nuevo problema. Al ejecutar el programa se muestra un mensaje de error en la ventana de resultados, el cual dice "la matriz del jacobiano calculado por Ddssal es una matriz singular al tiempo  $T=0$ , por lo que no es posible continuar calculando las soluciones de las ecuaciones diferenciales". El error se debió a que se tenía un orden incorrecto en la declaración de las ecuaciones diferenciales ( $y_{\text{prima}}(j)$ ) y en las soluciones de las ecuaciones ( $y(j)$ ), es decir, en las ecuaciones que permiten calcular los momentos del polímero muerto se calculaba primero el momento 2 después el momento 1 y al último el cero. Como se recordará, se tiene un problema de cerradura, en el cual, los momentos dependen siempre de un momento de orden mayor al que se está calculando por lo cual se pensó que el orden correcto al declarar las ecuaciones debía ser en orden descendente pues el momento dos del polímero muerto depende del tres (calculado previamente en las ecuaciones algebraicas), el momento uno depende la solución del momento dos y el momento cero de la solución del momento uno.

El programa actual todavía presenta un problema, el cual parece ser de carácter numérico. En este problema, al ejecutar el programa, se observó que el obtener una serie de resultados o no obtenerlos así como la cantidad de cálculos realizados por el programa dependen de los valores que se les asignen a las siguientes parámetros: Tamaño de paso, (info(8)) las tolerancias absolutas y relativas (info(2)) y valores relacionados con la variable independiente (tiempo) como es el tiempo de inicio (Tout) y el incremento en la variable del tiempo (del) (tamaño de integración).

Variando estos parámetros se mejoró la cantidad de cálculos realizados por el programa que son las soluciones instantáneas del sistema de ecuaciones diferenciales, pero no se lograron reproducir los resultados de Teymour y Campbell. Los mejores resultados obtenidos fueron con los valores de tolerancia de:  $atol=1*10^{-2}$  y  $rtol=1*10^{-2}$ , tamaño de paso igual a:  $rwork(3)=1*10^{-15}$  valores relacionados con la variable de tiempo:  $del=10$  y  $Tout=1$

Los resultados obtenidos nos hacen creer que el problema puede ser de tipo numérico. Esto puede tener su origen, en el hecho de que al inicio de la solución del sistema de ecuaciones diferenciales (el modelo matemático), existen variables que cambian desde un valor muy pequeño (alrededor de  $10^{-8}$ ) hasta variables que tienen un valor de orden mucho mayor (alrededor de  $10^3$ ), es decir, se tiene un sistema de ecuaciones diferenciales muy rígido. Además, algunas variables incrementan su valor muy rápido en un tiempo muy corto y luego cambian muy lentamente. Debido a este cambio tan diferente en las variables del sistema se especula que no se logra tener un arranque adecuado y, por lo tanto, que los valores de las variables en los primeros pasos de integración hacen detener por operaciones ilegales la ejecución del programa muy rápido, en otras palabras el programa "truená" antes de que se obtengan los resultados esperados completos.

## Capítulo 4

## Conclusiones

## Conclusiones

Los polímeros entrecruzados y/o ramificados son de gran importancia comercial debido a que sus propiedades mecánicas y reológicas pueden ser mejores que las de los polímeros lineales para ciertas aplicaciones especiales. Esto se debe a que el grado de entrecruzamiento y ramificación influyen de manera directa en tales propiedades; por ejemplo al entrecruzar o ramificar un polímero, este aumenta su peso molecular y su densidad y, por lo tanto, como se vio en el capítulo 1, la resistencia al impacto y la resistencia química aumentan. Sin embargo, también es cierto que un entrecruzamiento excesivo puede traer como consecuencia problemas de procesamiento del material así como también el problema muy común para algunas aplicaciones, de gelación. Por lo mencionado anteriormente se ve que es de gran importancia conocer y controlar el grado de entrecruzamiento y ramificación de un polímero. El cálculo de la distribución de pesos moleculares de un polímero también permite predecir las propiedades mecánicas del mismo, siendo éste último el más usado para dicho fin.

Una manera de determinar la distribución de pesos moleculares es medirla experimentalmente; sin embargo, este proceso puede resultar costoso, tanto económicamente como en cuestión de tiempo, además de que a veces resulta bastante complicado para polímeros no lineales. Una segunda opción para poder predecir la distribución de pesos moleculares, y así predecir sus propiedades mecánicas, es a través del desarrollo de un modelo matemático del proceso de polimerización. En este caso existen diversas teorías en las que es posible basar el modelo matemático; éstas son:

- Teorías clásicas
- Teoría cinética
- Teoría de percolación

Las teorías clásicas y la de percolación elaboran modelos estadísticos que suelen ser muy complejos, además de que pueden resultar difíciles de adaptar al modelamiento de diferentes tipos de reactores. Por otro lado, estos métodos estadísticos pueden resultar poco familiares a profesionales del área de ingeniería, al menos a nivel licenciatura.

En la teoría cinética los modelos están conformados por una serie de ecuaciones diferenciales que representan los balances de materia de las especies involucradas en la reacción de polimerización. Este método cinético tiene la gran ventaja de ser relativamente fácil de adaptar a los diferentes tipos de reactores, además de que la elaboración de balances de materia son familiares para el ingeniero químico.

En esta tesis se estudiaron dos modelos cinéticos; el primero de ellos, desarrollado por Flores y colaboradores<sup>5</sup> para el proceso de polimerización de poliestireno de alto impacto, se estudió en el capítulo 2. Este modelo es muy completo ya que contempla reacciones de copolimerización, entrecruzamiento y ramificación (injerción), además de permitir calcular los pesos moleculares  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  y  $M_{z+1}$ . No obstante, no permite predecir la distribución completa de pesos moleculares ni tampoco predice detalladamente el grado de entrecruzamiento e injerción y el porcentaje de gel, de dicho material.

La incompleta predicción del grado de injercción y entrecruzamiento así como el porcentaje de gel puede deberse a dos razones:

1) Los parámetros de las constantes cinéticas involucradas en las reacciones de entrecruzamiento e injercción no son adecuados y habrá que revisar el ajuste realizado a las mismas.

2) El modelo para el cálculo del grado de injercción y entrecruzamiento usado en el capítulo 2, no logra captar todas las reacciones involucradas en el sistema real.

Dado que al momento de concluir el capítulo 2 no se sospechaba que las constantes cinéticas pudieran ser inadecuadas, se decidió continuar el análisis siguiendo el segundo caso.

Con esta finalidad se estudió un segundo modelo cinético que utiliza el método desarrollado por Teymour y Campbell<sup>1</sup>, llamado "fraccionación numérica". El método de Fraccionación Numérica permite dar seguimiento a la cantidad de polímero injertado y entrecruzado en el sistema a través de los cálculos asociados a cada generación, además de permitir la construcción completa de la Distribución de Pesos Moleculares.

En el capítulo tres se trató de desarrollar la técnica de fraccionación numérica aplicada a un caso simple de polimerización, en el cual la única reacción que da lugar a un polímero injertado es la reacción de transferencia al polímero, y el entrecruzamiento del polímero se da por las reacciones de terminación por combinación entre radicales injertados. Aunque la cinética de polimerización con la que se desarrolló el problema es mucho más simple que la propuesta en el capítulo dos, se tuvieron problemas para lograr reproducir los resultados numéricos de las generaciones que componen al modelo matemático y que permiten conocer el grado de injercción y entrecruzamiento en el sistema, así como construir la distribución completa de pesos moleculares. Los problemas se debieron a que el sistema de ecuaciones es rígido y por lo tanto es muy sensible a ciertos parámetros, tales como la tolerancia, el tamaño de paso, y a los valores de arranque del sistema. Los propios autores del método reportaron al asesor de esta tesis haber tenido problemas similares a los reportados en este trabajo. Se recomienda depurar el programa en Fortran haciendo uso de instrucciones más eficientes para cálculos iterativos, usando arreglos matriciales y probando otras subrutinas para la integración del sistema de ecuaciones diferenciales, así como analizar detenidamente los valores de inicialización de variables.

Sin embargo, a pesar de que no se lograron reproducir los resultados de Teymour y Campbell, sí se logró identificar cuáles podrían ser las deficiencias que pueden provocar la inadecuada predicción del modelo del poliestireno de alto impacto.

Como primera observación tenemos que en el modelo de HIPS la cantidad de entrecruzamiento e injercción está dada por la relación de momentos uno de las especies que son injertadas a la concentración total de cadenas de polibutadieno, es decir, la relación entre las unidades de butadieno injertadas y el total de unidades de butadieno presentes en las cadenas. Esto implícitamente está suponiendo que las ramificaciones se colocan uniformemente entre las cadenas de polibutadieno presentes en el sistema. Esta suposición no es válida debido a que las reacciones que ocurren en un sistema de polimerización son de naturaleza aleatoria, por lo que algunas tienen diferentes grados de injercciones. En cambio, en el método de fraccionación numérica cada generación

tiene asociada una curva de distribución, de manera que toma en cuenta el carácter aleatorio de las reacciones de polimerización, tanto para las reacciones de polímero lineal como de polímero entrecruzado y ramificado, con lo cual se logra una adecuada predicción de la estructura del polímero.

Otra observación es que en las ecuaciones del HIPS sólo se calcula una clase de entrecruzamiento (ecuación 2.169), en la cual dos cadenas de polibutadieno son entrecruzadas por cadenas de poliestireno (figura 2.6). No obstante, este tipo de especies entrecruzadas pueden seguir reaccionando entre ellas y formar otra especie con mayor grado de entrecruzamiento. Entonces, si comparamos esta ecuación con las del método de fraccionación numérica, podemos decir que es equivalente a calcular sólo una de las generaciones de entrecruzamiento, sin dar seguimiento a las demás generaciones de grado de entrecruzamiento mayor, que son las que llevarán al sistema hacia la formación de un gel.

Por lo tanto, el método de fraccionación numérica permite dar seguimiento, a través del cálculo de generaciones, a la cantidad de polímero injertado y entrecruzado. Además, con este método se puede calcular la distribución completa de pesos moleculares. Debido a estas razones se propone este método como alternativa para predecir de manera adecuada las propiedades del sistema de polimerización de poliestireno de alto impacto.

## Apéndice I

Tabla de resultados obtenidos de las simulaciones en el cual se varió el tiempo de residencia del primer reactor.

### SIMULACION 1

TR=0.6 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 1 | REACTOR 2 | REACTOR 3 | REACTOR 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.048E-11 | 2.077E-11 | 2.090E-11 | 2.09E-11  |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.147E-05 | 8.790E-07 | 3.619E-08 | 1.11E-09  |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.543E-02 | 1.009E-03 | 4.075E-05 | 1.25E-06  |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 6.957E-05 | 1.935E-04 | 2.055E-04 | 2.07E-04  |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 3.487E-06 | 4.780E-06 | 4.801E-06 | 4.80E-06  |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 9.878E-02 | 1.831E-01 | 1.913E-01 | 1.92E-01  |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 4.967E-03 | 6.135E-03 | 6.155E-03 | 6.16E-03  |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 4.911E-01 | 1.850E+00 | 2.545E+00 | 3.080E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 7.209E+00 | 5.765E+00 | 5.066E+00 | 4.530E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 5 | REACTOR 6 | REACTOR 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 2.090E-11 | 2.090E-11 | 2.091E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 2.795E-11 | 5.810E-13 | 9.499E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 3.123E-08 | 6.452E-10 | 1.023E-12 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.071E-04 | 2.076E-04 | 2.108E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 4.801E-06 | 4.801E-06 | 4.802E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 1.924E-01 | 1.926E-01 | 1.939E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 6.155E-03 | 6.155E-03 | 6.155E-03 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.533E+00 | 3.923E+00 | 4.939E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 4.077E+00 | 3.686E+00 | 2.668E+00 |

### Simulación 2

TR= 0.8 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 1 | REACTOR 2 | REACTOR 3 | REACTOR 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.114E-11 | 1.957E-11 | 1.967E-11 | 1.967E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.103E-05 | 7.953E-07 | 3.229E-08 | 9.919E-10 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.603E-02 | 9.884E-04 | 3.927E-05 | 1.201E-06 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 8.464E-05 | 1.942E-04 | 2.047E-04 | 2.058E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 4.284E-06 | 5.382E-06 | 5.399E-06 | 5.399E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 1.303E-01 | 2.069E-01 | 2.142E-01 | 2.149E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 6.616E-03 | 7.644E-03 | 7.660E-03 | 7.661E-03 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 6.414E-01 | 1.903E+00 | 2.564E+00 | 3.080E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 6.971E+00 | 5.649E+00 | 4.985E+00 | 4.468E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 5 | REACTOR 6 | REACTOR 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.967E-11 | 1.967E-11 | 1.968E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 2.486E-11 | 5.165E-13 | 8.428E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.998E-08 | 6.183E-10 | 9.766E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.063E-04 | 2.067E-04 | 2.099E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 5.399E-06 | 5.399E-06 | 5.400E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 2.151E-01 | 2.154E-01 | 2.166E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 7.661E-03 | 7.661E-03 | 7.661E-03 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.519E+00 | 3.899E+00 | 4.896E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 4.029E+00 | 3.648E+00 | 2.650E+00 |

### SIMULACION 3

TR=1.0 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 1 | Reactor 2 | Reactor 3 | Reactor 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.138E-11 | 1.853E-11 | 1.861E-11 | 1.861E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.047E-05 | 7.251E-07 | 2.915E-08 | 8.942E-10 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.631E-02 | 9.669E-04 | 3.798E-05 | 1.159E-06 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 9.733E-05 | 1.959E-04 | 2.052E-04 | 2.063E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 4.997E-06 | 5.956E-06 | 5.970E-06 | 5.970E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 1.610E-01 | 2.314E-01 | 2.380E-01 | 2.386E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 8.293E-03 | 9.218E-03 | 9.232E-03 | 9.232E-03 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 7.810E-01 | 1.957E+00 | 2.586E+00 | 3.083E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 6.751E+00 | 5.533E+00 | 4.901E+00 | 4.404E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 5 | Reactor 6 | Reactor 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.861E-11 | 1.861E-11 | 1.862E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 2.241E-11 | 4.652E-13 | 7.579E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.891E-08 | 5.955E-10 | 9.382E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.067E-04 | 2.071E-04 | 2.103E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 5.970E-06 | 5.970E-06 | 5.971E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 2.389E-01 | 2.391E-01 | 2.404E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 9.232E-03 | 9.232E-03 | 9.232E-03 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.508E+00 | 3.878E+00 | 4.854E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 3.978E+00 | 3.608E+00 | 2.630E+00 |

#### SIMULACION 4

TR=1.2 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 1 | Reactor 2 | Reactor 3 | Reactor 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.139E-11 | 1.763E-11 | 1.770E-11 | 1.770E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 9.923E-06 | 6.675E-07 | 2.665E-08 | 8.164E-10 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.648E-02 | 9.490E-04 | 3.697E-05 | 1.127E-06 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 1.083E-04 | 1.981E-04 | 2.066E-04 | 2.076E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 5.663E-06 | 6.519E-06 | 6.531E-06 | 6.532E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 1.913E-01 | 2.568E-01 | 2.628E-01 | 2.634E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.004E-02 | 1.089E-02 | 1.090E-02 | 1.090E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 9.113E-01 | 2.011E+00 | 2.610E+00 | 3.088E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 6.546E+00 | 5.416E+00 | 4.816E+00 | 4.338E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 5 | Reactor 6 | Reactor 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.770E-11 | 1.770E-11 | 1.771E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 2.045E-11 | 4.244E-13 | 6.906E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.809E-08 | 5.779E-10 | 9.085E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.080E-04 | 2.084E-04 | 2.116E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 6.532E-06 | 6.532E-06 | 6.532E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 2.637E-01 | 2.639E-01 | 2.651E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.090E-02 | 1.090E-02 | 1.090E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.499E+00 | 3.857E+00 | 4.813E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 3.926E+00 | 3.567E+00 | 2.611E+00 |

**SIMULACION 5**

TR=1.4 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 1 | REACTOR 2 | REACTOR 3 | REACTOR 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.127E-11 | 1.684E-11 | 1.690E-11 | 1.691E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 9.425E-06 | 6.203E-07 | 2.463E-08 | 7.539E-10 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.663E-02 | 9.365E-04 | 3.625E-05 | 1.104E-06 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 1.180E-04 | 2.008E-04 | 2.086E-04 | 2.095E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 6.305E-06 | 7.086E-06 | 7.096E-06 | 7.097E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 2.217E-01 | 2.833E-01 | 2.888E-01 | 2.894E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.189E-02 | 1.268E-02 | 1.269E-02 | 1.269E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 1.03E+00  | 2.06E+00  | 2.63E+00  | 3.093E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 6.35E+00  | 5.30E+00  | 4.73E+00  | 4.27E+00  |

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 5 | REACTOR 6 | REACTOR 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.691E-11 | 1.691E-11 | 1.691E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.888E-11 | 3.917E-13 | 6.366E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.749E-08 | 5.652E-10 | 8.869E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.100E-04 | 2.104E-04 | 2.134E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 7.097E-06 | 7.097E-06 | 7.097E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 2.896E-01 | 2.899E-01 | 2.911E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.269E-02 | 1.269E-02 | 1.269E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.490E+00 | 3.837E+00 | 4.772E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 3.873E+00 | 3.525E+00 | 2.589E+00 |

**SIMULACION 6**

TR=1.6 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 1 | Reactor 2 | Reactor 3 | Reactor 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.108E-11 | 1.616E-11 | 1.621E-11 | 1.621E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 8.989E-06 | 5.817E-07 | 2.300E-08 | 7.035E-10 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.681E-02 | 9.297E-04 | 3.581E-05 | 1.089E-06 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 1.268E-04 | 2.039E-04 | 2.111E-04 | 2.119E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 6.944E-06 | 7.667E-06 | 7.677E-06 | 7.677E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 2.527E-01 | 3.109E-01 | 3.161E-01 | 3.167E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.389E-02 | 1.464E-02 | 1.465E-02 | 1.465E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 1.185E+00 | 2.118E+00 | 2.659E+00 | 3.098E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 6.165E+00 | 5.183E+00 | 4.641E+00 | 4.201E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 5 | Reactor 6 | Reactor 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.621E-11 | 1.621E-11 | 1.622E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.761E-11 | 3.652E-13 | 5.929E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.712E-08 | 5.570E-10 | 8.727E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.124E-04 | 2.128E-04 | 2.158E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 7.677E-06 | 7.677E-06 | 7.678E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 3.169E-01 | 3.172E-01 | 3.183E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.465E-02 | 1.465E-02 | 1.466E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.481E+00 | 3.818E+00 | 4.730E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 3.818E+05 | 3.481E+00 | 2.567E+00 |

### SIMULACION 7

TR=1.8 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 1 | Reactor 2 | Reactor 3 | Reactor 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.085E-11 | 1.556E-11 | 1.561E-11 | 1.561E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 8.615E-06 | 5.500E-07 | 2.167E-08 | 6.625E-10 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.704E-02 | 9.287E-04 | 3.563E-05 | 1.083E-06 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 1.349E-04 | 2.072E-04 | 2.139E-04 | 2.147E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 7.595E-06 | 8.275E-06 | 8.284E-06 | 8.284E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 2.845E-01 | 3.401E-01 | 3.450E-01 | 3.455E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.609E-02 | 1.681E-02 | 1.682E-02 | 1.682E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 1.258E+00 | 2.169E+00 | 2.683E+00 | 3.104E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 5.984E+00 | 5.066E+00 | 4.552E+00 | 4.131E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 5 | Reactor 6 | Reactor 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.561E-11 | 1.561E-11 | 1.562E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.658E-11 | 3.438E-13 | 5.574E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.695E-08 | 5.531E-10 | 8.652E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.151E-04 | 2.155E-04 | 2.185E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 8.284E-06 | 8.284E-06 | 8.284E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 3.458E-01 | 3.460E-01 | 3.472E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.682E-02 | 1.682E-02 | 1.682E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.472E+00 | 3.798E+00 | 4.688E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 3.762E+00 | 3.436E+00 | 2.544E+00 |

## SIMULACION 8

TR = 2.0 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 1 | Reactor 2 | Reactor 3 | Reactor 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.061E-11 | 1.503E-11 | 1.508E-11 | 1.508E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 8.298E-06 | 5.241E-07 | 2.059E-08 | 6.293E-10 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.734E-02 | 9.335E-04 | 3.569E-05 | 1.084E-06 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 1.424E-04 | 2.107E-04 | 2.171E-04 | 2.178E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 8.272E-06 | 8.919E-06 | 8.927E-06 | 8.927E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 3.176E-01 | 3.710E-01 | 3.757E-01 | 3.762E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.853E-02 | 1.923E-02 | 1.924E-02 | 1.924E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 1.361E+00 | 2.219E+00 | 2.706E+00 | 3.108E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 5.807E+00 | 4.948E+00 | 4.460E+00 | 4.058E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 5 | Reactor 6 | Reactor 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.508E-11 | 1.508E-11 | 1.509E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.575E-11 | 3.263E-13 | 5.285E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.697E-08 | 5.531E-10 | 8.641E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.182E-04 | 2.186E-04 | 2.215E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 8.927E-06 | 8.927E-06 | 8.928E-06 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 3.764E-01 | 3.766E-01 | 3.778E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 1.924E-02 | 1.924E-02 | 1.924E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.462E+00 | 3.776E+00 | 4.644E+00 |
| CONCENTRACIÓN DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONÓMERO SIN REACCIONAR         | 3.704E+00 | 3.389E+00 | 2.520E+00 |

## SIMULACION 9

TR=2.4 (h)

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 1 | Reactor 2 | Reactor 3 | Reactor 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.011E-11 | 1.418E-11 | 1.423E-11 | 1.423E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 7.814E-06 | 4.860E-07 | 1.902E-08 | 5.806E-10 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.820E-02 | 9.606E-04 | 3.654E-05 | 1.109E-06 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 1.565E-04 | 2.184E-04 | 2.242E-04 | 2.249E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 9.752E-06 | 1.036E-05 | 1.037E-05 | 1.037E-05 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 3.891E-01 | 4.393E-01 | 4.436E-01 | 4.441E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 2.438E-02 | 2.507E-02 | 2.508E-02 | 2.508E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 1.55E+00  | 2.31E+00  | 2.75E+00  | 3.11E+00  |
| CONCENTRACION DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONOMERO SIN REACCIONAR         | 5.46E+00  | 4.71E+00  | 4.27E+00  | 3.91E+00  |

| MOMENTOS (MOL / L)              | Reactor 5 | Reactor 6 | Reactor 7 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.423E-11 | 1.423E-11 | 1.424E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.452E-11 | 3.007E-13 | 4.858E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.756E-08 | 5.645E-10 | 8.796E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 2.252E-04 | 2.256E-04 | 2.284E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 1.037E-05 | 1.037E-05 | 1.037E-05 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 4.443E-01 | 4.445E-01 | 4.456E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 2.508E-02 | 2.508E-02 | 2.508E-02 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 3.438E+00 | 3.729E+00 | 4.549E+00 |
| CONCENTRACION DE POLIBUTADIENO  | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |
| MONOMERO SIN REACCIONAR         | 3.581E+00 | 3.290E+00 | 2.469E+00 |

Tabla de resultados obtenidos de las simulaciones en las cuales se declaró la misma temperatura en todos los reactores de residencia. Se realizaron 3 simulaciones en estas condiciones.

TEMPERATURA 215 °C

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 1 | REACTOR 2 | REACTOR 3 | REACTOR 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 6.450E-11 | 6.450E-11 | 6.450E-11 | 6.450E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 4.694E-09 | 2.845E-11 | 1.438E-13 | 6.139E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 6.146E-06 | 3.700E-08 | 1.852E-10 | 7.777E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 5.914E-04 | 5.920E-04 | 5.924E-04 | 5.929E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 2.196E-05 | 2.196E-05 | 2.196E-05 | 2.196E-05 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 5.134E+00 | 5.245E+00 | 5.349E+00 | 5.448E+00 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 7.767E-01 | 7.769E-01 | 7.772E-01 | 7.774E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 2.936E-02 | 2.936E-02 | 2.936E-02 | 2.936E-02 |
| MONOMERO DE ESTIRENO            | 1.835E+00 | 1.724E+00 | 1.619E+00 | 1.521E+00 |
| POLIBUTADIENO                   | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR5  | REACTOR6  | REACTOR7  |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 6.450E-11 | 6.450E-11 | 6.451E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 2.240E-18 | 7.094E-21 | 1.267E-23 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 2.756E-15 | 8.325E-18 | 1.390E-20 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 5.934E-04 | 5.940E-04 | 5.949E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 2.196E-05 | 2.196E-05 | 2.196E-05 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 5.540E+00 | 5.627E+00 | 5.755E+00 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 7.776E-01 | 7.778E-01 | 7.782E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 2.936E-02 | 2.936E-02 | 2.936E-02 |
| MONOMERO DE ESTIRENO            | 1.428E+00 | 1.341E+00 | 1.213E+00 |
| POLIBUTADIENO                   | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |

TEMPERATURA  
220 °C

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 1 | REACTOR 2 | REACTOR 3 | REACTOR 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 7.472E-11 | 7.472E-11 | 7.473E-11 | 7.473E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 3.094E-09 | 1.298E-11 | 4.571E-14 | 1.368E-16 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 3.750E-06 | 1.563E-08 | 5.441E-11 | 1.597E-13 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 6.238E-04 | 6.245E-04 | 6.250E-04 | 6.256E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 2.191E-05 | 2.192E-05 | 2.192E-05 | 2.192E-05 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 5.288E+00 | 5.403E+00 | 5.510E+00 | 5.609E+00 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 7.569E-01 | 7.572E-01 | 7.574E-01 | 7.576E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 2.708E-02 | 2.708E-02 | 2.708E-02 | 2.708E-02 |
| MONOMERO DE ESTIRENO            | 1.735E+00 | 1.619E+00 | 1.512E+00 | 1.413E+00 |
| POLIBUTADIENO                   | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR5  | REACTOR6  | REACTOR7  |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 7.473E-11 | 7.474E-11 | 7.474E-11 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 3.525E-19 | 7.958E-22 | 1.020E-24 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 3.978E-16 | 8.513E-19 | 1.013E-21 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 6.263E-04 | 6.269E-04 | 6.280E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 2.192E-05 | 2.192E-05 | 2.192E-05 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 5.701E+00 | 5.786E+00 | 5.910E+00 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 7.579E-01 | 7.581E-01 | 7.585E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 2.708E-02 | 2.708E-02 | 2.708E-02 |
| MONOMERO DE ESTIRENO            | 1.320E+00 | 1.235E+00 | 1.111E+00 |
| POLIBUTADIENO                   | 1.137E+00 | 1.137E+00 | 1.137E+00 |

TEMPERATURA  
230 ° C

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR 1 | REACTOR 2 | REACTOR 3 | REACTOR 4 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.016E-10 | 1.017E-10 | 1.017E-10 | 1.017E-10 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 1.358E-09 | 2.798E-12 | 4.895E-15 | 7.377E-18 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 1.393E-06 | 2.847E-09 | 4.905E-12 | 7.201E-15 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 6.914E-04 | 6.923E-04 | 6.932E-04 | 6.941E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 2.153E-05 | 2.153E-05 | 2.153E-05 | 2.153E-05 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 5.574E+00 | 5.699E+00 | 5.811E+00 | 5.911E+00 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 7.073E-01 | 7.076E-01 | 7.079E-01 | 7.083E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 2.243E-02 | 2.243E-02 | 2.243E-02 | 2.243E-02 |
| MONOMERO DE ESTIRENO            | 1.561E+00 | 1.435E+00 | 1.323E+00 | 1.223E+00 |
| POLIBUTADIENO                   | 1.136E+00 | 1.136E+00 | 1.136E+00 | 1.136E+00 |

| MOMENTOS (MOL / L)              | REACTOR5  | REACTOR6  | REACTOR7  |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| BUTADIENO ENTRECruzADO          | 1.017E-10 | 1.017E-10 | 1.017E-10 |
| MOMENTO CERO BZ                 | 9.741E-21 | 1.151E-23 | 7.821E-27 |
| MOMENTO UNO BZ                  | 9.108E-18 | 1.008E-20 | 6.307E-24 |
| MOMENTO CERO POLIMERO INJERTADO | 6.950E-04 | 6.960E-04 | 6.975E-04 |
| MOMENTO CERO POLIMERO ENTRECruz | 2.153E-05 | 2.153E-05 | 2.153E-05 |
| MOMENTO UNO HOMOPOLIMERO        | 6.001E+00 | 6.083E+00 | 6.198E+00 |
| MOMENTO UNO POLIMERO INJERTADO  | 7.086E-01 | 7.089E-01 | 7.094E-01 |
| MOMENTO UNO POLIMERO ENTRECruz  | 2.243E-02 | 2.243E-02 | 2.243E-02 |
| MONOMERO DE ESTIRENO            | 1.132E+00 | 1.050E+00 | 9.338E-01 |
| POLIBUTADIENO                   | 1.136E+00 | 1.136E+00 | 1.136E+00 |

## Bibliografía

1. Teymour F. and J. D. Campbell, Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the Numerical Fraccionation Technique, *Macromolecules*, 27, 2460 (1994)
2. Gordon M., *Proc. R. Soc. London*, 268, 240, 1962.
3. Macosko, C. W. y D. R. Miller, *Macromolecules*, 9, 199, 1976.
4. Tobita, H. and A. E. Hamielec *Macromolecules*, 22, 3098 (1989)
5. Flores A. y E. Saldivar, M. del Angel, J. C. Verazaluce y G. Ramírez Modelo de Copolimerización no lineal para Polies-tireno de Alto impacto (HIPS), manuscrito preliminar para enviar a *Journal of Macromolecular Sci.-Rev. Macromolecular Chemistry and Physics*, (2000).
6. Ullmann's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A21, Plastic, Properties and Testing to polivinyl compounds, Barbara Elvers, Stephen Hawkins and Gail Schulz, 5ª Eds.,1992.
7. Flory P., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 3083 (1941)
8. Stockmayer, W. H. J., *J.Chem. Phys.*, 11,45, 1943.
9. Mikos, A. G., C. G. Takoudis, N. A. Peppas, *Macromolecules*, 19, 217, 1986.
10. Billmeyer F., *Ciencia de los polímeros*, Reverte S.A., 2da. ed.,1970
11. Prokops P., K. Costas, A comprehensive Model for the Calculation of Molecular Weight-long-chain Braching Dtribution in Free-radical Polymerization, *Chemical Engeniering Science*, 18, 3315, (1998).
12. Choi, K. Y. and G. D. Lei, Modeling of Free Radical Polymerization or Styrene by Bifuncional Initiators, *AIChE I.*, 33, 2067 (1987).
13. Kim, K. Y. and K. Y. Choi, Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene catalyzed by Unsymmetrical Bifuncional Initiators, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 297, (1989).
14. Villalobos M.A., A.E. Hamielec and P.E. Wood, Kinetic Model for Short-Cycle Bulk Styrene Polymerization through Bifuncional Initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, 4, 2, 629 (1991).
15. Estenoz, D. A., G. P. Leal, Y. R. Lopez, H. M. Oliva and G. R. Meira, Bulk Polymerization of Styrene in Presence of Polybutadiene, The Use of Bifuncional Initiators. *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 917 (1996).

16. Ray, H. W., On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors, *J. Macromol. Sci-Revs. Macromol. Chem.*, 8, 1, (1972).
17. Tobita H. and A. E. Hamielec, Kinetics of Free-Radical Copolymerization: The Pseudo-Kinetic Rate Constant Method, *Polymer*, 32, 2841(1991).
18. Chappellear D. C. RH. M. Simon, *Polymerization Reactors and Process*, Henderson and Bouton Editores, ACS, 1976.
19. Peng F. M. Polybutadiene Grafting and Crosslinking in High-Impact Polystyrene Bulk Thermal Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 1290, 1989.
20. Kenneth J. F. *Fractal Geometry, Mathematical Foundations and Application*, John Wiley and Sons, 1<sup>a</sup> ed., 1990.