

00580



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y

DOCTORADO EN INGENIERÍA

**SIMULACIÓN DE SISTEMAS DE
POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA
CONTROLADA EN MINI EMULSIÓN:
CASOS NMRP Y RAFT**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

**INGENIERÍA QUÍMICA
-POLÍMEROS-**

PRESENTA:

I.Q. GABRIEL JARAMILLO SOTO

TUTOR: **DR. EDUARDO VIVALDO LIMA**

MÉXICO, D. F.

2005



m341995



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: **Dra. Larissa Alexandrova**

Vocal: **Dr. Joaquín Palacios Alquisira**

Secretario: **Dr. Francisco López-Serrano Ramos**

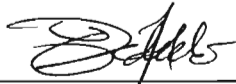
1er. Suplente: **Dr. Ramiro Guerrero Santos**

2do. Suplente: **Dra. Patricia Guadarrama Acosta**

Desarrollado en:

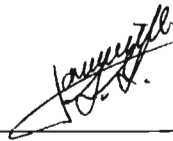
**Edificio D, 2do Piso, Anexo al Laboratorio de Polímeros,
Facultad de Química, Ciudad Universitaria.**

Asesor



Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Sustentante



I.Q. Gabriel Jaramillo Soto

Agradezco a las siguientes instituciones por el apoyo brindado para la realización de este trabajo:

- **Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca-crédito de apoyo a estudiante de maestría.**
- **A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el apoyo al proyecto PAPIIT IN 100702 mediante beca de maestría**
- **Al CONACYT por el financiamiento brindado al grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima por el proyecto CIAM U 40259-Y.**

ÍNDICE

Página

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Preámbulo	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estructura de la Tesis	4

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Polimerización Radicálica Controlada	5
2.1.2 Clasificación de Sistemas de CRP	5
2.1.3 Cinética en los Sistemas de CRP	11
2.1.4 Comparación entre NMP, ATRP y RAFT	14
2.2 Sistemas Heterogéneos	18
2.2.1 Polimerización Homogénea	18
2.2.2 Polimerización Heterogénea	19
2.3 Polimerización en Emulsión	23
2.3.1 Características de la Polimerización en Emulsión	26
2.3.2 Intervalos den la Polimerización en Emulsión	27
2.4 Polimerización en Mini Emulsión	30
2.4.1 Características de la Polimerización en Mini Emulsión	30
2.4.2 Iniciadores solubles en fase acuosa	32
2.4.3 Iniciadores solubles en fase orgánica	32
2.5 Sistemas Heterogéneos Controlados	33
2.5.1 CRP vía NMP en Emulsión	33
2.5.2 CRP vía NMP en Mini Emulsión	34
2.5.3 CRP vía RAFT en Emulsión	38
2.5.4 CRP vía RAFT en Mini Emulsión	39

CAPÍTULO 3

IMPLEMENTACIÓN DE LOS MODELOS

3.1	Antecedentes de Modelamiento de Sistemas NMP	44
3.1.1	Descripción del Sistema Controlado por Nitróxidos	45
3.1.2	Modelado del Sistema Controlado por Nitróxidos	49
3.1.3	Esquema de reacción del Sistema Controlado por Nitróxidos	49
3.2	Antecedentes del Modelado de Sistemas RAFT	54
3.2.1	Descripción del Sistema Controlado por Agentes RAFT	55
3.2.2	Modelado del Sistema Controlado por Agentes RAFT	58
3.2.3	Esquema de Reacción del Sistema Controlado por Agentes RAFT	58

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1	Sistema Controlado por Nitróxidos	62
4.1.1	Coefficientes Utilizados en el Modelo NMP	62
4.1.2	Comparación de Resultados con Datos Experimentales	63
4.1.2.1	Conversión del Monómero	64
4.1.2.2	Peso Molecular	65
4.1.2.3	Polidispersidad	67
4.1.3	Comparación con otro Modelo	68
4.1.3.1	Conversión del Modelo	69
4.1.3.2	Peso Molecular	71
4.1.3.3	Polidispersidad	73
4.1.4	Sensibilidad Paramétrica	74
4.2	Sistema Controlado por Agentes RAFT	90
4.2.1	Coefficientes utilizados en el Modelo de RAFT	91
4.2.2	Comparación de Resultados con Datos Experimentales	92
4.2.2.1	Conversión del Monómero	92
4.2.2.2	Peso Molecular	93
4.2.2.3	Polidispersidad	94
4.2.3	Sensibilidad Paramétrica	94

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones	101
5.1.1 Conclusiones sobre el caso controlado vía NMRP	102
5.1.2 Conclusiones sobre el caso controlado vía RAFT	103
5.2 Recomendaciones	104
5.2.1 Recomendaciones sobre el caso controlado vía NMRP	104
5.2.2 Recomendaciones sobre el caso controlado vía RAFT	105

APÉNDICE 1

PAQUETE DE SIMULACIÓN PREDICI®

A.1 Paquete de Simulación PREDICI®	106
A.1.1 Características	106
A.1.2 Modelado en PREDICI®	107
A.1.2.1 Reactores	110
A.1.2.2 Especies de Bajo Peso Molecular	111
A.1.2.3 Especies de Alto Peso Molecular	113
A.1.2.4 Coeficientes	114
A.1.2.5 Reacciones dentro del Modelo	114
A.1.2.6 Simulación	117

APÉNDICE 2

A.2.1 Método de Momentos	119
A.2.2 Modelos Matemáticos	121
A.2.3 Números Aleatorios	123
A.2.4 Método de Monte Carlo	123

BIBLIOGRAFÍA

124

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 PREÁMBULO

La importancia de los procesos de polimerización radicalica controlada (CRP por sus siglas en inglés) también conocida como “viviente”, ha ido en aumento en los últimos años debido a la necesidad de utilizar materiales poliméricos de estructura controlada en las áreas de mayor desarrollo en la actualidad, tales como la aeroespacial, la nanotecnología, las industrias electrónica y de biomateriales, entre otras, pero usando procesos económicos [1].

Dentro de las CRP encontramos tres métodos principales, los cuales pueden ser aplicados a una variedad importante de monómeros: polimerización por radical libre estable, conocida como SFRP (stable free radical polymerization), cuyo mejor ejemplo es el caso de la polimerización con nitróxido como intermediario o NMP (nitroxide mediated polymerization), la polimerización con transferencia de átomo al radical, catalizada por metales, ATRP (metal catalyzed atom transfer radical polymerization), y la polimerización por transferencia de cadena en adición-fragmentación reversible, RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) [1].

A pesar del desarrollo de este tipo de polimerización, en cuanto a la diversidad de materiales obtenidos, no ha sido posible el aplicar a gran escala, a nivel comercial, esta técnica. Algunos de los problemas encontrados al tratar de explotar comercialmente de manera exitosa este tipo de polimerización son la necesidad de reducir los tiempos de reacción, la optimización de formulaciones, la selección, y en su caso desarrollo, de los controladores específicos para cada proceso y las condiciones de operación [1].

Los procesos de CRP han sido predominantemente aplicados a sistemas homogéneos, ya sea en solución o en masa, sin embargo, en los últimos años varios grupos de investigadores han intentado incursionar en la aplicación de esta técnica en sistemas heterogéneos [2]. Con esto se podrían conjugar las ventajas presentes en la polimerización

radicálica controlada con aquéllas inherentes de los sistemas de polimerización en sistemas heterogéneos [2,3].

Por otro lado, cada vez es mayor la importancia de la simulación de procesos en la industria polimérica, esta técnica nos permite tener una aproximación de las propiedades de los productos generados en una polimerización dada sin necesidad de realizar programas de prueba extensos en plantas piloto; además, nos brinda información sobre las características específicas que se buscan en un polímero determinado.

Los estudios de simulación en el ramo de polimerización se enfocan principalmente en resolver los modelos matemáticos que representan la cinética de reacción, distribución de pesos moleculares y cálculo de parámetros, así como todos los factores estructurales involucrados en el sistema en general.

En el caso específico de simulación de sistemas de polimerización radicálica controlada en fase heterogénea, el desarrollo de modelos de simulación es un área en auge ya que los problemas presentados para implementar la polimerización controlada en fase heterogénea han impulsado el desarrollo de modelos que pueden brindar información sobre las causas que impiden la obtención de resultados experimentales satisfactorios.

Si bien se cuenta a nivel comercial con paquetes de simulación para sistemas de polimerización, es necesario probar dichos paquetes con los sistemas de interés actual en este ramo, esto es, investigar si los paquetes comerciales son capaces de reproducir los sistemas en estudio o si bien es necesario el desarrollo de simuladores específicos para cada caso.

Es importante remarcar que dadas sus características, la CRP es el futuro en el desarrollo de materiales para satisfacer distintas necesidades en áreas de alta especificidad o bien del uso común, por lo tanto es importante el desarrollo de esta técnica buscando las mejores condiciones posibles de operación.

1.2 OBJETIVOS

Los objetivos planteados al inicio de este trabajo fueron los siguientes:

1. Implementar un modelo cinético para un sistema del tipo CRP, caso NMP, iniciado y controlado por alcóxiaminas, en mini emulsión, dentro del paquete de simulación PREDICI®.
2. Proponer un modelo cinético para un sistema del tipo CRP, utilizando controladores del tipo RAFT, en mini emulsión, dentro del paquete de simulación PREDICI®.
3. Determinar la validez de los modelos desarrollados comparando los resultados obtenidos, al implementar los mismos, tanto con los resultados experimentales como con los resultados obtenidos implementando modelos similares reportados en la literatura.
4. Realizar estudios de sensibilidad paramétrica de los coeficientes cinéticos presentes en cada uno de los modelos.

1.3 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Acorde con los objetivos planteados en la sección anterior ha sido necesario realizar, en el Capítulo 2 de este trabajo, una investigación sobre distintos temas, en primer lugar lo relacionado con los distintos sistemas de polimerización radicalica controlada, la clasificación de dichos sistemas y las diferencias entre ellos.

Por otro lado se incluye una introducción a los distintos sistemas heterogéneos de polimerización, haciendo énfasis en los casos de polimerización en emulsión y mini emulsión así como algunos comentarios sobre la incursión que se ha dado a últimas fechas al implementar sistemas de polimerización radicalica controlada en emulsión y mini emulsión.

En el Capítulo 3 se mencionan los distintos antecedentes en cuanto a modelado de sistemas en los cuales se utilizan nitróxidos o agentes RAFT como controladores, haciendo énfasis en aquellos modelos de sistemas en mini emulsión. Posteriormente se incluyen las descripciones de los sistemas en estudio, los modelos cinéticos y la implementación de éstos dentro del paquete de simulación PREDICI®.

Dentro del Capítulo 4 se incluyen las descripciones de los coeficientes cinéticos utilizados en los modelos, la comparación de los resultados obtenidos respecto a los resultados experimentales publicados con anterioridad y modelos similares enfocados al mismo sistema. Dentro de este capítulo se incluyen los resultados obtenidos en los análisis de sensibilidad paramétrica.

Finalmente en el Capítulo 5 se comentan las conclusiones obtenidas en el desarrollo de este trabajo así como las recomendaciones pertinentes para el desarrollo de trabajos afines en un futuro.

Como Apéndice de este trabajo se incluye la descripción de la implementación de uno de los modelos desarrollados, en el Capítulo 3, dentro del paquete de simulación PREDICI®.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA

Este tipo de polimerización depende de varios factores, entre ellos la estructura de la especie durmiente y las especies que activan a ésta, la presencia de catalizadores y la química de intercambio de especies.

2.1.2 CLASIFICACIÓN DE SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN CONTROLADA

La clasificación más apropiada de este tipo de sistemas es aquella basada en el mecanismo ya que permite establecer una relación directa con los grados de peso molecular y polidispersidad que presentan los polímeros obtenidos.

Así, basándonos en los mecanismos presentes durante las mismas, las polimerizaciones radicálicas controladas, CRP, pueden clasificarse en cuatro casos diferentes. En todos y cada uno de ellos las especies durmientes o aquellas que no se propagan, son activadas reversiblemente en cierto grado, representado por la constante cinética de activación, k_a , para formar así la especie activa, P_n^* , la cual reacciona con los monómeros, M , con constante cinética de propagación, k_p . Los radicales en propagación pueden ser desactivados en relación con la constante cinética de desactivación, k_d , o presentar una reacción de terminación con otros radicales en crecimiento presentando una constante cinética de terminación, k_t .

Analicemos ahora cada uno de los 4 casos en los cuales se han clasificado las CRP según el mecanismo [1].

Caso 1: Ejemplificado por la polimerización con nitróxido como intermediario o NMP (nitroxide mediated polymerization) en presencia de TEMPO, y nitróxidos acíclicos y radicales triazolinilo. El equilibrio de activación-desactivación se observa en la *Figura 2.1*.

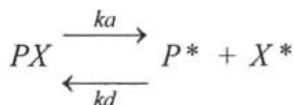


Figura 2.1 Equilibrio de Activación-Desactivación en el Caso 1.

Caso 2: Es una variante del caso anterior ya que se basa en el rompimiento reversible del enlace covalente en la especie durmiente mediante un proceso redox. Debido a que el paso clave es la transferencia del átomo, o grupo, entre las cadenas en crecimiento y el catalizador, este proceso es nombrado polimerización con transferencia de átomo al radical, catalizada por metales, (ATRP), el metal puede ser Ru, Cu, Fe y otros derivados de los metales de transición. Ver *Figura 2.2*.

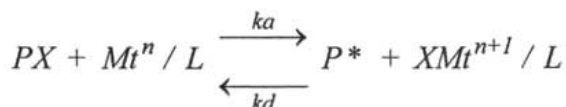


Figura 2.2 Equilibrio de Activación-Desactivación en el Caso 2.

Caso 3: Este caso no ha sido tan exitoso como los dos anteriores [1]. El proceso involucra la formación reversible de radicales persistentes, PR, al reaccionar las cadenas en crecimiento con radicales, con especies que contienen un número par de electrones. Los radicales persistentes no reaccionan entre sí, ni con el monómero. En este caso el papel del atrapador reversible de radicales puede ser tomado por algunos alquenos no polimerizables e inclusive algunos compuestos metálicos, esto se aprecia en la *Figura 2.3*.

De un modo similar se comportan algunos sistemas de polimerización por transferencia de cadena en adición-fragmentación reversible, RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer), especialmente al observar una disminución del grado de polimerización.

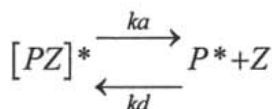


Figura 2.3 Equilibrio de Activación-Desactivación en el Caso 3.

Caso 4: Se basa en un intercambio entre los radicales en crecimiento, los cuales están presentes en muy bajas concentraciones y las especies durmientes, presentes en concentraciones mayores por tres o cuatro órdenes de magnitud. Este proceso de transferencia degenerativa puede llevarse a cabo con ésteres del ácido metacrílico insaturados o tioésteres. En estos procesos se presentan ciclos degenerativos que obligan a que los radicales se concentren en una dirección específica. En la *Figura 2.4* se muestra el esquema del equilibrio de activación-desactivación presente en este caso.

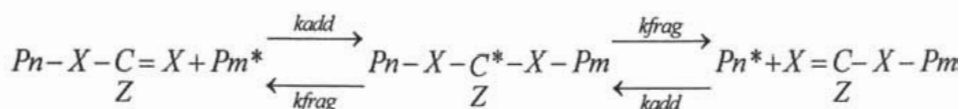


Figura 2.4 Equilibrio de Activación-Desactivación en el Caso 4.

La diferencia entre los dos primeros sistemas es la activación bimolecular y la naturaleza catalítica del segundo sistema. El *Caso 3* es muy similar al *Caso 1*. la diferencia es que en el primero las especies durmientes tienen un número impar de electrones y la trampa radical no es un radical, por todo esto el papel del PR lo toma una especie no radical.

El *Caso 4* es completamente distinto a los tres anteriores; no se tiene presencia de radical persistente y los grados de polimerización y polidispersidad se acercan a los sistemas convencionales por radicales libres con una diferencia: se utiliza la mitad del iniciador radical.

Como podemos percatarnos, cada uno de los cuatro sistemas establecidos dentro de la polimerización radicalica controlada, al tomar como criterio de clasificación el mecanismo, tienen consecuencias directas en los grados de polimerización y polidispersidad en conversión y concentración de los reactivos involucrados.

La rapidez de polimerización en los tres primeros sistemas depende de la constante cinética de propagación de los radicales libres, k_p , sobre las constantes de equilibrio, $K_{eq} = k_a/k_d$, de la concentración del iniciador, $[I]_0$, e inversamente de la concentración del atrapador de

radicales ($[X^*]$, $[XY^*]$ o $[Z]$). Debemos resaltar que la concentración del atrapador (por ejemplo, los radicales persistentes) cambia durante la polimerización, lo que provoca un comportamiento cinético particular. En el *Caso 2* la rapidez de polimerización se incrementan con la concentración del activador, $[Y]$. Por transferencia degenerativa, la expresión que describe el tamaño de cadena debe ser muy similar a aquella que lo describe en una polimerización radicalica convencional.

Caso	Expresión Cinética	DP_n	Polidispersidad
1	$R_p = \frac{k_p K_{eq} [I]_o}{[X^*]}$	$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_o}$	$PD = 1 + \frac{(2/p-1)(k_p [I]_o)}{(k_d [X^*])}$
2	$R_p = \frac{k_p K_{eq} [I]_o [Y]}{[XY^*]}$	$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_o}$	$PD = 1 + \frac{(2/p-1)(k_p [I]_o)}{(k_d [XY^*])}$
3	$R_p = \frac{k_p K_{eq} [I]_o}{[Z]}$	$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_o}$	$PD = 1 + \frac{(2/p-1)(k_p [I]_o)}{(k_d [Z^*])}$
4	$R_p = \frac{k_p f k_d ([I]_o)^{1/2}}{(k_t)^{1/2}}$	$DP_n = \frac{\Delta[M]}{([TA]_o + \Delta[I])}$	$PD = 1 + (2/p-1)(k_p / k_d)$

Tabla 2.1 Expresiones cinéticas típicas y dependencia del grado de polimerización y polidispersidad en la conversión para los sistemas de polimerización radicalica controlada. [1]

Los grados de polimerización, DP_n , se incrementan linealmente con la conversión y dependen inversamente de la concentración del iniciador, tomando en cuenta que la iniciación es un proceso muy rápido. Los grados de polimerización deben ser mayores a los esperados; si los radicales primarios se consumen muy rápido antes de la adición al monómero tenemos una eficiencia del iniciador menor a la esperada. En la transferencia degenerativa, el número de cadenas es la suma de los agentes de transferencia utilizados y el iniciador consumido.

Las polidispersidades, PD, disminuyen con la conversión y la longitud de cadena, esto significa que dependen inversamente de la concentración del iniciador utilizado. La

polidispersidad también depende de la relación entre las constantes de propagación y desactivación, siendo esta última el producto de la constante cinética de desactivación y la concentración de atrapadores de radicales libres.

En el *Caso 4*, el intercambio (desactivación) se presenta debido a la reacción con el agente de transferencia, el cual generalmente define la longitud de cadena. De este modo, en este sistema específicamente, la polidispersidad no depende de la longitud de cadena, ya que la proporción del iniciador utilizado es pequeña, respecto a la del agente de transferencia.

Es posible, a partir de la división mecanística que se ha planteado de los distintos sistemas catalogados como polimerizaciones radicalicas controladas, realizar subdivisiones en distintas categorías, dependiendo de la molecularidad del intercambio, la naturaleza catalítica del proceso, el efecto de radicales persistentes y la química específica del intercambio.

-La molecularidad del intercambio. La especie durmiente puede convertirse en especie activa tanto por vía molecular (*Casos 1, 3*) como por un proceso bimolecular (*Casos 2, 4*).

-La naturaleza catalítica de las especies durmientes. En la mayoría de las CRP el proceso de activación es espontáneo y puede ser acelerado solo al incrementar las temperaturas de reacción. El único ejemplo de un proceso catalítico es ATRP, en el cual los pesos moleculares dependen de la concentración de los metales de transición en su estado más bajo de oxidación, *Caso 2*. Los grados de polimerización en sistemas de transferencia degenerativa, incluyendo RAFT, dependen de la concentración del iniciador radical. De este modo, a pesar de que un sistema de este tipo no debe ser considerado como catalítico, ya que se consume irreversiblemente, juega un papel similar al catalizador al afectar directamente al grado de polimerización.

-Efecto del radical persistente, (PRE por sus siglas en inglés). Forman parte de este modelo los *Casos 1, 2 y 3*. Los sistemas basados en la transferencia degenerativa, incluyendo la química de adición- fragmentación no forman parte del modelo del PRE.

Tal vez la diferencia más importante entre la polimerización radicalica controlada y la polimerización radicalica convencional es el tiempo de vida de la cadena promedio. En los sistemas convencionales la cadena nace, crece y muere en aproximadamente un segundo; durante este tiempo no es posible realizar manipulación sintética alguna tal como una extensión de cadena, funcionalización de término de cadena, variación de alimentación de monómero, etc. Por otro lado, bajo condiciones controladas, las cadenas crecen durante varias horas con lo cual es posible realizar ingeniería macromolecular. Para obtener larga vida de las cadenas es necesario tener, tanto bajas concentraciones de macro-radicales, como concentraciones lo suficientemente altas de cadenas durmientes. Esto puede complementarse vía el equilibrio entre los radicales libres activos y varias cadenas con especies durmientes, las cuales se intercambian rápidamente.

En muchas CRP la concentración de los radicales presente en el sistema, es similar a aquella presente en los sistemas convencionales, significa esto que los grados globales de polimerización son similares, lo mismo ocurre con la concentración absoluta de cadenas terminadas. Sin embargo, la proporción de cadenas terminadas en sistemas CRP es mucho menor, generalmente de un 10 %.

Finalmente, debido a que la mayoría de las cadenas están en estado durmiente y los radicales permanecen a baja concentración, es posible iniciar todas las cadenas aproximadamente al mismo tiempo y permite el crecimiento en distintas direcciones, de este modo se pueden obtener estructuras en forma de estrella, cepillo y polímeros con funcionalidad en el extremo así como copolímeros en bloque.

De este modo podemos mencionar que existen tres requerimientos generales para la CRP: un intercambio rápido entre las especies durmientes y los radicales en crecimiento, una pequeña porción de cadenas involucradas en reacciones de rompimiento de cadena y una iniciación cuantitativa y rápida.

2.1.3 CINÉTICA EN LOS SISTEMAS DE POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA

-Iniciación. Algunas de las ventajas de los sistemas de CRP son la relación lineal presente en la evolución de pesos moleculares respecto a la conversión (expresada en forma logarítmica) y la formación de polímeros con bajas polidispersidades y altos grados de funcionalidades terminales en la cadena, así como la viabilidad de la copolimerización en bloque [1].

En los sistemas de CRP puede prácticamente representarse por medio de una constante el número de cadenas en crecimiento. En los sistemas de NMP y ATRP, es necesario seleccionar el iniciador que sea compatible con la estructura de las especies durmientes o que de algún modo aporte una alta reactividad intrínseca. Si el iniciador genera demasiados radicales, la terminación puede reducir su eficiencia.

En la mayoría de los sistemas controlados se definen las altas polidispersidades presentes en sistemas con iniciación lenta mediante la distribución $PD < 1.35$. Sin embargo, en los sistemas de CRP, la iniciación lenta está siempre acompañada por bajas concentraciones de radicales persistentes formados espontáneamente y, por lo tanto, intercambio lento. Como consecuencia de esto es posible obtener polímeros de muy altas polidispersidades.

Los sistemas basados en transferencia degenerativa, RAFT, pertenecen a un caso especial en el cual la iniciación es muy lenta y por lo tanto ésta nunca termina. A pesar de esto, la gran mayoría de las cadenas se forman desde el comienzo de la reacción debido a la eficiencia del agente de transferencia el cual está presente, generalmente, en exceso respecto al iniciador. Debido a esto una pequeña cantidad de las cadenas generadas continuamente no contribuye de manera significativa al promedio en número global de las mismas y pueden entonces presentarse buenos controles sobre los pesos moleculares y las polidispersidades.

-Intercambio. Uno de los parámetros más importantes para analizar este aspecto de las CRP es el número de moléculas de monómero añadidas a la cadena creciente durante la fase de

activación. Si se tiene un número muy bajo, preferentemente inferior a la unidad, se obtienen polímeros con bajas polidispersidades y buen control sobre el peso molecular [1].

Si el número de moléculas de monómero es muy alto, mayor al grado de polimerización esperado, se tiene un control pobre sobre la polimerización, llegando al grado de comportamiento como si se tuviera una polimerización radicalica convencional, un sistema iniciado vía redox o térmicamente. Como se discutió con anterioridad, la evolución de la polidispersidad en sistemas basados en la transferencia degenerativa (caso RAFT) es diferente de otros sistemas de CRP en los cuales esté presente el efecto de radical persistente (PRE). En los sistemas PRE, representados por la polimerización con nitroxido como intermediario o NMP y la polimerización con transferencia de átomo al radical catalizada por metales, ATRP, las polidispersidades dependen de la relación entre las constantes cinéticas de propagación y desactivación (k_p/k_d), la concentración de los radicales persistentes ($[D]$), la longitud de cadena, que está recíprocamente relacionada con la concentración del iniciador ($[RX]_0$), y la conversión. Para altos grados de polimerización se utiliza la ecuación (2.1) [1].

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{[RX]_0 k_p}{([D] k_d)(2/p - 1)} \quad (2.1)$$

Es posible además expresar las polidispersidades como una función del tiempo de reacción y la constante cinética de activación, k_a , excepto en los casos de activación bimolecular como en ATRP, en el cual se utiliza el producto de la concentración del activador y k_a tal y como se muestra en la ecuación (2.2) [1].

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{2}{(k_a t)} \quad (2.2)$$

Se pueden aplicar ambas ecuaciones, obteniendo los mismos resultados, si se considera que $([RX]_0 k_p) / ([D] k_d) = [P^*] k_p/k_a = R_p / [M] k_a$, especialmente bajo condiciones pseudo-estacionarias, cuando se toma el mismo valor de las etapas de activación y desactivación. Sin embargo los datos cinéticos (como función del tiempo) pueden ser afectados por impurezas de los reactivos, deficiencias de mezclado, variaciones de temperatura, etc.

Usualmente la evolución de pesos moleculares y polidispersidad son reproducidos en forma confiable relacionándolos con el grado de conversión.

Sin embargo se ha encontrado, mediante la simulación de sistemas de este tipo, que los valores de la evolución de pesos moleculares son mayores a los esperados mediante el uso de la ecuaciones anteriores; debido a esto es que se ha desarrollado una relación más compleja [1], ecuación (2.3).

$$\frac{M_w}{M_n} = \left\{ 1 + \frac{([RX]_p k_p)}{([D]k_d)(2/p-1)} \right\} \left\{ \frac{1 - (1-p)^{([D]k_d)/([RX]_p k_p)}}{1} \right\} \quad (2.3)$$

-Terminación. En todos los sistemas de polimerización radicalica convencional se presenta la terminación. En la primera aproximación, la concentración de las cadenas depende únicamente del grado de polimerización y de la concentración de radicales poliméricos.

De este modo, la relación de concentraciones de las cadenas terminadas y la suma de las concentraciones de cadenas durmientes y activas pueden ser muy distinta en ambos sistemas. En la polimerización radicalica convencional prácticamente todas las cadenas presentan terminación (excepto una pequeña fracción, ppm, de cadenas que siguen en crecimiento). En los sistemas controlados, la proporción de cadenas terminadas es muy pequeña, generalmente menor al 10 % de las mismas.

Cuando la cantidad de cadenas terminadas es relativamente baja, ésta depende de la relación k_t/k_p^2 , y aumenta con el grado de polimerización ($d \ln[M]/d_t$), con la conversión ($\Delta \ln[M]$) y con la longitud de cadena, la cual está recíprocamente correlacionada con la concentración del iniciador, $(1/[RX]_0)$. En la ecuación (2.4) se expresa el porcentaje de cadenas terminadas [1].

$$\%t = \left(\frac{k_t}{k_p^2} \right) \left(\frac{d \ln[M]}{dt} \right) \Delta \ln \frac{[M]}{[RX]_0} \quad (2.4)$$

2.1.4 COMPARACIÓN ENTRE NMP, ATRP Y RAFT

Actualmente los tres métodos más exitosos de polimerización radicalica controlada y con un futuro comercial son NMP, ATRP y RAFT [2,3]. Cada uno de estos métodos presenta ventajas y limitaciones. Para analizar esto tendremos que tomar como parámetros los cuatro aspectos mencionados con anterioridad: el rango de monómeros polimerizables, las condiciones típicas de reacción (temperatura, tiempo, sensibilidad a impurezas, etc.), la naturaleza de transferencia de los grupos o átomos terminales y los aditivos necesarios, por ejemplo, los catalizadores.

El método de NMP fue representado originalmente por el caso de TEMPO. El TEMPO pudo ser aplicado exitosamente únicamente al estireno y sus copolímeros, debido al valor relativamente bajo de la constante de equilibrio. En el caso de acrilatos y metacrilatos se obtuvieron principalmente mezclas de oligómeros y polímeros. Se alcanzó cierta mejoría para la polimerización de acrilatos cuando se utilizaron nitróxidos con baja estabilidad térmica (4-oxi TEMPO). Recientemente se lograron mejores resultados al utilizar nitróxidos de mayor tamaño, por ejemplo derivados de fosfanatos de ésteres [1].

Cuando se utiliza TEMPO para NMP las reacciones se han llevado a cabo principalmente en masa y a altas temperaturas (> 120 °C), para acelerar la reacción. También se han reportado polimerizaciones en solución, dispersión y emulsión mediante este método. Como iniciadores se han utilizado, tanto una combinación de los convencionales (BPO, AIBN) y nitróxidos libres (aparentemente la mejor relación es 1:3:1) o bien alcoxiaminas previamente obtenidas. Los grupos terminales de las especies durmientes son alcoxiaminas y algunas especies insaturadas formadas de la abstracción de los átomos β -H u otros grupos activos formados en reacciones secundarias. La conversión de alcoxiaminas a otro tipo de grupos funcionales útiles en la reacción requiere reacciones de radicales. Por ejemplo, al hacerlos reaccionar con FeCl_3 , se han logrado obtener grupos con terminación halógeno. Las alcoxiaminas son relativamente caras, generalmente difíciles de retirar del final de la cadena, no disponibles comercialmente y por esto deben ser sintetizadas a nivel laboratorio.

A pesar de esto último es importante mencionar que este proceso no requiere el uso de un catalizador.

Los nitroxidos utilizados en los últimos años permiten el aplicar este método a monómeros acrilato, sin embargo, no es así con los metacrilatos. La síntesis y evaluación de nuevos nitroxidos es una de las áreas más importantes de investigación en NMP.

ATRP ha sido utilizado con éxito con un gran número de monómeros; Sin embargo, la homopolimerización de acetato de vinilo no ha sido posible por este método. El método ATRP ha sido utilizado con éxito en masa, solución, suspensión, dispersión y emulsión, dentro de un amplio rango de temperaturas, -20 a 130 °C. Se ha reportado cierta tolerancia al oxígeno e inhibidores en presencia de metales con valencia cero; esto indica la fortaleza de este método. La catálisis se basa en un metal de transición que regula el grado de polimerización y la polidispersidad. Esto facilita la obtención de copolímeros en bloque tales como poliacrilatos y polimetaacrilatos, tomando en cuenta que el oxígeno puede ser removido o reciclado del polímero final. Se han obtenido algunos resultados interesantes utilizando sistemas catalíticos fijos [1].

Tal vez la mayor ventaja de ATRP es que el grupo terminal de las cadenas no es muy caro, ya que se trata de halógenos. Esto es muy importante especialmente en cadenas cortas, debido al gran número de cadenas presentes en el sistema.

En el caso de ATRP se tienen una gran cantidad de iniciadores disponibles comercialmente. Por ejemplo: haluros de alquilo con *a*-fenilo, vinilo, carbonilo, ciano y compuestos que incluyen enlaces débiles con algún halógeno.

El campo de investigación en este método está enfocado a buscar mejores opciones de remoción y reciclaje del catalizador. El desarrollo de nuevos sistemas catalíticos hará que el uso de este método se extienda sobre otros monómeros no tan reactivos como los citados, por ejemplo olefinas.

Los sistemas de transferencia degenerativa, en particular RAFT, pueden utilizarse potencialmente con cualquier monómero polimerizable vía radicales libres. Sin embargo, las reacciones de vinilésteres son en apariencia más difíciles debido a la temperatura de reacción ($> 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) o para lo cual se suele sustituir los ditioésteres por xanatos.

Como se mencionó, todos los sistemas clásicos de radicales libres pueden ser tratados por RAFT; lo importante es que el agente de transferencia sea el adecuado. Los grupos terminales de las cadenas pueden ser tanto yoduros de alquilo, metacrilatos o tioésteres. Estos últimos dan color y cierto olor en el caso de especies de bajo peso molecular y requieren ser removidos químicamente. Algo muy importante es que los ditioésteres no están disponibles comercialmente.

Los oligómeros de metacrilato formados por la transferencia de cadena catalítica son eficientes tan solo en la polimerización de metacrilatos. No es necesaria la presencia de catalizadores en la transferencia degenerativa, ya que este papel lo toma el iniciador de radicales. Esto significa también que el iniciador puede incorporar algunos grupos terminales no deseados y el grado de terminación depende directamente de la cantidad de indicador activo.

Una desventaja potencial de la transferencia degenerativa es que siempre se presentan radicales de bajo peso molecular disponibles para la terminación. En contraste, en los sistemas ATRP y NMP, a ciertos valores de conversión sólo encontramos cadenas largas y, por lo tanto, terminan en forma más lenta. En el caso de RAFT y demás métodos de transferencia degenerativa se abren aún varias rutas de investigación. Es necesario encontrar grupos de transferencia más baratos y menos tóxicos.

En la *Tabla 2.2* podemos observar las diferencias entre los tres sistemas de polimerización radicalica controlada analizados, en cuanto a los principales monómeros utilizados, condiciones de operación y aditivos empleados.

	<i>NMP</i>	<i>ATRP</i>	<i>RAFT</i>
Monómero	-estirenos (TEMPO) -acrilatos y acrilamidas (nuevos nitroxidos) -NO meta acrilatos	-prácticamente todos los monómeros con dobles enlaces activados -NO acetatos de vinilo	-prácticamente todos los monómeros
Condiciones	-temperaturas elevadas (>120° TEMPO) -sensibilidad al O ₂	-amplio rango de temperaturas -30 a 150°C -tolerancia al O ₂	-elevadas temperaturas para monómeros poco reactivos -sensibilidad al O ₂
Grupos Terminales	-alcoxiaminas- necesitan química por radicales para transformaciones, relativamente caras, inestables térmicamente	-alquil (seudo haluros) - no es caro	-ditioésteres, metacrilatos -térmicamente estables -color/olor -necesitan química por radicales para transformaciones
Aditivos	-ninguno- NMP puede acelerarse con compuestos acilo	-los catalizadores (metales de transición) deben ser removidos o reciclados	-iniciador radical convencional -puede disminuir la funcionalidad -puede producir demasiadas nuevas cadenas.

Tabla 2.2 Comparación entre NMP ATRP y RAFT [1]

En los tres métodos de CRP analizados es importante mencionar que se aprecian las características de los procesos convencionales por radicales libres. Se presenta selectividad química (grados de reactividad), selectividad de reacción de grupos funcionales (reacción cabeza-extremo), estereoselectividad (tacticidad, y coeficientes de terminación muy similares a los calculados en sistemas convencionales). La principal diferencia es el hecho de que, mediante una iniciación rápida y extendiendo el tiempo de crecimiento de las cadenas de polímero de un segundo a horas, es posible llevar a cabo manipulaciones sintéticas e ingeniería macromolecular. Es posible controlar la topología de las cadenas, funcionalidades y composición en una manera similar a la presente en polimerizaciones iónicas vivientes.

Debemos mencionar que la proporción de cadenas terminadas y la pérdida de funcionalidades se incrementan con la longitud de cadena y la concentración de radicales libres en crecimiento. Por esto, para hacer crecer las cadenas, especialmente utilizando monómeros que se propagan en forma relativamente lenta como estirenos y metacrilatos, se requieren largos tiempos de reacción, dentro de los cuales la terminación entre radicales libres puede ser suprimida pero otras reacciones que rompen cadenas se hacen más importantes.

2.2 SISTEMAS HETEROGÉNEOS

Existen importantes razones a nivel comercial para tratar de implementar el mayor número de procesos posibles en sistemas heterogéneos; Las ventajas presentadas en el manejo y control del solvente y la mejor transferencia del calor generado en la reacción son las principales. En el caso de la Polimerización Radicálica Controlada la investigación en cuanto a la aplicación de las técnicas controladas de polimerización en este tipo de sistemas es tema de profundo interés en los últimos años [3].

2.2.1 POLIMERIZACIÓN HOMOGÉNEA

En este tipo de sistemas es esencial que el monómero y el polímero formado sea lo suficientemente soluble en agua. Algunos monómeros solubles en agua son aquéllos con grupos funcionales ácido, ácido estirensulfónico, ácido metacrílico, ácido acrílico, y con grupos funcionales heterocíclicos, 2-vinil piridina, 4- vinil-3- morfolina.

En el caso de las polimerizaciones en solución se utilizan varias técnicas de iniciación radical: térmica, redox, fotoquímica, electroquímica y radiólisis. Básicamente la polimerización sigue los mismos principios que los sistemas orgánicos. Por lo tanto hay algunos aspectos propios de la polimerización en solución. En particular, es frecuentemente observado que los monómeros con grupos ionizables colgantes se polimerizan mucho más rápido en solución acuosa que en masa o en presencia de solventes orgánicos. El grado global de polimerización para estos monómeros se incrementa hasta 2 órdenes de

magnitud en solución acuosa. Esta variación cinética es causada principalmente por la variación en la relación k_p/k_t , la cual es atribuida generalmente a los siguientes factores: [3]

1. La solvatación de las moléculas de monómero se presenta particularmente por la formación de enlaces de hidrógeno con el agua, esto altera la densidad de electrones en el doble enlace del monómero y por lo tanto en su reactividad.

2. El incremento en la disociación iónica de los grupos colgantes lo cual produce una gran repulsión electrostática entre los radicales crecientes.

3. La existencia de interacciones del polímero con el agua lo cual produce una capa de hidratación que ayuda a proteger el centro de propagación de radicales de la terminación.

El pH varía y la fuerza iónica influye en la polimerización de monómeros básicos y ácidos. Una de las consecuencias es que en la copolimerización los rangos de reactividad de los monómeros, cuando uno o ambos son polímeros ionizables, varía con el grado de ionización. En contraste, los monómeros que incluyen grupos neutros hidróxido son menos sensibles a las variaciones de pH y fuerza iónica.

2.2.2 POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEA

Si bien la polimerización en solución acuosa es de considerable interés, el número de monómeros solubles en agua limita su aplicación. Por otro lado, los procesos de polimerización en sistemas heterogéneos son aplicables a un número mucho mayor de monómeros. Además ofrecen ventajas prácticas a nivel industrial [3]

Actualmente la polimerización por radicales en sistemas heterogéneos es uno de los procesos industrial más importantes en la producción de polímeros sintéticos. Pueden utilizarse varios tipos de sistemas, en general difieren unos de otros en el estado inicial del sistema, en el mecanismo de formación de partícula, en el tamaño del producto obtenido y en la cinética de polimerización. A continuación una breve descripción de algunos sistemas heterogéneos de polimerización [5].

Precipitación. Este tipo de polimerización es aquella en la cual el monómero es soluble en la fase continua y en la cual el monómero no hincha el polímero, se presenta la formación de látex y la polimerización se lleva a cabo en la interfase partícula-agua. Este tipo de sistemas pueden ser analizados de manera similar a los sistemas de polimerización en emulsión.

Dispersión. En el inicio de la polimerización es necesaria la presencia de monómero, iniciador en fase orgánica y solvente orgánico en el cual el polímero formado sea insoluble, además, un estabilizador polimérico o una sustancia que lo forme al reaccionar con el polímero. La fase continua incluye los solventes, en los cuales es soluble el monómero pero insoluble el polímero. El polímero es formado en la fase continua y se precipita en una nueva fase de partícula la cual es estabilizada por surfactantes, dentro de la cual continúa la polimerización; tanto la fase continua como la dispersa son orgánicas. Se forman pequeñas partículas por agregación de cadenas poliméricas en crecimiento que se precipitan de la fase continua al exceder una longitud crítica de cadena. La coalescencia de estos precursores de partícula consigo mismos y con sus agregados tiene como resultado la formación de partículas coloidales estables; esto sucede cuando una cantidad suficiente de estabilizador cubre la superficie de las partículas.

Suspensión. El sistema inicial contempla la presencia de agua, monómero, surfactante y un iniciador soluble en la fase orgánica. Los ingredientes son similares a los presentes en una polimerización en emulsión, sin embargo, la polimerización se lleva a cabo en las grandes gotas de monómero presentes en el sistema, éstas forman la fase polimérica. Debido a que el polímero formado es usualmente insoluble en el monómero, el producto se presenta en forma granular, el principal producto obtenido por este tipo de polimerización es el PVC. Cuando el polímero es soluble en el monómero, se le conoce como polimerización de perlas, como en el caso del poliestireno cristal y el poliestireno expandible.

Emulsión Inversa. La polimerización comienza con una fase orgánica continua, surfactante, iniciador soluble, ya sea en agua o en fase orgánica, y un monómero soluble en agua. Las

gotas están formadas por agua y monómero y la polimerización se lleva a cabo en las gotas preexistentes.

Emulsión. Una polimerización en emulsión comienza con agua, monómero, surfactante y un iniciador soluble en agua; el monómero se encuentra en grandes gotas y en las micelas. La polimerización se lleva a cabo mediante la formación de una nueva fase orgánica, en la cual encontramos monómero y polímero estabilizado por el surfactante. El lugar en el cual se lleva a cabo la polimerización es la nueva fase orgánica (partículas) y no las gotas iniciales (monómero) presentes en la emulsión.

Mini emulsión. Como su nombre lo indica este tipo de polimerización es un paso intermedio entre las polimerizaciones en emulsión y en micro emulsión. Se necesita agua, monómero, surfactante y un co-surfactante. Este último debe ser seleccionado de tal modo que las gotas de emulsión que se forman al inicio de la polimerización son muy pequeñas, pero no estables desde el punto de vista termodinámico. Si las condiciones son seleccionadas cuidadosamente, toda la formación de partículas se lleva a cabo debido a la entrada de radicales en las gotas pre-existentes de mini emulsión las cuales son el centro de la polimerización.

Micro emulsión. Es necesaria la presencia de agua, monómero, surfactante y, generalmente, un co-monómero, al cual se agrega un iniciador soluble en agua. Se produce una micro emulsión estable al tener presentes gotas extremadamente pequeñas, más grandes que las micelas pero mucho menores que las gotas comunes de monómero. Se agrega un iniciador soluble en agua y el polímero se forma dentro de las gotas de la micro emulsión; el lugar en el cual se lleva a cabo la polimerización son las gotas. Las partículas que se obtienen como resultado en este tipo de polimerización son muy pequeñas y contienen pocas cadenas de polímero, esto último es una de las diferencias respecto a la polimerización en emulsión, en la cual las partículas obtenidas contienen un gran número de cadenas.

Las principales características de los sistemas comentados en esta sección, así como las diferencias entre ellos pueden ser apreciadas en la *Tabla 2.3*.

Existen dos sistemas de polimerización en medios heterogéneos de particular interés para este trabajo, en primer lugar se presentarán las características de la polimerización en emulsión ya que el entender este sistema nos permitirá comprender mejor los sistemas de polimerización en mini emulsión.

<i>Tipo de Polimerización</i>	<i>Radio de Partícula</i>	<i>Tamaño de gota</i>	<i>Iniciador</i>	<i>Fase Continua</i>	<i>Partículas</i>
Precipitación	50-300 nm	Monómero usualmente soluble en agua	Soluble en agua	Agua	Ausentes al inicio, el monómero no satura las partículas formadas
Dispersión	$\geq 1 \mu\text{m}$	Monómero soluble en la fase continua	Soluble en fase orgánica	Orgánica (solvente que no afecta al polímero formado)	Ausentes al inicio, el monómero satura las partículas poliméricas formadas
Suspensión	$\geq 1 \mu\text{m}$	$\approx 1-10 \mu\text{m}$	Soluble en fase orgánica	Agua	Monómero y polímero formado en las gotas preformadas
Emulsión Inversa	10^2-10^3 nm	$\approx 1-10 \mu\text{m}$	Soluble en agua o fase orgánica	Compuestos orgánicos	Monómero, agua y polímero formado
Emulsión	50-300 nm	$\approx 1-10 \mu\text{m}$	Soluble en agua	Agua	Ausentes al inicio, se forman partículas de polímero saturadas con monómero
Mini emulsión	30-100 nm	$\approx 30 \text{ nm}$	Soluble en Agua	Agua	Monómero, co-surfactante y polímero formado
Micro emulsión	10-30 nm	$\approx 10 \text{ nm}$	Soluble en Agua	Agua	Monómero, co-surfactante y polímero formado

Tabla 2.3 Diferencias entre los principales sistemas heterogéneos de polimerización [5]

2.3 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Los requerimientos básicos para llevar a cabo una polimerización en emulsión son: un medio de dispersión (agua), monómero, un iniciador soluble en agua y un emulsificante. El emulsificante se disuelve en agua a bajas concentraciones; en altas concentraciones, superiores a la concentración micelar crítica, forma agregados llamados micelas. El dodecilsulfato de sodio es un emulsificante típico, tiene un extremo hidrofóbico y otro hidrofílico. Cuando se forman las micelas, el extremo hidrofílico de cada molécula de emulsificante se pone en contacto con la fase acuosa dejando al interior de la micela el extremo hidrofóbico. De este modo, el interior de cada micela es altamente hidrofóbico [3,5].

Los monómeros pueden alojarse en el interior de las micelas, a esto se le llama solubilización del monómero, o bien formar grandes gotas de monómero (comparado su tamaño con el de las micelas) estabilizadas por el emulsificante [3].

La polimerización en emulsión convencional comienza en la fase acuosa, cuando los iniciadores solubles en agua se descomponen y generan radicales primarios. Estos radicales primarios se propagan en primera instancia en la fase acuosa y después entran a las micelas. La polimerización en emulsión se divide en tres intervalos. En el primer intervalo se generan las partículas de polímero. Las partículas de polímero continúan creciendo en la segunda etapa, al ir absorbiendo más monómero de las gotas de éste. Basándonos en el equilibrio termodinámico, la concentración de monómero en las partículas de polímero durante los dos primeros intervalos permanece relativamente constante. El segundo intervalo termina al consumirse todas las gotas de monómero. En el tercer intervalo la polimerización se completa cuando todo el monómero de las partículas es consumido, o bien se alcanza la conversión límite [5].

Los primeros estudios cinéticos de la polimerización en emulsión se limitaron a los efectos del iniciador y el emulsificante sobre el número de partículas y el grado de polimerización, en forma cualitativa. Smith y Ewart fueron los primeros que expresaron el postulado de

Harkin en una fórmula empírica que relaciona el número de partículas con el grado de iniciación y la concentración de emulsificante:

$$N_p = 0.37(\rho / \mu)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (2.5)$$

Donde N_p es el número de partículas en cada litro de agua, a_s , la superficie del área ocupada en cada unidad de peso de emulsificante, S , el peso de la concentración de emulsificante, ρ , la cantidad de radicales generados en la fase acuosa por la iniciación y μ es el grado de crecimiento de partícula.

La ecuación presentada indica que el número de partículas depende en un 60 % de la concentración del emulsificante y un 40 % de la concentración del iniciador.

De manera similar a la polimerización en masa y en solución ($R_p = k_p[M][R^*]$), donde $[R^*]$ es la concentración total de radicales, la rapidez de polimerización en emulsión, R_p , puede expresarse como:

$$R_p = k_p[M]_p \frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p} \quad (2.6)$$

Donde k_p es el coeficiente de propagación, $[M]_p$, la concentración de monómero en las partículas de polímero, N_p el número total de partículas en la mezcla reactiva, \bar{n} el número promedio de radicales por partícula, V_p el volumen total de las partículas y N_A es el número de Avogadro. La relación $N_p \bar{n} / N_A V_p$ representa la concentración total de radicales. Para calcular el grado de polimerización es necesario conocer los valores de las cuatro variables, $[M]_p$, N_p , V_p y \bar{n} .

Acorde con el esquema planteado por Smith-Ewart, la rapidez de polimerización en el intervalo I crece al incrementarse el número de partículas nuevas formadas, permaneciendo relativamente constante durante el intervalo II, ya que no se forman nuevas partículas, y la concentración del monómero dentro de las mismas, $[M]_p$ permanece casi constante debido al equilibrio termodinámico. La curva de conversión contra tiempo en este intervalo es muy

cercana a la linealidad. La ecuación de Smith-Ewart ha sido aplicada con éxito a monómeros con muy baja solubilidad en agua, por ejemplo al estireno. Sin embargo, muchos monómeros con alta solubilidad en agua discrepan de los valores esperados por esta ecuación; algunas de las causas de esto son:

1. Si el monómero es soluble en agua, por ejemplo acrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, etc., se presenta polimerización en la fase acuosa.
2. En caso de que la desorción de radicales se presente de manera significativa, el número promedio de radicales por partícula, \bar{n} , será menor a 0.5. Al ocurrir esto, el grado de polimerización no sigue lo planteado en la ecuación de Smith-Ewart. Varios polímeros de importancia industrial están dentro de este caso, por ejemplo el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilato de metilo y acetato de vinilo.
3. El modelo de Smith Ewart solo puede ser aplicado a los intervalos I y II. A altos niveles de conversión existe una gran cantidad de radicales coexistiendo en una partícula grande, y \bar{n} puede tener un valor superior a 0.5. Cada partícula puede ser imaginada como un pequeño reactor en masa y puede aplicársele por lo tanto la cinética en masa. El grado de polimerización es superior en la etapa III respecto a la presente en la etapa II. Ejemplos de esto son los casos de la polimerización en emulsión del metacrilato de metilo y el acrilato de butilo.

Se han realizado experimentos que confirman lo anterior, por esto la teoría de Smith-Ewart se limita sólo a los sistemas de monómero del tipo del estireno y a grados de conversión intermedios. Las investigaciones recientes se han enfocado a aspectos específicos de la polimerización en emulsión. Se ha avanzado en el entendimiento de la misma gracias a los avances en cinética en emulsión y la caracterización de polímeros. Un punto importante es que se han investigado los casos de homopolimerización, copolimerización inclusive terpolimerización en emulsión.

Se han desarrollado varios modelos para tratar de predecir distintos aspectos de la polimerización en emulsión, aunque solo algunos han sido desarrollados dando un panorama general de la misma.

2.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

A continuación se mencionan algunas de las ventajas que presenta este tipo de polimerización: [5]

- El calor generado por la reacción exotérmica propia de la polimerización por radicales libres es absorbido por el agua y disipado por la fase acuosa; en algunos casos es necesario el uso de un reflujo, producto de la condensación.
- Generalmente el grado de polimerización es mayor a aquél obtenido en un proceso similar llevado a cabo en masa.
- El polímero obtenido en emulsión tiene un peso molecular promedio en peso mayor al obtenido en masa.
- El polímero obtenido es un látex en lugar del sólido obtenido en masa o la solución viscosa obtenida en solución, de este modo es más fácil su manejo; el látex puede ser bombeado.
- Debido a que el peso molecular es muy alto en la ausencia de agentes de transferencia de cadena, se puede, al agregar de manera controlada estos últimos, obtener los pesos moleculares deseados para determinados productos, con ciertas características deseables.
- Tanto el proceso como el polímero obtenido tienen una base en el agua involucrada en el mismo, no en un disolvente, esto reduce los peligros tanto de seguridad, como ambientales.

-Una polimerización en emulsión puede dar como resultado altas conversiones de monómero en polímero, de este modo son evitados los problemas generados por el monómero residual.

-A pesar de las ventajas que representa el trabajar con polimerizaciones en emulsión, no deben perderse de vista ciertas desventajas muy importantes:

-El sistema generalmente presenta aditivos que pueden perjudicar la calidad del producto final.

-El proceso de separar el polímero del agua, por ejemplo por coagulación y deshidratación, eleva los costos de producción.

-Debido a que el proceso es heterogéneo e involucra al menos dos fases, los mecanismos son extremadamente complejos, difíciles de entender y de controlar.

2.3.2 INTERVALOS EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Debido a que las gotas de monómero actúan como alimentadores de monómero en la reacción, y debido a que las partículas de látex absorben el monómero al ser polimerizado, las gotas de monómero llegarán a agotarse; en este punto la fase de gotas desaparece. En la *Tabla 2.4* se resumen los detalles cualitativos correspondientes a cada uno de los tres intervalos presentes en la polimerización en emulsión [5].

<i>Intervalo</i>	<i>% de conversión promedio</i>	<i>Micelas</i>	<i>Gotas de monómero</i>	<i>Número de partículas</i>	<i>Tamaño de Partícula</i>	<i>Comentarios</i>
I	0-10	Presentes	Presentes	Aumenta	Aumenta	Periodo de Nucleación
II	10-40	Ausentes	Presentes	Constante	Aumenta	C _p constante
III	40-100	Ausentes	Ausentes	Constante	Constante	Disminuye C _p

Tabla 2.4 Detalles cualitativos de los tres intervalos de la polimerización en emulsión. [5]

Intervalo I: Es un periodo rápido, de transición, en el cual inicia la polimerización. Se caracteriza por el incremento en el grado de reacción debido a la nucleación de partícula; el número de partículas se incrementa.

Intervalo II: En este punto se presentan las tres fases: fase acuosa, fase látex y las gotas de monómero. El número de partículas de látex se mantiene casi constante con una relación monómero/polímero determinada por el balance entre la energía libre de mezclado (el polímero se aproxima a una dilución infinita dentro del monómero) y los efectos de la energía de superficie (el contacto limitado entre las partículas de látex hinchadas y la fase continua). Para mantener la relación monómero/polímero constante con las partículas de látex, el monómero migra de las gotas en emulsión, a través de la fase acuosa, hacia las partículas de látex. De este modo las partículas son continuamente alimentadas con monómero a través de la polimerización.

Cabe apuntar que no debe tan solo reemplazarse el monómero recién convertido en polímero, sino que este último también debe ser hinchado por el monómero. Durante este intervalo, los valores de la concentración de monómero dentro de las partículas de látex y el número de partículas en cada unidad de volumen en la fase acuosa no varían. Por lo tanto, este intervalo se asocia con un grado de polimerización relativamente constante.

Intervalo III: A medida que la polimerización avanza las gotas de monómero se consumen, lo cual indica el término del *Intervalo II*. En algunos casos, los sistemas pueden pasar del *Intervalo I* al *III*, esto quiere decir que las gotas de monómero desaparecen antes de que termine la formación de partículas.

Dentro del *Intervalo III* encontramos que en el sistema conformado por las partículas de látex y la fase acuosa, la mayor parte del monómero restante se encuentra en las partículas de látex; sin embargo, una pequeña cantidad del mismo se encuentra disuelto en la fase acuosa.

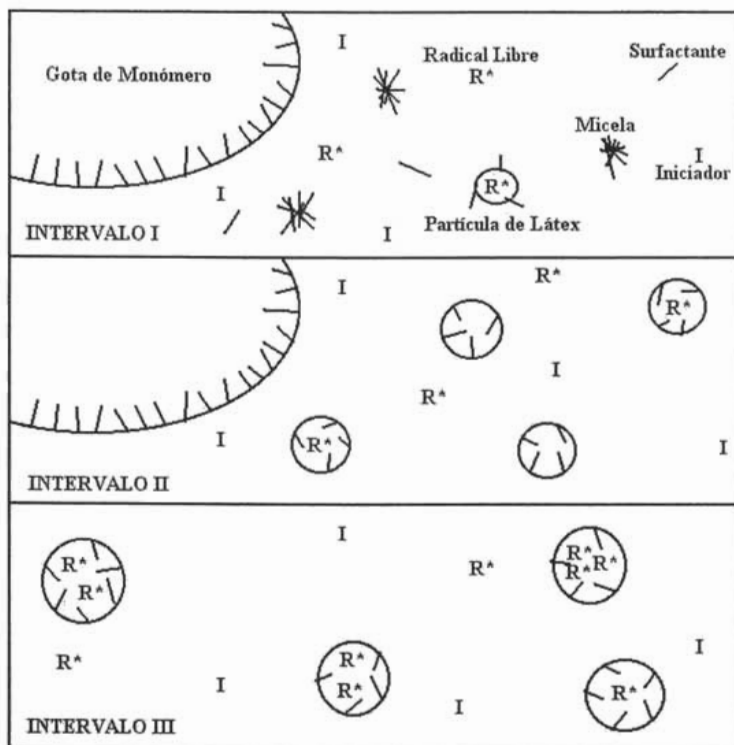


Figura 2.3 Los tres intervalos de la polimerización en emulsión [5]

Antes de iniciar la polimerización se presenta un periodo de inducción. En este periodo, los radicales primarios provienen de la descomposición del iniciador y se consumen por reacción con el oxígeno residual o algún otro inhibidor. Posteriormente se presenta un periodo de incremento del grado de polimerización, el *Intervalo I*. Debido a que el número de partículas en polimerización se incrementa, la rapidez polimerización aumenta. Después de este Intervalo existe un periodo en el la rapidez de polimerización se mantiene constante, el *Intervalo II*.

En la polimerización representada en la *Figura 2.4* el valor de \bar{n} , el número promedio de radicales libres en cada partícula, se mantiene constante durante el *Intervalo II*, el cual es seguido por un periodo en el cual el grado de polimerización decrece en forma constante, es decir, el *Intervalo III*.

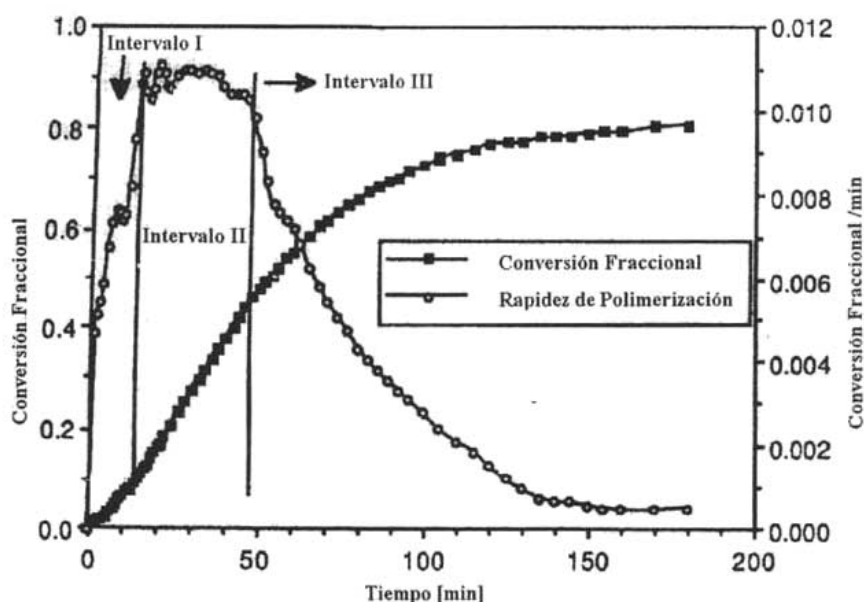


Figura 2.4 Conversión Fraccional de monómero en polímero (x) y la rapidez de polimerización (dx/dt) contra tiempo de estireno en un sistema de polimerización en emulsión observando los tres intervalos de polimerización. [5]

2.4 POLIMERIZACIÓN EN MINI EMULSIÓN

Este tipo de polimerización ofrece, bajo ciertas condiciones, algunas ventajas técnicas sobre los sistemas convencionales de polimerización en emulsión. La mini emulsión es preferida a la emulsión si, por ejemplo, la polimerización involucra un ingrediente muy insoluble en agua, el cual sería transportado muy lentamente a través de la fase acuosa en una polimerización tradicional en emulsión. Este ingrediente puede ser puesto directamente dentro de las gotas en mini emulsión, las cuales son el centro de la polimerización [6].

2.4.1 CARACTERÍSTICAS DE LA POLIMERIZACIÓN EN MINI EMULSIÓN

Dentro de la polimerización en emulsión es posible encontrar dos lugares en los cuales se produce la formación de partículas: las micelas (nucleación micelar) y en la fase acuosa (nucleación homogénea). La nucleación dentro de las gotas de monómero no es

considerada debido al gran tamaño y escaso número de las mismas; esto provoca una probabilidad muy pequeña de captura de oligorradicales formados en la fase acuosa. Sin embargo, si el tamaño de las gotas es lo suficientemente pequeño, pueden llegar a competir por la entrada de radicales, convirtiéndose entonces en el sitio principal de polimerización [6].

En el caso ideal, en el cual se producen el mismo número de cadenas de látex que gotas presentes en el sistema, es llamado mini emulsión. En estos casos se evita el complejo paso de nucleación presente en la polimerización en emulsión. Esto se logra al disminuir el tamaño de las gotas de monómero a un rango entre 50 y 500 *nm*, utilizando un esfuerzo cortante importante que puede ser producido por ultrasonido. La estabilidad de estas pequeñas gotas se logra por medio de la adición de un co-surfactante, como el hexadecanol o un ultra hidrófobo, como el hexadecano. La función del alcohol de cadena larga puede ser uno o ambos de los siguientes mecanismos: [3,6]

1. Limitar la coalescencia, formando una barrera en la superficie de las gotas por combinación con el surfactante.
2. Prevenir la difusión del monómero de las partículas pequeñas hacia las de mayor tamaño, al formar una presión osmótica dentro de las gotas de monómero.

El ultrahidrófobo actúa exclusivamente acorde con el segundo mecanismo mencionado.

En el caso de la polimerización en mini emulsión se pueden utilizar iniciadores solubles en agua o en la fase orgánica. En el caso de los iniciadores solubles en la fase orgánica se procede a disolver el iniciador en la fase monomérica, previo al proceso de miniemulsificación.

El iniciador soluble en agua puede utilizarse para iniciar la polimerización en la fase acuosa. El inicio de la polimerización desde la fase continua es muy similar a la que se

presenta en la polimerización en emulsión, en la cual el número de iniciadores solubles en agua es muy grande [6].

2.4.2 INICIADORES SOLUBLES EN FASE ACUOSA

La formación de los radicales primarios tiene lugar en la fase acuosa. Al variar la concentración del iniciador se observan variaciones en el tiempo de duración de los intervalos presentes en la mini emulsión. El *Intervalo I*, periodo de la nucleación de partícula, es mayor en cuanto a tiempo, a medida que se disminuye la concentración del iniciador. Una vez que todas las gotas son nucleadas, el monómero es consumido durante el *Intervalo III*. El número promedio de radicales por partícula, \bar{n} , es igual a 0.5 durante el *Intervalo III*, y es independiente de la cantidad de iniciador. El incrementar la concentración de iniciador no provoca una variación en la rapidez de polimerización durante este intervalo. Por otro lado, ha sido encontrado que en este tipo de sistemas la longitud de cadena del polímero obtenido es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador, con esto se comprueba que las reacciones en sistemas operados en mini emulsión se acercan a la polimerización radicalica ideal [6].

En el caso de los sistemas estireno/hexadecano, la cantidad de iniciador no afecta el número de partícula, por lo que la nucleación de gotas es por mucho el mecanismo dominante. En caso de ser de interés el hecho de que la nucleación homogénea sea el mecanismo dominante, puede utilizarse un iniciador del tipo redox, como el $(NH_4)_2S_2O_8/NaHSO_3$ o bien una combinación aún más eficiente (*hidroperóxido de cumeno* / Fe^{2+} /EDTA/sulfóxido de formaldehído) para iniciar la polimerización [6].

2.4.3 INICIADORES SOLUBLES EN LA FASE ORGÁNICA

La polimerización en mini emulsión permite el uso de iniciadores solubles solo en la fase orgánica. Esta opción es utilizada tanto con monómeros solubles en agua, como el metacrilato de metilo, MMA, para prevenir nucleación secundaria en la fase acuosa, o con monómeros con solubilidad acuosa muy baja, donde la concentración de monómero en la

fase acuosa no es lo suficientemente alta como para formar oligorradales que entren en las gotas.

Tras el calentamiento del sistema el iniciador se descompone y la formación de largas cadenas poliméricas largas, en cada gota, depende de la aparición de radicales dentro de las mismas, considerando que por cada molécula de iniciador se tendrán dos radicales. La presencia de un solo radical en cada gota depende de la desorción de uno de los radicales formados por descomposición del iniciador o bien por la absorción de un radical formado en la fase acuosa. Esto último provoca que los iniciadores solubles en la fase orgánica sean efectivos cuando uno de los dos radicales formados sea lo suficientemente hidrofílico como para favorecer la desorción [6].

2.5 SISTEMAS HETEROGÉNEOS CONTROLADOS

Ya se ha mencionado la importancia de poder implementar los sistemas de polimerización en medios dispersos. En el caso de la polimerización radicalica controlada esta importancia es aún mayor, considerando las ventajas que presentan estas técnicas al ser utilizadas sobre todo en el control del peso molecular, la distribución de pesos moleculares e inclusive la estructura y funcionalidad presente en el polímero.

2.5.1 CRP VIA NMP EN EMULSIÓN

Se han reportado estudios experimentales de polimerizaciones en sistemas heterogéneos utilizando la técnica NMP, tanto en suspensión, emulsión y mini emulsión. En el caso de emulsión se han logrado resultados en sistemas sembrados utilizando una alcoxiamina (*1-tert-butoxi-2-fenil-2-(1-oxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)etano*) como iniciador, a 125° C, durante 36 horas de reacción. Conforme aumenta la conversión, la distribución de pesos moleculares se extiende a especies de bajo peso molecular. Esto es evidencia de la presencia de terminación bimolecular, atribuida a los efectos de heterogeneidad del sistema, y la posibilidad de generación de radicales adicionales causada por la iniciación térmica. Los pesos moleculares experimentales son menores a los esperados teóricamente.

Los valores de la polidispersidad, PD, están dentro del rango de 1.41 a 1.54, incluyendo al polímero sembrado y, por lo tanto, las distribuciones de pesos moleculares muestran la presencia del mismo y del polímero producido por la presencia del nitróxido [7].

En el caso de las polimerizaciones en emulsión ab-initio se ha observado que a condiciones de altas temperaturas y prolongados tiempos de reacción el surfactante se descompone. A 130 °C, utilizando persulfato de potasio, KPS, como iniciador y sulfato de sodio dodecil, SDS, como surfactante, se ha encontrado que la adición de hexadecanol incrementa la estabilidad del látex [8].

A pesar de utilizar una enorme variedad de nitróxidos, en general los resultados de la polimerización en emulsión no han sido buenos, ya que se obtienen látex coagulados o conversión y pesos moleculares muy bajos. Los mejores resultados han sido obtenidos con *4-amino-2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidiniloxi (4-amino-TEMPO)* con el cual se alcanza 69% de conversión a 36 horas de reacción, con $M_n = 6000$ y $PD = 1.7$. Al utilizar *amino alcoxiamina* en lugar de *4-amino-TEMPO* se obtiene un 69% de conversión en el mismo tiempo pero se obtiene un $M_n = 42\ 000$ y $PD = 1.7$. Estos valores de PD son mucho mayores a los típicamente obtenidos para sistemas de polimerización NMP los cuales oscilan entre 1.1 y 1.3 [8,9].

Hasta fechas recientes no ha sido reportado un sistema de polimerización en emulsión por la técnica NMP de manera exitosa [7-9]. Mientras que en algunos casos se ha logrado la presencia de polímeros vivientes; aún existen problemas constantes en cuanto a la estabilidad coloidal.

2.5.2 CRP VÍA NMP EN MINI EMULSIÓN

En cuanto a la polimerización en mini emulsión utilizando nitróxidos, en los primeros sistemas se utilizó peróxido de benzoilo y TEMPO, con hexadecano como coestabilizador, a 125 °C, obteniendo látex estable con conversiones superiores al 90%, en 12 horas de tiempo de reacción Los pesos moleculares reportados alcanzaron valores de $M_n \cong 40,000$ y

la PD oscila entre 1.15 y 1.6. Al comparar los resultados obtenidos en mini emulsión con los obtenidos en masa, se encontró que estos últimos ocurrían en menor tiempo; esto fue atribuido a que se presentaba segregación del monómero en las gotas y a la difusión de las especies activas hacia la fase acuosa. El peso molecular variaba linealmente con la conversión, lo cual significa que se tiene un sistemas viviente [10-14].

En otros experimentos se utilizaron alcoxiaminas de gran tamaño [15] o bien un oligómero poliestirénico con terminación en TEMPO (TTOPS). En el segundo caso el oligómero ($M_n = 7050$) permitió que el número inicial de cadenas estuviera controlado. Los experimentos se llevaron a cabo a 125 °C, utilizando hexadecano como coestabilizador, y el surfactante aniónico Dowfax 8390, con un 5 ó 20% de TTOPS, alcanzando aproximadamente un 70% de conversión en 12 horas [16].

Los pesos moleculares teóricos siempre fueron mayores a los valores experimentales, y la diferencia se incrementaba a medida que aumentaba la conversión. Teóricamente se planteó que esto se debía al incremento en el número de cadenas debido a la iniciación térmica y/o la formación de polímeros de bajo peso molecular por la terminación irreversible. Estos factores, la iniciación térmica y la terminación irreversible fueron planteados como las causas del incremento en el valor de la PD durante la polimerización.

En la *Tabla 2.5* se incluyen las principales características de los trabajos reportados en la literatura en cuanto a sistemas de polimerización radicalica controlada vía NMP llevados a cabo en emulsión y miniemulsión.

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Experimental</i>	<i>Modelado</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Referencia</i>
E	Estireno	Alcoxiamina: 1-tert-butoxy-2-phenyl-2-(1-oxy-2,2,6,6-tetra methyl piperidinyl) ethane	Sí	No	Primer intento de NMP en emulsión. Polimerización sembrada; Aerosol MA-80 como surfactante; T= 125 °C, 36 h, PDI= 1.41-1.54, incluyendo semilla; conversión casi total	[7]
E	Estireno	4-amino-TEMPO (exitoso) y varios otros nitróxidos (no exitosos)	Sí	No	Polimerización <i>ab initio</i> ; KPS (iniciador) y SDS (surfactante), T= 130 °C; 50 h; conv ~ 60%; PDI= 1.23-1.7	[8]
M E	Estireno	TEMPO	Sí	No	KPS como iniciador, SDS estabilizador; t= 6 h; conv > 87%; PDI ~ 1.1-1.2	[11]
M E	Estireno	SG1: N-tert-butyl-N-(1-diethyl phosphono-2,2-dimethylpropyl)	Sí	No	T= 90 °C; AIBN: conv límite ~ 0.6 y PDI ~ 1.6; sistema redox (K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅): mucho mayor rapidez de polimerización, pero PDI > 2 (pérdida de carácter viviente)	[12]
M E	Estireno	TEMPO	Sí	No	BPO como iniciador; Dowfax 8390 como surfactante; hexadecano como coestabilizador; T= 125 °C; t= 12 h; conv > 90%; PDI ~ 1.15-1.6	[13] [14]
M E	Estireno	SG1	Sí	No	SDS como estabilizador; sistema de iniciación redox (K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅); SG1/ K ₂ S ₂ O ₈ = 1.2; PDI > 1.5; efecto de pH, relación monómero/agua estudiados; conv 50-100% en 8 h, pobre control	[10]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Experimental</i>	<i>Modelado</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Referencia</i>
E	Estireno	4 derivados de TEMPO (sustituidos en la posición 4), incluyendo 4-acetoxy-TEMPO (ATEMPO)	Sí	No	KPS ó AIBN (iniciadores) y SDS (surfactante); T= 120 °C; diferencias significativas entre los 4 nitroxidos (baja solubilidad= no control; alta solub= iniciación lenta, baja rapidez de polim.); con ATEMPO, t= 12 h, conv= 81%, PDI ~1.3; no PSD reportada (incierto el éxito de la polimerización)	[9]
M E	Estireno	TEMPO	Sí	No	KPS (iniciador); T= 135 °C; se estudiaron los efectos de la conc. de KPS y de la relación TEMPO/KPS; A 6h, conv 35-50%; PDI ~ 1.15-1.3	[15]
M E	Estireno	Oligómeros de estireno terminados por TEMPO como iniciador-controlador	Sí	No	Dowfax 8390 como surfactante. Efecto de la concentración del surfactante en el tamaño de partícula, número de partícula, conversión y peso molecular.	[16]
M E	Estireno	TEMPO	No	Sí	Estudio de la transferencia de masa interfacial del TEMPO. Equilibrio alcanzado rápidamente ($< 1 \times 10^{-4}$ s)	[17] [18]
M E	Estireno	TEMPO y alcoxiaminas	Sí	Sí	Estudios experimentales y de simulación con Predici en sistemas iniciados por KPS y alcoxiaminas	[19] [20]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Experimental</i>	<i>Modelado</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Referencia</i>
M E	Acrilato de n- Butilo	SG1	Si	No	T= 112 °C se realizan distintas técnicas de caracterización del polímero obtenido para estudiar la estructura del mismo.	[21]
M E	Estireno y Acrilato de n Butilo	SG1	Si	No	Se utiliza una alcoxiamina soluble en agua como iniciador. Se observa una mayor eficiencia del iniciador en el caso del Acrilato de n-butilo que en el caso del estireno.	[22]

Tabla 2.5 CRP vía NMP en Emulsión (E) y Miniemulsión (ME)

2.5.3 CRP VÍA RAFT EN EMULSIÓN [23 - 31]

El uso de agentes RAFT en sistemas de polimerización en emulsión de estireno [23-25] ha presentado ciertas complicaciones debido a la presencia de altos niveles de coagulación, separación de fases durante la polimerización y bajos grados de polimerización [24], como ha sido reportado en distintos trabajos en la literatura.

Algunos autores han trabajado en sistemas de polimerización en emulsión sembrada [23], lo cual permite realizar estudios cinéticos de entrada de radicales en las partículas, ya que se evita la complejidad cinética presente en el primer intervalo de la polimerización en emulsión [27].

Los procesos físicos presentes en los experimentos de polimerización en emulsión, tales como la entrada de radicales oligoméricos en las partículas y el mecanismo de partición de partícula provocan que el proceso RAFT, que implica cierta complejidad, sea mucho más complejo.

En algunos trabajos experimentales se utilizaron Xantatos [26] como agentes RAFT. Este tipo de agente puede utilizarse sin mayor problema en sistemas en emulsión debido a que no presenta problemas de estabilidad coloidal. Sin embargo, son incapaces de producir polímeros con baja polidispersidad, aún bajo condiciones ideales. Por otro lado el hecho de utilizar agentes muy activos en la interfase, tal como los agentes MADIX o los agentes RAFT con funcionalidad amida, parece favorecer el éxito en el experimento. El uso de agentes altamente insolubles en agua impide el transporte de estos y, por lo tanto, los resultados no son buenos.

Una de las principales dificultades que se presentan al utilizar agentes RAFT como controladores en sistemas en emulsión, es el transporte del agente RAFT hacia las partículas de látex. Esto puede solucionarse en parte al utilizar acetona como solvente adicional orgánico [28]. Con esto se facilita el transporte de especies hidrófobas en la fase acuosa del sistema de polimerización en emulsión [29].

Debido a las dificultades presentes en los sistemas de polimerización en emulsión controlados por agentes RAFT [28-31], los distintos grupos de investigación han enfocado sus esfuerzos en sistemas de polimerización en mini emulsión controlados por agentes RAFT, debido a las ventajas que se han mencionado en este trabajo y a que los agentes RAFT desarrollados para tales propósitos permiten obtener mejores resultados experimentales.

2.5.4 CRP VÍA RAFT EN MINI EMULSIÓN

Debido a los problemas experimentados observados con el uso de agentes RAFT en emulsión, distintos grupos de investigación han tratado de utilizar este tipo de controladores en otros sistemas dispersos. En cuanto a la aplicación de esta técnica en mini emulsión destaca el trabajo realizado por De Brouwer et al. [32] en el cual se estudia el uso de surfactantes iónicos y aniónicos, como estabilizadores de la morfología de las gotas, durante la polimerización de estireno y metacrilato de metilo.

Estudios posteriores concluyen que a pesar de que la mini emulsión es en teoría un ambiente propicio para la polimerización controlada vía RAFT, experimentalmente se presentan distintos fenómenos que permiten percatarse que no se entiende, aún en su totalidad, la interacción de los agentes RAFT con los componentes del sistema experimental [33-35]. Los resultados experimentales permiten suponer que se tiene una gran cantidad de oligómeros presentes en el sistema experimental, lo cual provoca un estado de saturación de moléculas por parte del monómero, superior a lo esperado. Esta puede ser la explicación de la inestabilidad presente en el sistema experimental. Para evitar lo anterior es necesario el incrementar la cantidad de estabilizador utilizado en el sistema.

Para evitar los problemas de difusión del agente RAFT en el sistema es necesario escoger un controlador que pueda permanecer en el sitio de la polimerización. En el caso de la polimerización en mini emulsión esto sería en las gotas de monómero.

Con base en los estudios anteriores, Lansalot et al. [36] desarrollaron un estudio sobre la influencia de la estructura del controlador en las polimerizaciones RAFT en mini emulsión. En ese estudio se analiza la diferencia en los resultados al utilizar como agente RAFT el *1-feniletil fenilditioacetato* (PEPDTA), el *cumil ditiobenzoato* (CDB) y el *1-fenil etil ditiobenzoato* (PEDB). El comportamiento en cuanto a la eficiencia observada de los controladores, en sistemas en masa, es consistente al utilizarlos en mini emulsión.

En el último año destacan las investigaciones realizadas por Shim et al [38] en polimerización en dispersión, en las cuales se utilizan agentes RAFT con ácidos carboxílicos como grupo funcionales terminales y la investigación realizada por Schork et al. [42], en la cual aplican por primera vez un sistema experimental de reactor continuo con multi tubos para una polimerización controlada por agentes RAFT en mini emulsión.

La *Tabla 2.6* incluye los trabajos reportados en la literatura en cuanto a sistemas de polimerización radicalica controlada llevados a cabo mediante agentes RAFT ya sea en emulsión o mini emulsión.

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Experimental</i>	<i>Modelado</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Referencia</i>
E	Estireno	Ditiobenzoatos	SI	No	Se observan altas polidispersidades	[23]
E	Estireno	ácido S-tiobenzoilo tioglicólico	Si	No	hasta ~ 40% conv, momento en que se presentó floculación masiva	[24]
E	Estireno	Ditioacetatos	Si	No	Polimerización sembrada de estireno; énfasis en transporte del agente RAFT y rapidez de polimerización	[25]
E	Acrilato de butilo	Agente RAFT amfifílico	Si	No	Polimerización en emulsión ab initio (no sembrada) de BA, usando la producción in situ de un copolímero en bloque de AA-BA que funciona como semilla	[27]
M E	Estireno y Metacrilatos	Ditiobenzoatos	Si	No	capa rica en monómero alrededor de partículas que ocasiona alta PDI (~3-5)	[32]
M E	Metacrilato de metio y acrilato de butilo	Diferentes agentes RAFT	Si	Si	Homopolimerizaciones de estireno, MMA y BA con diferentes agentes RAFT; también sintetizaron copolímeros en bloque estireno/ MMA y estireno/BA.	[33]
M E	Estireno	Diferentes agentes RAFT	No	Si	Estudio teórico basado en termodinámica de soluciones que propone la existencia de un estado "superhinchado" para gotas y partículas, que explica las inestabilidades observadas en RAFT ME	[34]
M E	Estireno Metacrilato de butilo	ditiobenzoatos	Si	No	Estudio de estabilidad en ME iónicamente; monómeros estudiados: estireno, BMA, EHMA; ditiobenzoato como agente RAFT	[35]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Experimental</i>	<i>Modelado</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Referencia</i>
E	Estireno	Ditioacetatos	Si	Si	Se utiliza un co-solvente para facilitar el transporte del agente RAFT a las semillas de polímero.	[28]
M E	Estireno	Ditioacetatos	Si	No	KPS como iniciador. T= 75 °C. Se obtiene mayores conversiones con el agente usado, PEPDTA, que con CDB y PEDB.	[36]
E	Ácido Acrílico Acrilato de Butilo	Amphiphatic	Si	No	PD = 1.11, Se produce un macro agente RAFT. Reporte de peso molecular.	[29]
E	Estireno	Xantatos	Si	No	Emulsión sembrada, uso de agentes con constante de transferencia baja (aprox.0.7). Estudio detallado de la entrada de radicales a la fase orgánica.	[26]
E	Metacrilato de Metilo	Suriniferter	Si	No	Sistema iniciado por radiación UV en ausencia de algún iniciador y de surfactante. Estudio de conversión, peso molecular y distribución de tamaño de partícula.	[30]
M E	Ácido Acrílico Estireno Acrilato de Butilo	Macro Agentes	Si	No	El macro agente RAFT actúa como estabilizador de la gotas. Se evita la nucleación secundaria.	[37]
E	Metacrilato de metilo Estireno Acrilato de Butilo	Xantatos	Si	No	Sistema sembrado con PMMA. Operación semi-batch Obtención de nanoestructuras de corazón-coraza con MW controlado.	[31]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Experimental</i>	<i>Modelado</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Referencia</i>
M E	Metacrilato de Metilo	Con grupo terminal de ácido carboxílico	Si	No	T = 60, 70 y 80 °C. Estudios sobre el potencial z y la conductividad del polímero.	[38]
M E	Acrilato de n-butilo	Multifuncional	Si	No	Se obtienen copolímeros con multibloques. Se reporta peso molecular	[39]
M E	Estireno y Acrilato de n-butilo	Ditioacetatos	Si	No	Composición de los copolímeros dependiente de los flujos utilizados, la temperatura o el momento en el cual se agrega el segundo monómero.	[40]
M E	Metacrilato de Metilo Estireno	Ditioacetatos	Si	No	Estudia el efecto de la variación de la concentración inicial de alguno de los monómeros en el copolímero.	[41]

Tabla 2.6. CRP utilizando controladores RAFT en, Emulsión (E) y Miniemulsión (ME)

Cuando se definieron los objetivos de este trabajo se decidió investigar el caso de polimerización controlada en mini emulsión debido a que este tipo de sistemas ha sido reportado en la literatura con mayor éxito utilizando distintos tipos de controladores en comparación con lo publicado referente a sistemas controlados en emulsión, debido a esto sería posible contar con datos experimentales que nos permitieran comparar los resultados generados mediante la implementación de los modelos, además es importante utilizar una herramienta como el paquete de simulación PREDICI® para el modelado de sistemas heterogéneos, de lo cual se han publicado escasos ejemplos en la literatura, además debido a las características de los sistemas en mini emulsión expuestas en este capítulo se supone que el modelado de este tipo de sistemas representa menor complejidad que otro tipo de sistemas, por ejemplo el caso de la polimerización en emulsión o en suspensión.

CAPÍTULO 3

IMPLEMENTACIÓN DE LOS MODELOS

3.1 ANTECEDENTES DE MODELADO DE SISTEMAS NMP

En la literatura han sido reportados varios modelos de simulación de sistemas de polimerización controlada, mediada por nitróxidos, ya sea en masa en o en solución.

En su modelo, Vereign et al. [43] derivaron las ecuaciones de momentos correspondientes a un sistema NMP ideal donde la propagación y la activación reversibles de los radicales eran las únicas reacciones involucradas. La exclusión de reacciones que describieran terminación radical e iniciación térmica no afectaron la habilidad del modelo para obtener los resultados previstos de PD a bajas conversiones de monómero, pero era incapaz de predecir polidispersidades a altas conversiones de monómero.

El modelo desarrollado por Shi et al. [44] se enfoca, tomando en cuenta un sistema de polimerización NMP ideal, a identificar los parámetros que controlan la cinética de la polimerización. Desde las ecuaciones del modelo se demuestra que las concentraciones de los radicales poliméricos activos y los nitróxidos libres alcanzan un estado estacionario, tras un periodo corto de tiempo, y la polimerización controlada es sólo posible durante el periodo de estado estacionario.

En sus trabajos, Fischer [45, 46] ha desarrollado modelos matemáticos para el estudio del papel que juega dentro de la polimerización la terminación radicalica irreversible, y las reacciones de transferencia de hidrógeno en NMP [47], para establecer el criterio que permita a la polimerización tener el carácter “viviente”, o controlado, manteniendo un tamaño de cadena razonable.

Greszta y Matyjaszewski [48] examinaron la influencia de la terminación radicalica, la transferencia al monómero y la iniciación térmica en un modelo de NMP basado en el estudio de sistemas en masa iniciados por alcoxiamina. En este trabajo se estimaron las constantes K_{eq} , k_a , k_d .

Implementando el modelo desarrollado por Zhu [49] es posible predecir, mediante el método de momentos, la conversión del monómero, el peso molecular promedio en número y la polidispersidad de la distribución de pesos moleculares, así como los efectos de la concentración de las especies presentes en el sistema y las constantes de equilibrio. Bonilla et al. [50] desarrollan un modelo detallado de este tipo de sistemas, para el caso de estireno, dentro de este trabajo se incluyen simulación y estimación de parámetros.

En cuanto a modelos desarrollados para sistemas de polimerización en mini emulsión realizados en presencia de nitróxidos, encontramos los presentados por Cunningham y su grupo [19, 20], los cuales han sido desarrollados en el paquete de simulación PREDICI®.

En estos trabajos se hacen estudios de sistemas iniciados con alcoxiaminas y persulfato de sodio, realizando en ambos casos estudios de población de radicales presentes en el sistema, acorde con el origen de los mismos, esto es, que distingue entre los radicales monoméricos formados en la iniciación térmica, en la descomposición de la alcoxiamina, y en la transferencia al monómero, ya sea de un radical polimérico o un radical monomérico.

Además, el modelo de la polimerización iniciada con persulfato de sodio incluye las reacciones de hidrólisis del sulfato, el equilibrio de disociación del ácido formado y la iniciación a partir de un grupo hidroxilo y el monómero, lo cual da origen a otra especie de radical monomérico.

3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA CONTROLADO POR NITRÓXIDOS

El sistema en estudio es una polimerización radicalica controlada de estirenos mediada por nitróxidos y en mini emulsión de estireno utilizando una alcoxiamina como sistema de iniciación y control.

El sistema experimental tomado como base para la validación del modelo es el reportado por Cunningham et al. [19], en el cual se muestran datos experimentales utilizando dos tipos de alcoxiamina como sistema de iniciación y control, la BST y OH-BST que son

radicales benzoilestirénicos terminados por nitroxidos, TEMPO y 4-hidroxil-TEMPO respectivamente. Sus estructuras se indican en la *Figura 3.1*.

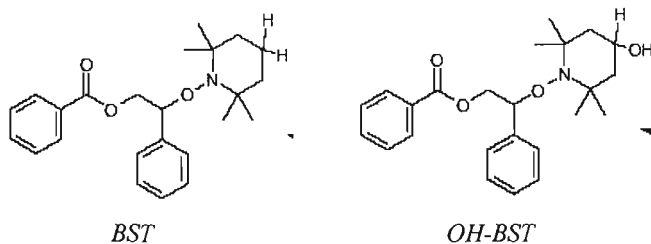


Figura 3.1 Alcoxiaminas utilizadas en el sistema.

La clave en los sistemas de polimerización controlados por medio de nitroxidos se encuentra en la activación reversible de radicales poliméricos por el nitroxido, en este caso TEMPO y OH-TEMPO, tal y como se observa en la *Figura 3.2*.

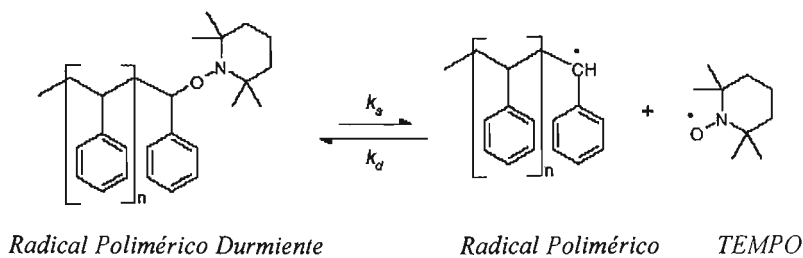


Figura 3.2 Activación reversible de radicales poliméricos por el nitroxido

En estudios realizados por distintos grupos de investigación [48, 51, 52], se ha demostrado que la alcoxiamina puede reaccionar en desproporción, dando como producto una hidroxilamina y una molécula polimérica muerta, con un grupo terminal insaturado, como se muestra en la *Figura 3.3*. A su vez la hidroxilamina puede reaccionar de la misma forma con un segundo radical polimérico y generar una molécula polimérica muerta y un nitroxido, como se muestra en la *Figura 3.4*.

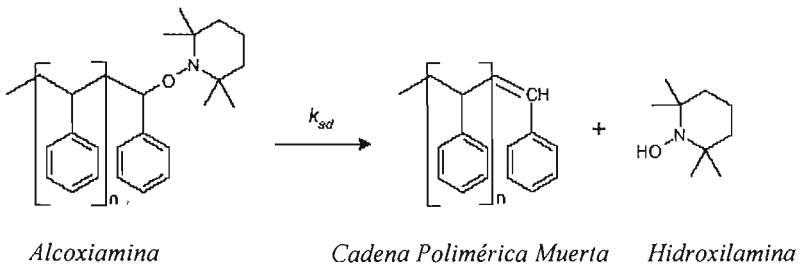


Figura 3.3 Desproporción de la Alcoxiamina

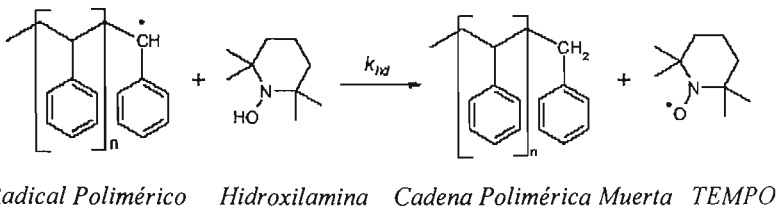


Figura 3.4 Desproporción de la Hidroxilamina

Una característica muy importante de los controladores utilizados es que, debido a la naturaleza hidrofóbica de sus moléculas, se considera que tanto la BST como la OH-BST son insolubles en agua. Por lo tanto, dentro del sistema en mini emulsión, se considera que las alcoxiaminas están presentes únicamente en las gotas de monómero.

Las cantidades iniciales de los compuestos utilizadas en las simulaciones corresponden a las presentes en la obtención de los datos experimentales de referencia, al operar el sistema a 135 °C. [19]. En la *Tabla 3.1* se incluyen las cantidades de los compuestos presentes en cada una de las fases.

<i>Fase Acuosa</i>	
Agua	120 g
SDBS	0.88 g
<i>Fase Orgánica</i>	
Estireno	30 g
Hexadecano	4.7 g
BST o OH-BST	Variable

Tabla 3.1 Especies presentes en el sistema experimental

Las corridas experimentales se llevaron a cabo variando la concentración inicial del iniciador, en este caso la BST o OH-BST, además, según se apuntó anteriormente, se calcularon, en trabajos previos del grupo de investigación de Cunningham [53], las concentraciones iniciales del monómero en cada una de las fases producto del equilibrio de partición de especies entre las mismas que se presenta en el sistema.

Como se ha comentado, los mecanismos involucrados en la polimerización en mini emulsión son similares a los presentes en la polimerización en emulsión, sin embargo la diferencia fundamental es el hecho que el sitio de la nucleación son las gotas de monómero y no las micelas formadas en el sistema. La estabilización de las gotas de monómero en mini emulsión requiere de la presencia tanto de un surfactante, en este caso el SDBS, llamado así por su nombre en inglés (sodium dodecyl benzyl sulfate), como de un co-estabilizador, función del hexadecano en el sistema.

<i>Especie</i>	<i>Concentración Inicial [Mol/L]</i>
M(ac)	1.5×10^{-2}
Mor)	6.6
BST(or) Sistema 1	6.3×10^{-3}
BST(or) Sistema 2	1.2×10^{-2}
BST(or) Sistema 3	1.9×10^{-2}
OH-BST(or) Sistema 1	6.0×10^{-3}
OH-BST(or) Sistema 2	1.2×10^{-2}
OH-BST(or) Sistema 3	1.8×10^{-2}

Tabla 3.2 Concentraciones Iniciales en ambas fases.

En el estudio presentado en este trabajo existen dos mecanismos de suma importancia, la nucleación de partículas y la partición de las especies entre las fases. En una polimerización en mini emulsión convencional, las gotas de monómero son nucleadas cuando un radical oligomérico formado en la fase acuosa alcanza un grado crítico de polimerización llamado z ; el carácter hidrofóbico del mismo provoca una entrada irreversible del radical en la gota de monómero.

Debido a que se supone que los controladores presentes en el sistema en estudio son insolubles en agua, la nucleación de gotas se lleva a cabo cuando el controlador se disocia

en la fase orgánica, esto es, dentro de cada gota. Debido a esto, dentro del sistema los radicales poliméricos presentes en la fase acuosa no serán producto de la disociación del controlador sino de las reacciones de transferencia al monómero e iniciación térmica, estos radicales tienen valores de solubilidad límite en agua, debido a lo cual entrarán en la fase orgánica.

La partición de las especies entre las fases se debe a que estos compuestos son solubles tanto en agua como en estireno, es decir, en las gotas formadas, la fase orgánica del sistema. Por lo tanto, existirá un equilibrio de concentración de estas especies entre ambas fases. Los estudios realizados por Ma et al. [53] indican que este equilibrio en el caso de las especies de bajo peso molecular, nitróxido, monómero y radicales monoméricos, es alcanzado casi de manera instantánea, con lo cual se mantiene el equilibrio entre las fases durante toda la polimerización. Dentro del modelo se supone que las concentraciones de estas especies de bajo peso molecular se encuentran siempre en un equilibrio entre las fases. Las concentraciones de equilibrio fueron calculadas por Cunningham et al. [19], basado en los coeficientes de partición de nitróxidos y datos de solubilidad reportados por Ma [53].

3.1.2 MODELADO DEL SISTEMA CONTROLADO POR NITRÓXIDOS

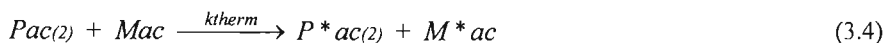
Dentro del modelo se incluyen las reacciones de iniciación por descomposición de la alcoxiamina, iniciación térmica, propagación, activación reversible de los radicales, transferencia al monómero y terminación por combinación birradical, desproporción birradical, desproporción de la alcoxiamina y desproporción de la hidroxilamina.

3.3.1 ESQUEMA DE REACCIÓN DEL SISTEMA CONTROLADO POR NITRÓXIDOS

A continuación se presenta el esquema general de reacción del sistema de polimerización radicalica controlada en mini emulsión mediada por nitróxidos, con alcoxiamina como iniciador. Para establecer una diferencia entre las especies presentes en la fase orgánica y la fase acuosa se utilizan las terminaciones “*or*” y “*ac*” respectivamente.

Iniciación por disociación de la alcoxiamina [54, 55]

La iniciación por disociación de la alcoxiamina (*Ior*) ocurre en la fase orgánica cuando el controlador, en este caso alcoxiamina, se descompone en una molécula de nitróxido (T^*or) y un radical primario de tamaño 1 (M^*or). Al ser la alcoxiamina insoluble en agua y, por lo tanto, encontrarse dentro de las gotas de monómero, una vez que éstas se han formado en el sistema, al disociarse, se presenta la nucleación de gotas.

Iniciación Térmica [48]

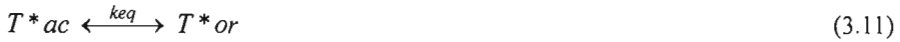
Los radicales libres se generan también por iniciación térmica. Esta iniciación ocurre tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, generando radicales monoméricos, (M^*ac) y (M^*or), y radicales diméricos ($P^*ac_{(2)}$) y ($P^*or_{(2)}$). En cada una de las fases se presenta un paso previo de dimerización del monómero presente en cada una de las fases, (*Mac*) y (*Mor*) generando los respectivos dímeros ($Pac_{(2)}$) y ($Por_{(2)}$).

Nucleación de Partícula [19]

Los radicales estirénicos presentes en la fase acuosa al alcanzar la longitud de dos unidades monoméricas, ($P^*ac_{(2)}$), son lo suficientemente activos como para difundirse hacia la fase orgánica, ($P^*or_{(2)}$). En este caso las unidades de TEMPO unidas a un radical monomérico,

(*TMac*) y (*TMor*), son consideradas del mismo modo que una unidad monomérica, debido a que tanto el estireno, como el TEMPO y el OH-TEMPO tienen valores similares de solubilidad acuosa.

Partición entre las Fases [53, 56]



La partición entre las fases de las especies químicas de bajo peso molecular son modeladas con una serie de equilibrios entre el monómero en la fase acuosa (*Mac*) y el presente en la fase orgánica (*Mor*), los radicales monoméricos en la fase acuosa (*M*ac*) y en la fase orgánica (*M*or*) y el TEMPO presente en la fase acuosa (*T*ac*) y el presente en la fase orgánica (*T*or*). Esta opción la presenta el simulador dentro de los “pasos de reacción” predeterminados.

Activación – Desactivación de Radicales [19, 48]

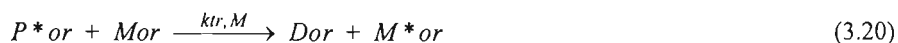


Los radicales monoméricos, (*M*ac*) y (*M*or*), o poliméricos, (*P*ac*) y (*P*or*), presentes en cualquiera de las dos fases pueden reaccionar con el TEMPO y formar radicales

durmientes, tanto monoméricos, ($TMac$) y ($TMor$), como poliméricos, ($TPac$) y ($TPor$). El coeficiente fue calculado con base en la ecuación de Arrhenius [19], para radicales poliestirénicos durmientes mediante TEMPO.

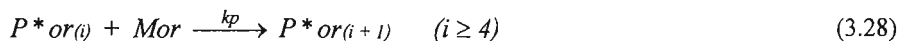
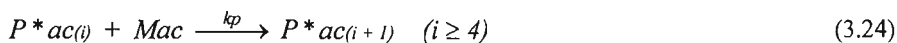
La constante cinética de desactivación de los radicales, dentro de la ecuación de equilibrio, k_d , es el mismo para los casos del TEMPO y del OH-TEMPO, debido a que la adición del grupo hidroxilo no afecta significativamente la reactividad del centro reactivo ni crea efectos estéricos sobre el nitróxido.[19] El valor de k_d es tomado del trabajo del Matyjaszewski [48], en el cual se afirma que el coeficiente k_d no es muy sensible a la variación de temperatura.

Transferencia al monómero [49]



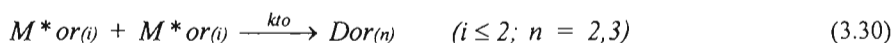
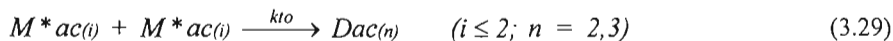
La reacción de transferencia de cadena al monómero (Mor) se presenta en la fase orgánica y tiene como resultado la formación de una cadena polimérica muerta (Dor) y un radical monomérico (M^*or).

Propagación [49]



Las reacciones de propagación se presentan en ambas fases. Los radicales estirénicos se propagan de manera mucho más rápida que los radicales poliméricos de cadena larga debido a efectos difusionales. La constante de propagación para las cadenas de longitud 4 o mayor, ($P^*ac_{(i)}$) y ($P^*or_{(i)}$), es k_p ; para los radicales de longitud uno (M^*ac) y (M^*or), dos ($P^*ac_{(2)}$) y ($P^*or_{(2)}$), y tres unidades estirénicas, ($P^*ac_{(3)}$) y ($P^*or_{(3)}$), se asume que los coeficientes son $k_{p1} = 4k_p$, $k_{p2} = 3k_p$ y $k_{p3} = 2k_p$ respectivamente [49].

Terminación por Combinación y Desproporción [57]



En cuanto a la terminación, tanto por combinación como por desproporción, cabe apuntar que se presenta tanto en la fase acuosa como en la orgánica. En este caso, una vez más varían las constantes cinéticas para los radicales poliméricos de tamaño hasta 3 unidades monoméricas, las cuales terminan únicamente por combinación llegando al tamaño límite de difusión. En ambos casos se obtienen cadenas muertas en la fase acuosa (Dac) y en la fase orgánica (Dor).

Desproporción de la alcoxiamina e hidroxilamina [48, 19, 51, 52]



La desproporción de la alcoxiamina, (*TPac*) y (*TPor*), y de la hidroxilamina (*TH*) ocurre tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica. Las constantes cinéticas en cada caso son las mismas para el TEMPO y el OH-TEMPO, debido a que el grupo hidroxilo no afecta la habilidad del nitróxido de atraer un hidrógeno, o la capacidad de la hidroxilamina correspondiente de donar un átomo de hidrógeno.

3.2 ANTECEDENTES DEL MODELADO DE SISTEMAS RAFT

Dentro de la literatura encontramos algunos modelos de simulación de sistemas controlados por agentes RAFT. El interés en este tipo de sistemas ha ido aumentando debido a la importancia de los grupos sustituyentes dentro de la estructura del controlador y los efectos cinéticos, químicos y físicos dentro del sistema reactivo.

En el modelo presentado por Li et al.[58] se desarrolla la cinética del sistema y se calcula la distribución de pesos moleculares por la vía del método de Monte Carlo. Por su parte, Zhang y Ray [59] desarrollan un modelo mucho más completo, ya que permite el estudio de sistemas desarrollados en reactores batch, semi-batch y continuos, utilizando el método de momentos. También plantean las ecuaciones de equilibrio donde el doble enlace π del agente de transferencia es atacado por un radical para formar un aducto intermediario que posee una estructura simétrica pero inestable.

En sus trabajos, Monteiro y Fukuda [60, 61] sugieren una terminación entre el aducto y los radicales de propagación, lo cual genera cadenas terminadas de tres brazos.

Destacan los trabajos presentados por Barner Kowolik et al. [62], debido a que utilizan el paquete comercial de simulación PREDICI®, pero solo para sistemas en masa. Algunas aportaciones de estos trabajos han sido el presentar un esquema cinético completo para este tipo de sistemas, el cálculo de la constante de equilibrio de adición - fragmentación del controlador y el estudio de distintos sistemas variando la relación [controlador]:[monómero].

La implementación en el programa PREDICI® de estos mecanismos de reacción RAFT es justificada desde el punto de vista matemático y mecanístico, por Wolkow et al. [63]

En cuanto al modelamiento de sistemas controlados por agentes RAFT en mini emulsión, no se han reportados modelos que puedan reproducir los datos experimentales reportados en la literatura. En su trabajo, Butté et al [33] mencionan el desarrollo de un análisis, combinando la experimentación y el modelamiento de sistemas controlados en sistemas heterogéneos. Sin embargo, no presentan resultados del sistema en cuestión.

Cabe mencionar que en el caso del modelamiento de la polimerización controlada por agentes RAFT, en sistemas heterogéneos, no se encuentran muchas referencias. Se menciona en distintos artículos que en algunos casos es difícil el entender la interacción del agente controlador con las sustancias presentes en el sistema. En el caso de los sistemas en emulsión, tal y como se ha mencionado, se han encontrado distintas complicaciones o fenómenos no esperados durante la experimentación [32-41].

3.2.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA CONTROLADO POR AGENTES RAFT

En este caso el sistema en estudio es una polimerización en mini emulsión controlada por un agente RAFT. El sistema experimental es el reportado por Claverie et al. [64]. En este trabajo, los investigadores reportan los resultados experimentales obtenidos al utilizar dos distintos agentes controladores, el ácido S-(tiobenzoil) tioglicólico, nombrado agente 1, y el ácido ditiobenzóico 1-fenil- etil ester, o agente 2, dentro del artículo.

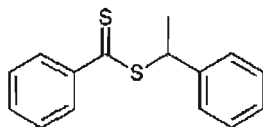


Figura 3.5 Agente Controlador RAFT 2

Para propósitos de este trabajo se intentan reproducir los resultados experimentales presentados en la literatura para el caso del Agente Controlador RAFT 2.

Como se sabe, la efectividad de los procesos controlados por agentes RAFT, si entendemos por eficiencia el control del peso molecular y los valores de polidispersidad, depende de los grupos Z y R presentes en el agente controlador.

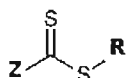


Figura 3.6 Estructura general de los controladores RAFT

En el esquema modelado se incluyen las reacciones de pre-equilibrio de transferencia de cadenas, las cuales solo serán efectivas en las primeras etapas de la polimerización. Después de cierto periodo de tiempo, el cual depende de la constante de transferencia de cadena del agente RAFT y de la concentración inicial de radicales libres, todo el agente RAFT presente en el sistema será consumido y el siguiente equilibrio no se presentará más en el sistema.

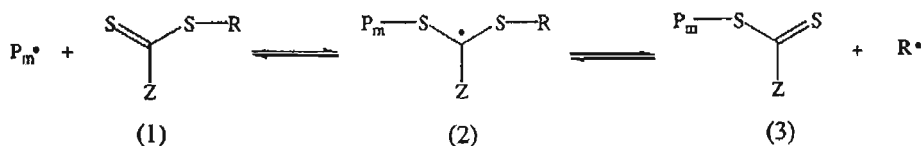


Figura 3.7 Ecuaciones del pre-equilibrio.

En la estructura (3) del pre-equilibrio, *Figura 3.7*, encontramos el llamado agente polimérico RAFT, un agente RAFT en el cual el grupo R del mismo ha sido substituido por una cadena polimérica con longitud de cadena n.

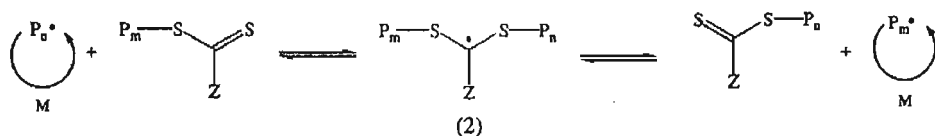


Figura 3.8 Ecuaciones de equilibrio.

Dentro de las ecuaciones de equilibrio, *Figura 3.8*, la estructura (2) presenta dos cadenas poliméricas de distinta longitud. Dentro del modelo se nombran dos distintas especies poliméricas para distinguir una cadena de otra. Lo anterior será explicado en la sección siguiente.

En cuanto al sistema experimental, cuyos resultados se toman como base para el modelado del sistema, se debe mencionar que se toma en cuenta la temperatura de operación, 80 °C, para el cálculo de la solubilidad del iniciador y del monómero en la fase acuosa. En cuanto al agente RAFT, se considera que permanece en la fase orgánica, debido a su alta insolubilidad en agua, lo cual disminuye enormemente la probabilidad de salida de los radicales, en especial el radical fenil-etilo. [64]

En el artículo de referencia del sistema experimental se menciona el uso de distintos iniciadores, sin embargo, se utilizan como referencia los resultados obtenidos al utilizar AIBN como iniciador, siguiendo una receta general de los compuestos presentes en la polimerización en mini emulsión controlada por agentes RAFT, utilizando SDS como surfactante, Hexadecano como co-estabilizador.

<i>Compuesto</i>	<i>Cantidad</i>
Agua	180 g
Agente RAFT 2	0.1 g
Hexadecano	3 g
Estireno	20 g
SDS	1.5 g
Na HCO ₃	0.008 g
Iniciador	0.1 g

Tabla 3.3 Especies presentes en el sistema experimental

Debido a que se considera que el agente controlador del sistema se encuentra presente únicamente en la fase orgánica del mismo, dentro de la fase acuosa, dentro de la cual tendremos pequeñas concentraciones de monómero e iniciador, solo habrá pequeñas

concentraciones de polímero. Así mismo, cabe recordar que las cadenas oligoméricas, al llegar a cierta longitud, son demasiado hidrofóbicas y se transportan hacia la fase orgánica del sistema, con lo cual entran a esta fase y siguen creciendo, pero en presencia del agente controlador.

3.2.2 MODELADO DEL SISTEMA CONTROLADO POR AGENTES RAFT

El modelo incluye las reacciones que se presentan en ambas fases. En la fase orgánica están incluidas las reacciones de iniciación por presencia del iniciador, propagación, transferencia de cadena al controlador, adición y fragmentación dentro del agente RAFT, reiniciación y terminación. Dentro de la fase acuosa encontramos las ecuaciones de iniciación por presencia del iniciador, propagación, crecimiento hasta el tamaño de cadena 2, cambio de fase de los radicales de tamaño 2 y terminación por combinación y por desproporción.

3.2.3 ESQUEMA DE REACCION DEL SISTEMA CONTROLADO POR AGENTES RAFT

Este es el esquema general de reacción propuesto en esta tesis para el caso de un sistema de polimerización radicalica controlada en mini emulsión, en presencia de agentes controladores del tipo RAFT.

Iniciación [62]



La iniciación se presenta por la disociación del iniciador. En este caso, el AIBN (I) se disocia dando origen a dos radicales primarios (I^*) que a su vez, al reaccionar con el monómero (M), generan cadenas vivas de tamaño 1 ($P^*(1)$), también llamados radicales monoméricos. Las constantes cinéticas utilizadas en el modelo son aquellas reportadas para sistemas RAFT iniciados con AIBN.[62]

En el modelo se consideran las concentraciones iniciales del monómero y del iniciador en ambas fases. Estos valores son calculados respecto a los coeficientes de solubilidad de cada una de las especies, tal y como se mencionó en la sección anterior.

La reacción de propagación se presenta en ambas fases. Se consideran dentro de este modelo iguales los valores de la constante de propagación, independientemente de si se trata de las primeras unidades monoméricas en la cadena o no.

Propagación [65]



Con la ecuación de transferencia dentro del modelo representamos el pre-equilibrio que se muestra en la sección anterior. Cabe recordar que la especie (*PRAFT*) representa un agente RAFT en el cual el grupo R, (*R**) del mismo ha sido substituido por una cadena polimérica de longitud “s”, (*P_(s)*).

Transferencia [62]



Las reacciones de adición-fragmentación dentro del modelo representan el hecho de que el agente RAFT tenga distintos substituyentes, ya sean el R y Z originales o bien cadenas poliméricas. Para lo anterior, se introducen en el modelo dos especies poliméricas nuevas, (*Q_(s)*) y (*S_(s)*) como productos de la reacción de adición, los cuales actúan como memoria de la longitud de cadena de las especies macrorradicales RAFT en la misma reacción. [62]

Adición



Para mantener el balance general en el proceso, cada una de las especies ($Q_{(s)}$) o ($S_{(s)}$) se descompone vía una reacción unimolecular en un macrorradical y en un agente macroRAFT con las correspondientes longitudes de cadena.

Fragmentación [62]



Con las constantes de la ecuaciones anteriores podemos calcular la constante de equilibrio del sistema. $K_{eq} = k_a/k_f$

Se considera la reiniciación con la misma constante que la iniciación por reacción del radical producto de la disociación del iniciador (k_i), se toma en cuenta la reiniciación mediante la reacción del grupo R^* del agente RAFT con el monómero, generando un radical monomérico o cadena de tamaño "1" ($P^*_{(1)}$).

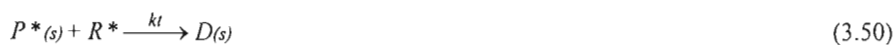
Reiniciación [65]



En cada uno de los tipos de terminación se utiliza una constante cinética típica para los sistemas de polimerización controlada por agentes RAFT. Obteniéndose en cada caso, ya sea mediante la reacción de las cadenas poliméricas vivas (P^*) con iniciador radical, grupo (R^*) del agente RAFT o con otra cadena viva, cadenas poliméricas muertas (D) de distintas longitudes de cadena.

Terminación [62]





Cabe mencionar que en el presente trabajo se propone un modelo sencillo, en cuanto al mecanismo RAFT se refiere. A últimas fechas se han presentado trabajos con modelos mucho más elaborados y con estudios cinéticos más minuciosos para polimerizaciones homogéneas. Sin embargo, el objetivo de la presente sección del trabajo es introducirnos en el modelado de sistemas controlados por agentes RAFT en fase heterogénea, lo cual no ha sido reportado hasta la fecha en la literatura.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 SISTEMA CONTROLADO POR NITRÓXIDOS

Una vez implementado el modelo dentro del paquete de simulación PREDICI®, se realizaron simulaciones para cada uno de los casos señalados en las *Tablas 4.1 y 4.2*. La variación presente en cada sistema consiste en el tipo de iniciador, ya sea BST o OH-BST y la concentración inicial del mismo.

Cabe mencionar que todas las simulaciones se llevaron a cabo en un equipo PC con procesador Pentium II, simulando 15 horas de polimerización.

Dentro de los resultados obtenidos se presentan tres apartados. En el primero se comparan los resultados obtenidos con aquellos reportados en la literatura, marcando mediante un número, acorde con la *Tabla 4.2* el sistema en estudio.

Como segunda parte se presenta una comparación entre el modelo implementado y el modelo reportado por Cunningham et al. [17] para el mismo sistema.

En la última parte se presentan los resultados que se juzgaron más importantes del análisis de sensibilidad paramétrica desarrollado.

4.1.1 COEFICIENTES UTILIZADOS EN EL MODELO NMP

Es importante apuntar que todos los coeficientes cinéticos utilizados durante las simulaciones han sido reportados con anterioridad en la literatura, por lo cual no fue necesario estimar algún parámetro, aunque el simulador tiene un método que permite ajustar parámetros a datos experimentales. En la *Tabla 4.1* se listan todas las constantes cinéticas usadas, sus valores, y las referencias de donde fueron tomadas.

Coefficiente Cinético	Descripción dentro del modelo	Valor o expresión	Referencia
k_a	Activación de radicales	$4 \times 10^{-3} M^1 s^{-1}$	[19]
k_d	Desactivación de radicales	$8 \times 10^7 M^1 s^{-1}$	[48]
k_{dim}	Dimerización	$3 \times 10^{-8} M^1 s^{-1}$	[48]
k_{therm}	Iniciación Térmica	$5 \times 10^{-8} M^1 s^{-1}$	[48]
k_p	Propagación en cadenas $i \geq 4$	$3 \times 10^3 M^1 s^{-1}$	[67]
k_{p1}	Propagación en cadenas $i = 1$	$1.2 \times 10^4 M^1 s^{-1}$	[68]
k_{p2}	Propagación en cadenas $i = 2$	$9 \times 10^3 M^1 s^{-1}$	[68]
k_{p3}	Propagación en cadenas $i = 3$	$6 \times 10^3 M^1 s^{-1}$	[68]
$k_{tr,M}$	Transferencia al Monómero	$6.6 \times 10^{-1} M^1 s^{-1}$	[69]
k_{to}	Terminación por Combinación en cadenas $i < 3$	$1 \times 10^9 M^1 s^{-1}$	[19]
k_{tc}	Terminación por Combinación en cadenas	$4 \times 10^8 M^1 s^{-1}$	[57]
k_{td}	Terminación por desproporción	$4 \times 10^6 M^1 s^{-1}$	[70]
k_{ad}	Desproporción de la Alcoxiamina	$1.5 \times 10^{-5} M^1 s^{-1}$	[71]
k_{hd}	Desproporción de la hidroxilamina	$7 \times 10^1 M^1 s^{-1}$	[72]

Tabla 4.1 Coeficientes Cinéticos presentes en el Modelo Controlado por Nitróxidos

4.1.2 COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON DATOS EXPERIMENTALES

Como primer paso para la validación del modelo se compararon los resultados obtenidos en el simulador con aquellos reportados en la literatura. Cabe mencionar que se contaba con resultados reportados para los sistemas iniciados tanto con la alcoxiamina BST, como con la hidroxialcoxiamina OH-BST, con tres valores distintos de concentración inicial dentro del sistema de control. Las condiciones iniciales para cada caso se detallan en la *Tabla 3.2*

4.1.2.1 CONVERSIÓN DEL MONÓMERO

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran los resultados de conversión del monómero contra tiempo obtenidos utilizando el simulador (CONV 1, CONV 2, CONV 3), comparándolos con los datos experimentales reportados por Cunningham et al. [19] (CONV EXP 1, CONV EXP 2, CONV EXP 3). El modelo es capaz de realizar aproximaciones muy cercanas a los datos experimentales de conversión de monómero. Cabe mencionar que el hecho de contar con mayor cantidad de corridas experimentales para cada caso nos permitiría analizar más a fondo la eficacia del modelo.

Podemos apreciar cómo existe una variación en la conversión del monómero respecto a la concentración inicial del iniciador; sin embargo, la variación es muy pequeña y no siempre se mantiene la misma tendencia, ya que a lo largo de la polimerización se observan periodos en los cuales es mayor la conversión de monómero en sistemas iniciados en presencia de concentraciones menores de iniciador; es decir, se observan traslapes entre las curvas.

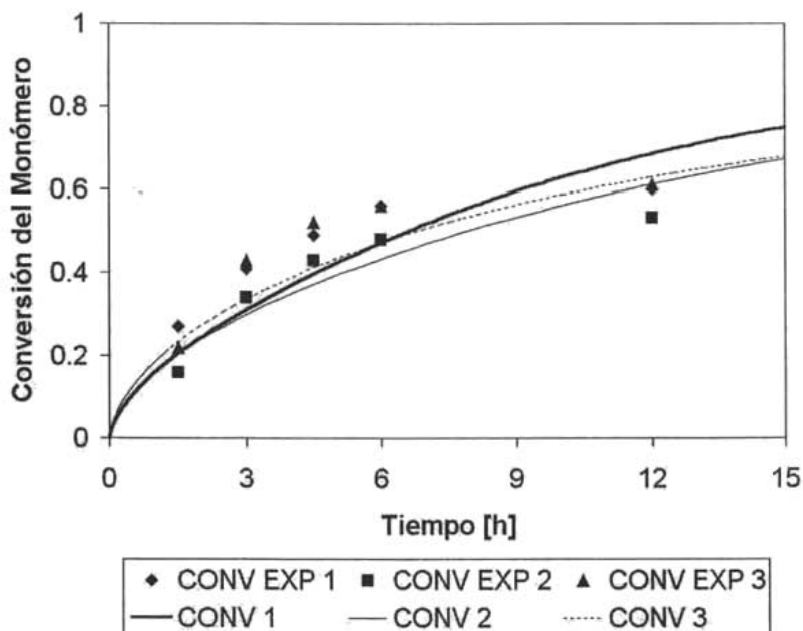


Figura 4.1 Conversión del Monómero en sistemas iniciados con BST

Según lo observado en sistemas de polimerización controlada mediados por nitróxidos e iniciados por alcoxiaminas [60], la conversión del monómero es controlada por la iniciación térmica del mismo, en este caso estireno, y no por la concentración inicial de este tipo de iniciadores. Ello puede explicar el traslape de las curvas observado en las Figuras 4.1 y 4.2.

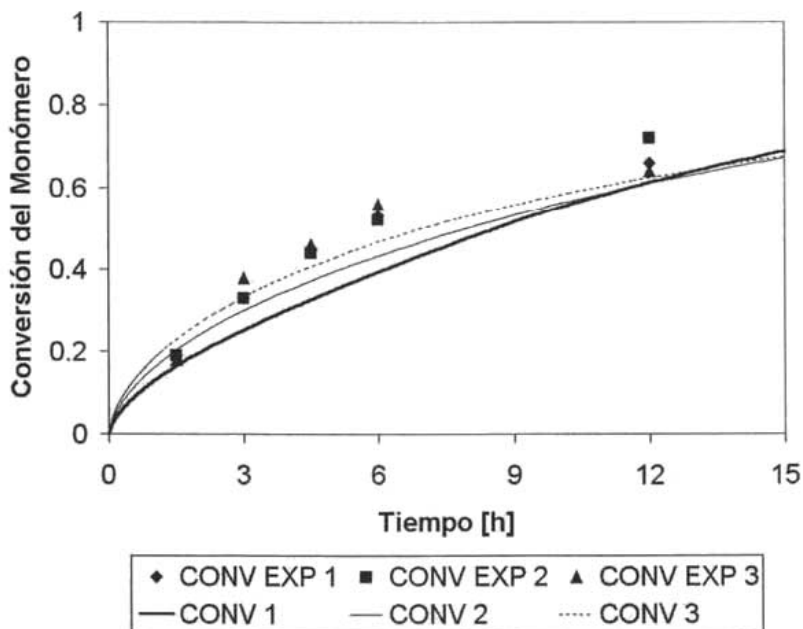
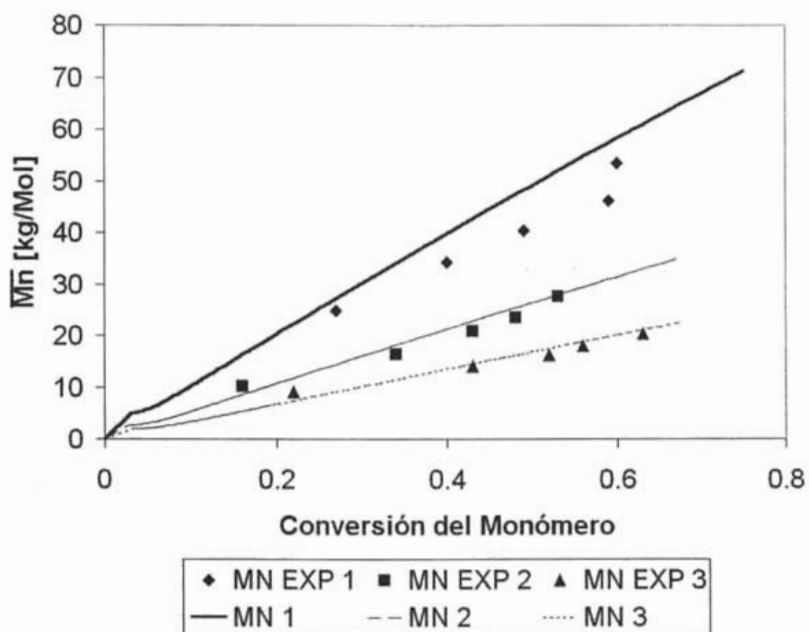
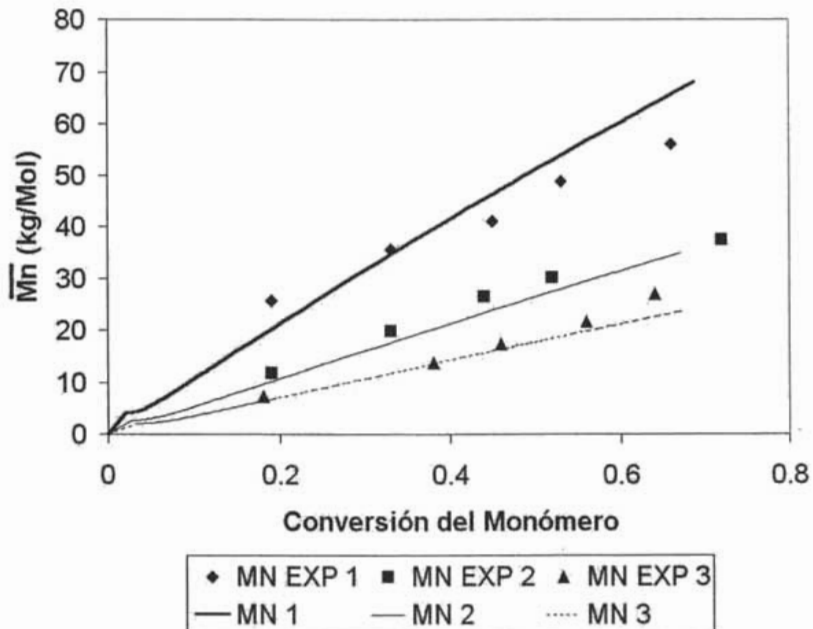


Figura 4.2 Conversión del Monómero en sistemas iniciados con OH-BST

4.1.2.2 PESO MOLECULAR

Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran los valores de Peso Molecular Promedio en Número obtenidos experimentalmente, y los obtenidos con el simulador. En este caso podemos apreciar cómo el modelo reproduce los valores experimentales en todos los casos, independientemente de las condiciones iniciales del sistema incluido el iniciador elegido. La concordancia es muy buena.

Figura 4.3 M_n en sistemas iniciados con BSTFigura 4.4 M_n en sistemas iniciados con OH-BST

El peso molecular promedio en número, \overline{M}_n , disminuye al aumentar la concentración del controlador, debido a que el número promedio de unidades de monómero incorporadas a cada cadena presente en el sistema disminuye al incrementarse el número de cadenas presentes en el mismo.

Otro punto importante a observar en estas dos figuras es el hecho de que el \overline{M}_n se incrementa de manera prácticamente lineal respecto a la conversión del monómero, lo cual indica que el crecimiento de las cadenas poliméricas ocurre de manera controlada.

4.1.2.3 POLIDISPERSIDAD

Del mismo modo que el presentado en las dos secciones anteriores aparecen en las Figuras 4.5 y 4.6 la comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y mediante el simulador.

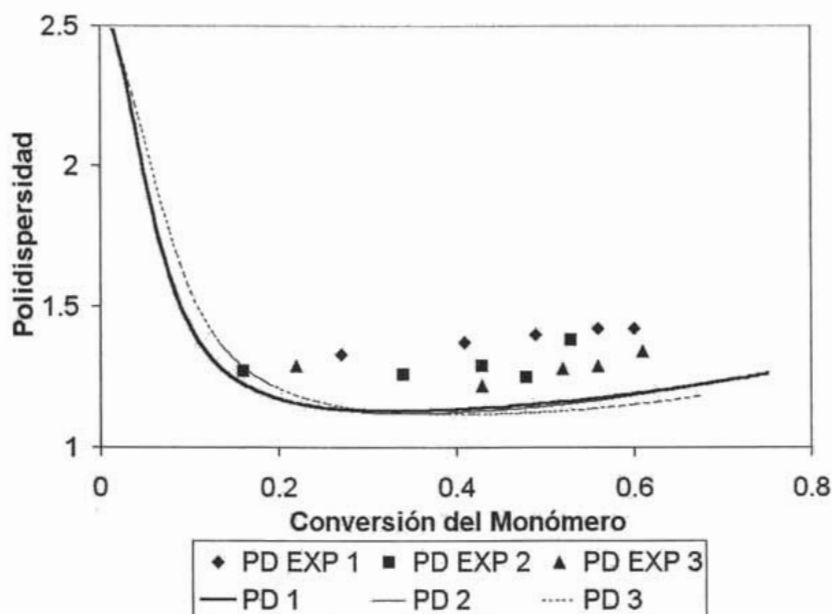


Figura 4.5 PD en sistemas iniciados con BST

Los valores teóricos obtenidos son, en todos los casos, inferiores a los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, siguen la misma tendencia. A bajos valores de conversión de monómero se predicen valores muy altos de PD, debido a la formación de especies con peso molecular muy variable, pero a partir de cumplirse en el sistema el 10% de conversión del monómero, el valor de la polidispersidad se mantiene por debajo de 1.5.

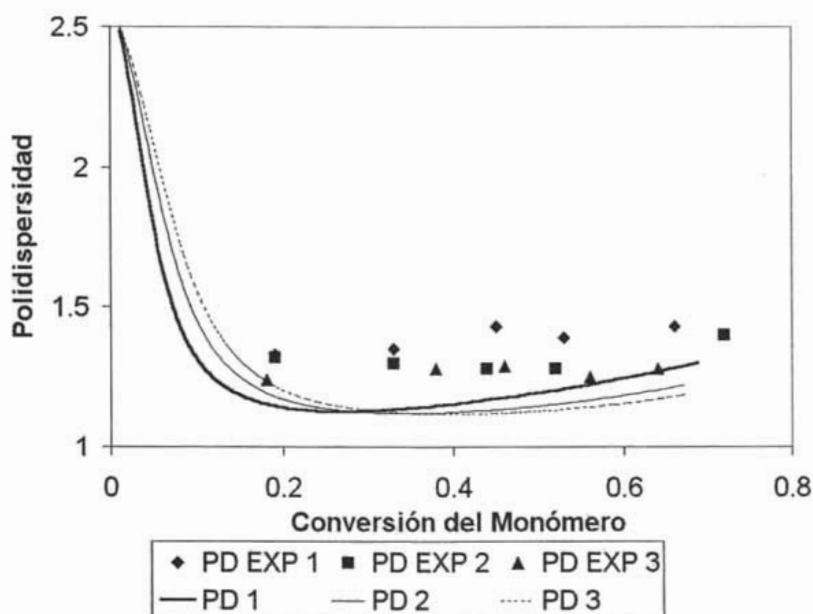


Figura 4.6 PD en sistemas iniciados con OH-BST

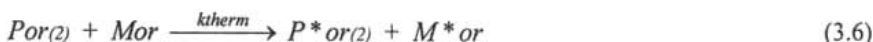
4.1.3 COMPARACIÓN CON OTRO MODELO

Como se mencionó en la sección 3.1.2, el presente trabajo se basó en la implementación del modelo desarrollado por Cunningham et al. [19] para el sistema en cuestión pero cabe apuntar algunas diferencias entre ese modelo y el implementado en esta tesis.

La iniciación térmica es presentada por el grupo de Cunningham en un solo paso, llamado iniciación térmica (4.1), mientras que en el presente trabajo se incluyen dos, la dimerización y luego la iniciación (ecuaciones 3.3 a 3.6), tomando como referencia el

trabajo de Greszta y Matyjaszewski [48], trabajo citado por el mismo Cunningham para el coeficiente de desactivación de radicales.

Esta es una diferencia importante entre los dos modelos, ya que la iniciación térmica es de gran importancia en la conversión del monómero, tal y como se mencionó en la sección 3.1.4, y en la formación de radicales durante la polimerización, afectando así los valores de polidispersidad.



Otra diferencia importante es el hecho de que Cunningham et al. presentan un esquema cinético diferenciando entre el origen de los radicales monoméricos, esto es, que asignan una variable distinta dentro del simulador a los radicales monoméricos activados por iniciación (debido a la disociación del iniciador), por iniciación térmica y por la transferencia al monómero, dependiendo del origen de la cadena, ya sea por iniciación o por iniciación térmica. Esto lo realizan en su trabajo debido a que llevan a cabo un estudio de población de los radicales según su origen. En el modelo presentado en esta tesis no se hace este tipo de distinción ya que se consideran a todos los radicales como iguales, en cuanto a reactividad, independientemente de su origen.

4.1.3.1 CONVERSIÓN DEL MONÓMERO

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran los resultados de las simulaciones realizadas por el grupo de trabajo de Cunningham (denotados por la letra R) y los obtenidos mediante la

implementación de nuestro modelo (T) según las condiciones de reacción establecidas en las *Tablas 3.1* y *3.2*.

Los resultados presentados en la referencia son de un valor mayor durante la mayor parte del tiempo de reacción en el sistema iniciado por BST y durante toda la reacción en el sistema iniciado por OH-BST.

Lo anterior puede atribuirse a la diferencia que existe entre los modelos en la iniciación térmica, aunque cabe apuntar que en la literatura los valores obtenidos son prácticamente idénticos, independientemente del iniciador utilizado y de la concentración inicial del mismo, aspecto que no se reproduce en el modelo implementado en este trabajo ya que se aprecia una dependencia de los resultados obtenidos respecto a la concentración inicial del iniciador en el sistema.

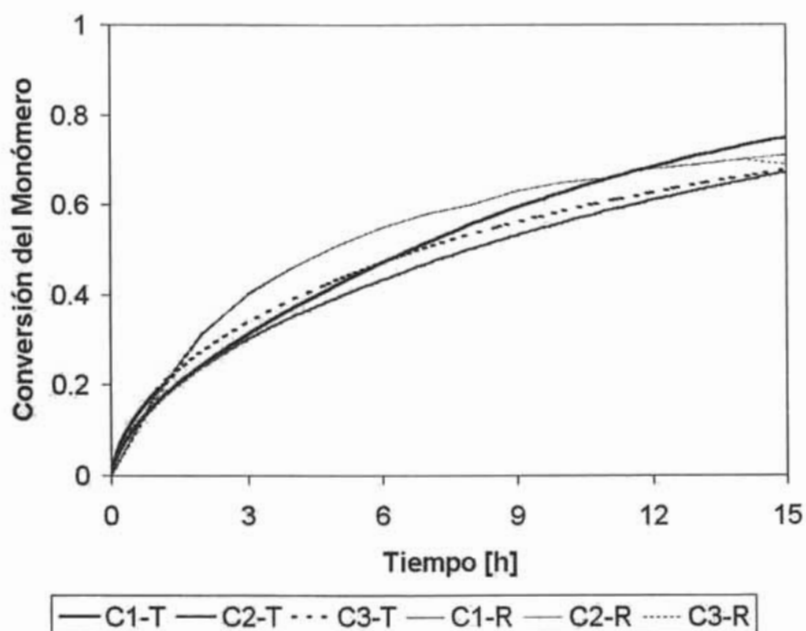


Figura 4.7 Comparación entre valores obtenidos en sistemas iniciados por BST

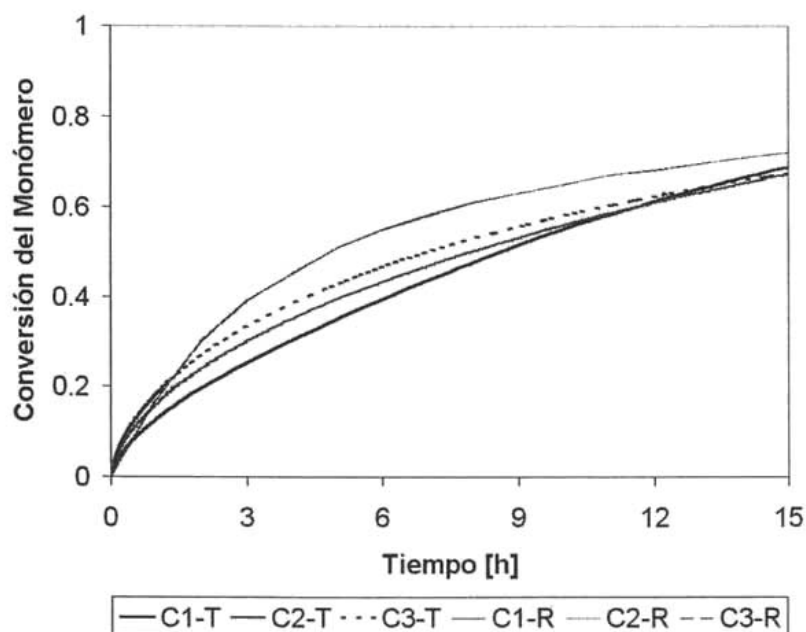


Figura 4.8 Comparación entre valores obtenidos en sistemas iniciados por OH-BST

4.1.3.2 PESO MOLECULAR

En este caso los resultados de la referencia bibliográfica (R) y los presentados en esta Tesis (T) del peso molecular promedio en número respecto a la conversión del monómero son muy similares. Se presenta una mayor diferencia en el caso 1 en el cual se lleva a cabo la reacción con una menor concentración inicial del controlador.

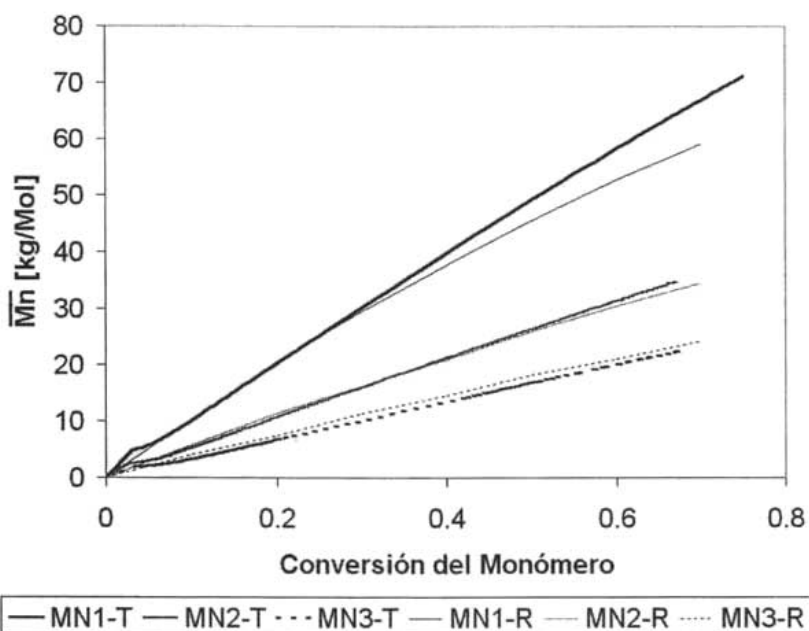


Figura 4.9 Comparación entre valores obtenidos en sistemas iniciados por BST

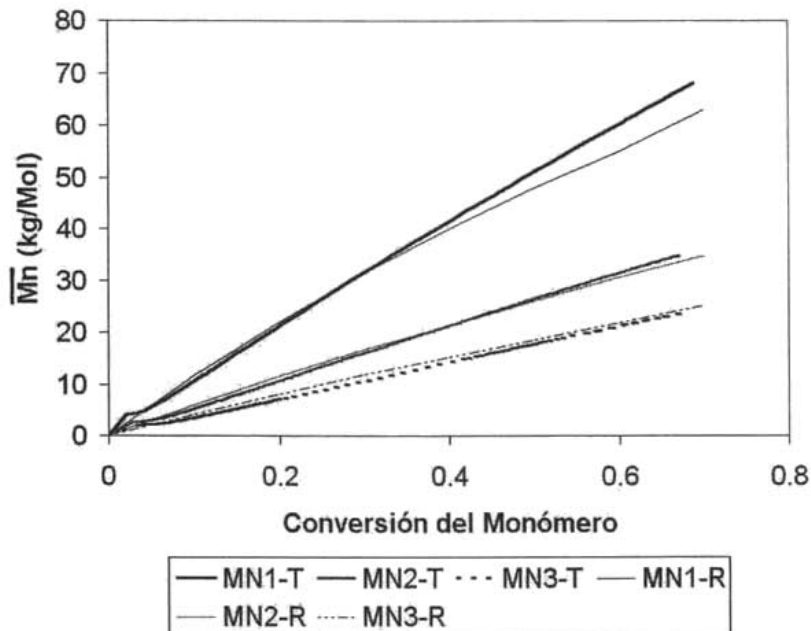


Figura 4.10 Comparación entre valores obtenidos en sistemas iniciados por OH-BST

4.1.3.3 POLIDISPERSIDAD

Las Figuras 4.11 y 4.12 son la comparación entre los resultados obtenidos con el modelo implementado (T) y el modelo reportado por Cunningham et al. (R). Se puede apreciar que los valores obtenidos son menores a los reportados en la literatura. Al igual que en la comparación hecha respecto a la conversión del monómero, se puede atribuir cierta variación en los resultados debido a la diferencia entre el modelado de la iniciación térmica, ya que el factor de radicales por esta vía y la acumulación de cadenas muertas influyen directamente en los valores de la polidispersidad.

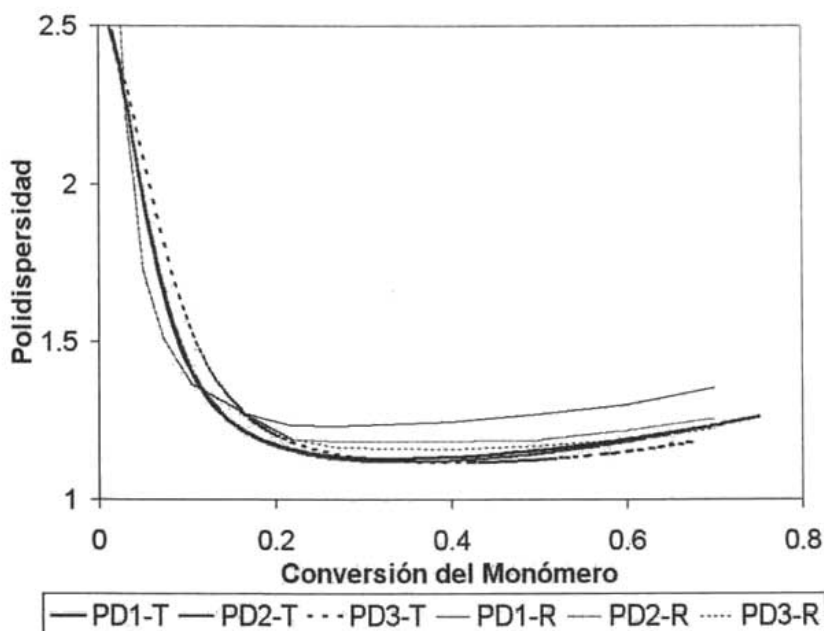


Figura 4.11 Comparación entre valores obtenidos en sistemas iniciados por BST

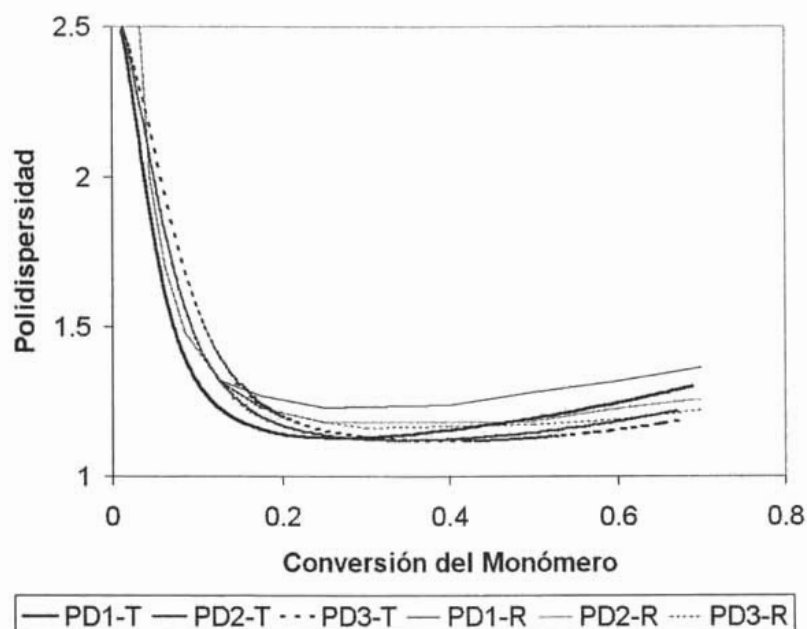


Figura 4.12 Comparación entre valores obtenidos en sistemas iniciados por OH-BST

4.1.4 SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA

Tras comparar los resultados obtenidos mediante la implementación del modelo con los resultados experimentales reportados en la literatura y comparado con el modelo desarrollado por Cunningham et al. [19] surgen varias preguntas dentro del análisis de resultados, en especial respecto a la importancia de la iniciación térmica en este tipo de sistemas.

A continuación se presenta el estudio de sensibilidad paramétrica realizado para los coeficientes utilizados en el modelo. Cabe mencionar que se llevan a cabo simulaciones variando el valor de cada coeficiente y, dado el caso, el valor de los coeficientes afectados al variar algún otro, según la relación entre ellos presentada en la sección 4.1.1, se toma como base el valor reportado en la literatura para cada coeficiente (1), una simulación con

el valor del coeficiente a la mitad (0.5), con el doble del valor del coeficiente (2) y sumando o restando un orden de magnitud al valor presentado en la *Tabla 4.1* (+1) ó (-1).

En primer término se realiza el estudio de sensibilidad paramétrica del coeficiente de equilibrio $K_{eq} = k_a/k_d$, cuyo valor en el sistema es 5.0×10^{-11} .

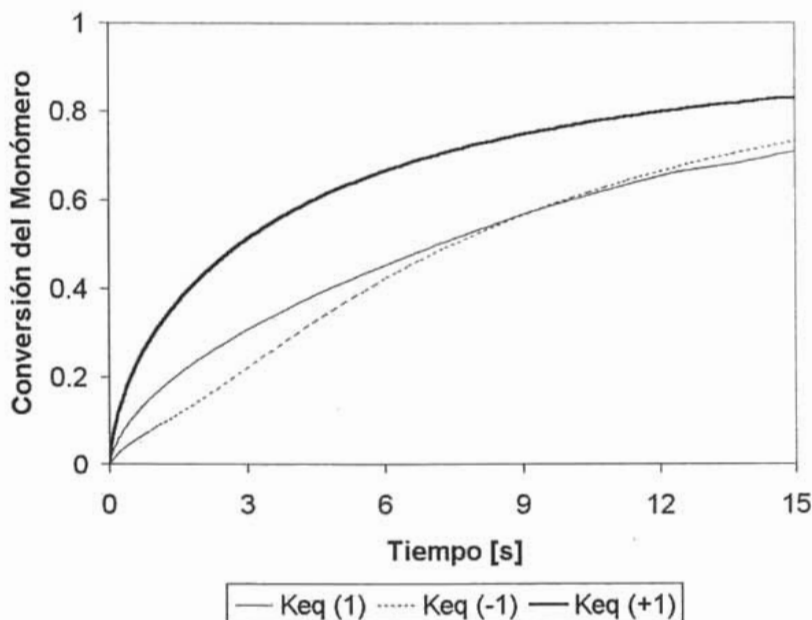


Figura 4.13 Efecto de K_{eq} en la Conversión

En la *Figura 4.13* observamos como el aumentar en un orden de magnitud el valor de K_{eq} tiene un importante efecto en la conversión de monómero, ya que se favorece la activación tanto de radicales TEMPO como de radicales poliméricos. Debemos recordar que la constante de equilibrio K_{eq} influye tanto en la activación o desactivación de radicales monoméricos o poliméricos y radicales TEMPO, así como en la activación, por disociación del iniciador, de radicales TEMPO (esquema cinético de la sección 3.1.4). Sin embargo, al disminuir en un orden de magnitud el valor de $K_{eq} = k_a/k_d$ se presenta un efecto inverso al esperado pues al final del tiempo de reacción se obtiene mayor conversión que con el valor original.

En cuanto al efecto en los valores de polidispersidad, en la *Figura 4.14* se aprecia que al ser menor el valor de K_{eq} , y por lo tanto favorecer la presencia de especies durmientes dentro del sistema, la PD aumenta recordando que también se tendría un menor número de radicales TEMPO, caso contrario al favorecer la presencia de radicales y disminuir el número de especies durmientes, con esto se tendría un sistema menos controlado, más cercano a un sistema convencional por radicales libres.

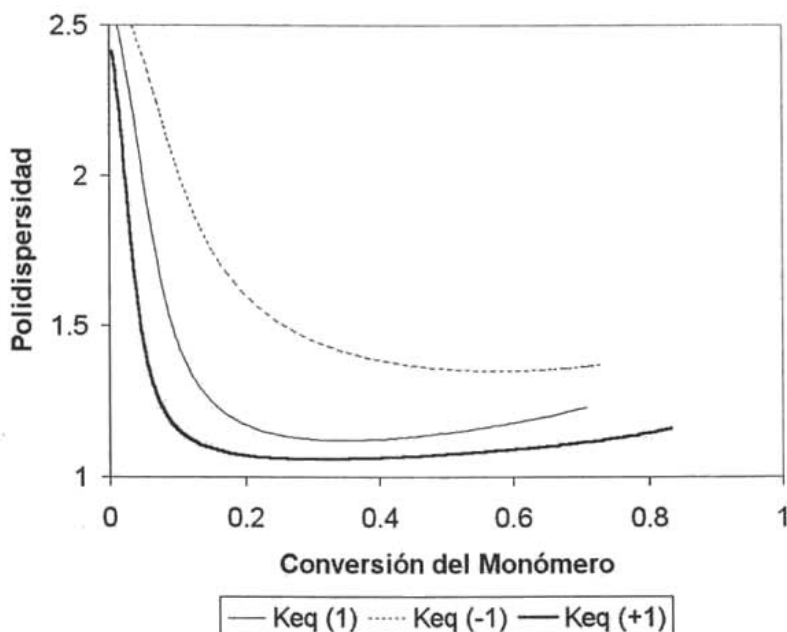


Figura 4.14 Efecto de K_{eq} en la Polidispersidad

La *Figura 4.15* refuerza el hecho de que al variar el valor de K_{eq} se afecta la presencia de radicales libres, en este caso observamos la variación de concentración de radicales TEMPO en la fase orgánica del sistema.

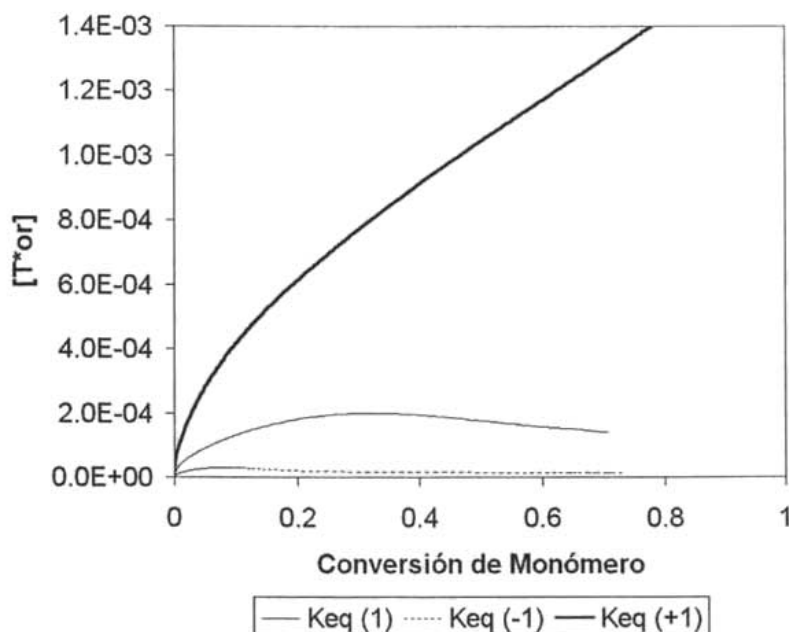


Figura 4.15 Efecto de K_{eq} en la concentración de radicales TEMPO en la fase orgánica

En las siguientes figuras se muestra el efecto de la variación en el valor de la constante de dimerización, k_{dim} , en la conversión del monómero (Figura 4.16), en la PD (Figura 4.17) y en la concentración de dímeros en la fase acuosa del sistema (Figura 4.18).

En cuanto a la conversión, Figura 4.16, observamos un comportamiento acorde con la variación del valor de la constante de dimerización. Al incrementar en un orden de magnitud el valor de esta constante observamos un incremento importante en la conversión del monómero. Con esto reforzamos la importancia de la iniciación térmica dentro de este tipo de sistemas (sección 3.1.4) y la importancia de la diferencia en el modelo de referencia y el implementado en este trabajo (sección 4.1.3).

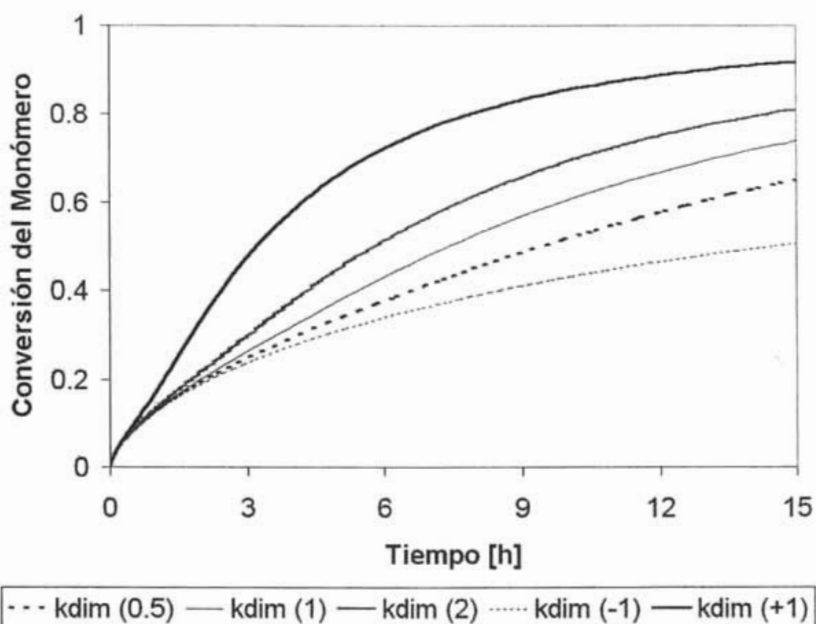


Figura 4.16 Efecto de k_{dim} en la conversión

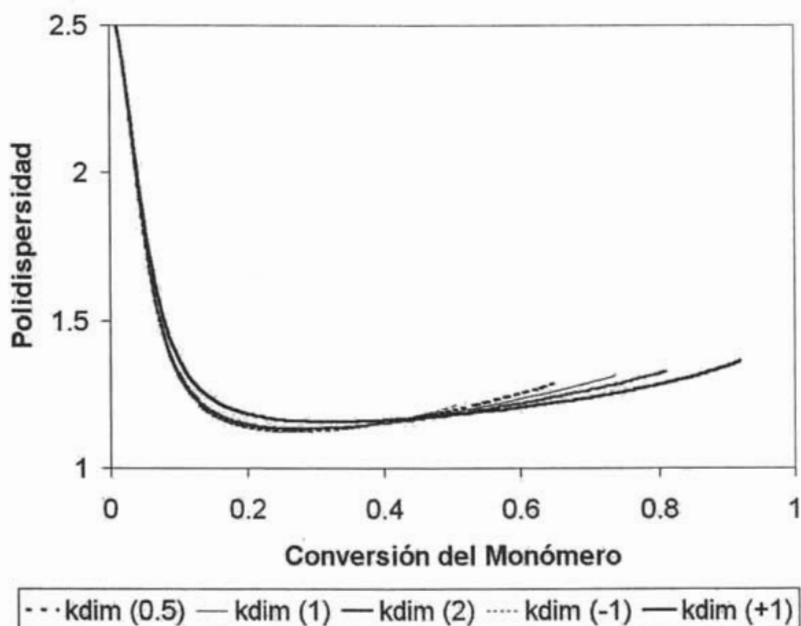


Figura 4.17 Efecto de k_{dim} en la Polidispersidad

A pesar de lo anterior, el valor de la PD no varía de manera significativa en el análisis de sensibilidad paramétrica del parámetro k_{dim} , esto se observa en la Figura 4.17.

Donde se aprecia un comportamiento acorde con la variación de este parámetro es en la concentración del dímero, en mol/L, (Figura 4.18), dentro de la fase orgánica, este resultado es importante para la validación del modelo presentado en este trabajo.

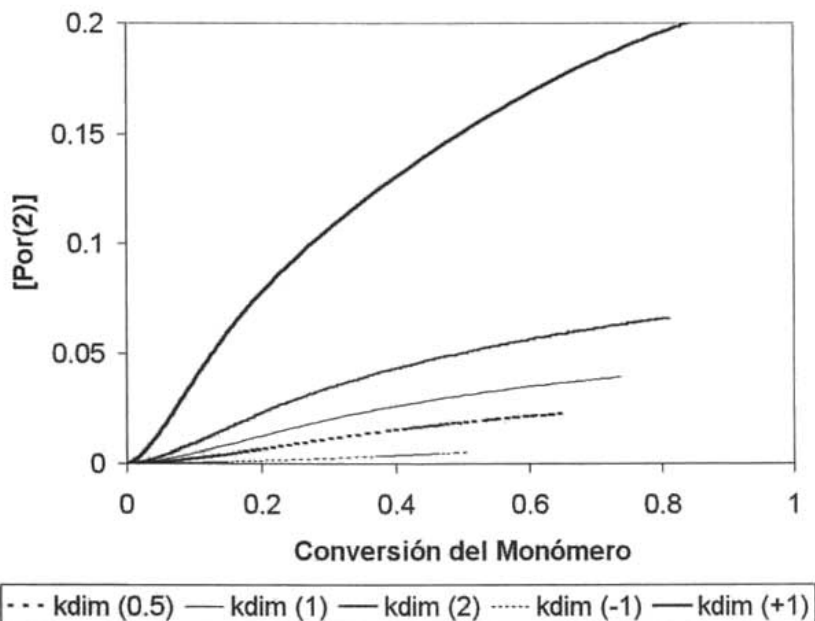
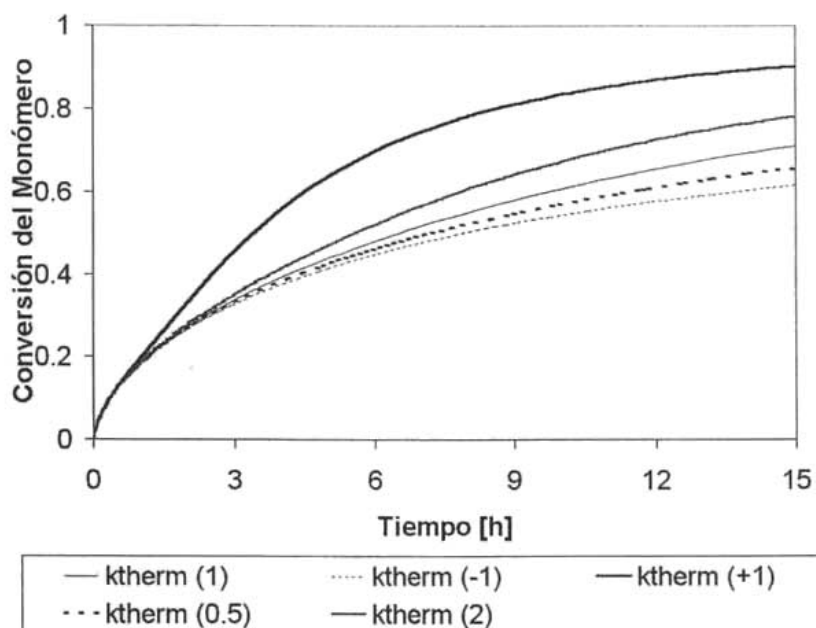
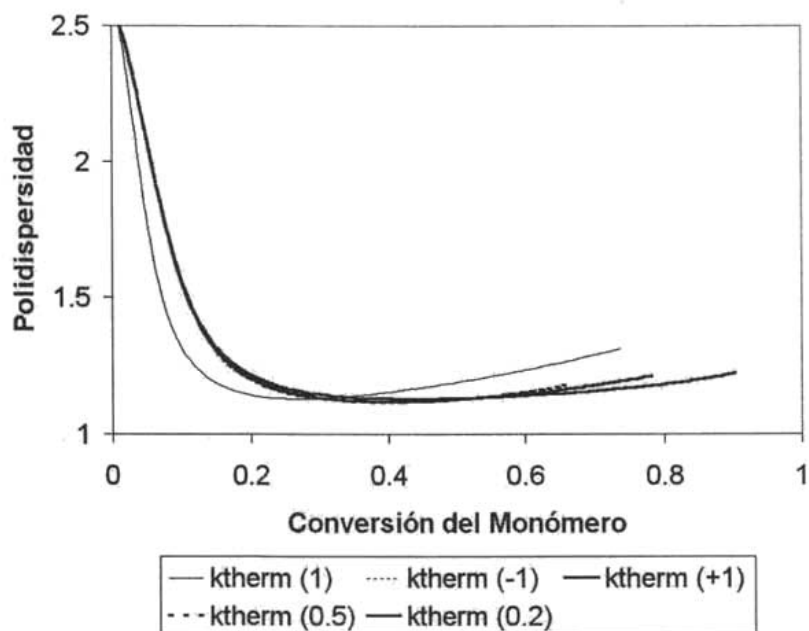


Figura 4.18 Efecto de k_{dim} en la concentración de dímero en la fase orgánica

El siguiente análisis está involucrado directamente con el anterior debido a que se trata de la constante cinética de iniciación térmica. Ya se mencionó la importancia de este mecanismo dentro del modelo presentado. Los resultados obtenidos al variar el valor del parámetro k_{therm} son consistentes con lo expuesto anteriormente. Se reafirma el argumento de que las variaciones en cuanto a los resultados obtenidos en las simulaciones desarrolladas por el grupo de trabajo de Cunningham y las presentadas en este escrito pueden deberse en gran parte a la diferencia en el modelado de la iniciación térmica dentro del sistema, lo anterior se observa en las Figuras 4.19 y 4.20.

Figura 4.19 Efecto de k_{therm} en la ConversiónFigura 4.20 Efecto de k_{therm} en la Polidispersidad

La constante cinética de propagación, k_p , es muy importante dentro del modelo. Como se verá a continuación, todas las variables analizadas presentan una sensibilidad muy marcada al valor de k_p , considerando varios órdenes de magnitud de variación en su valor, cabe recordar que dentro del modelo, según la sección 3.1.4, el valor de k_p determina el valor de otras tres constantes cinéticas, correspondientes a la adición de las primeras unidades monoméricas a una cadena creciente de polímero. Esto se ve reflejado en la *Figura 4.21*, donde se aprecia una drástica variación en la conversión de monómero en las primeras horas de polimerización.

La *Figura 4.22* muestra como el variar el valor de k_p , recordando que esto afecta de manera significativa principalmente los primeros pasos de propagación, tiene un efecto claro sobre los valores de PD debido a que se presentan cadenas poliméricas de dos, tres o cuatro unidades en mayor o menor cantidad, dependiendo de la variación de k_p , que en el sistema tomando el valor de referencia.

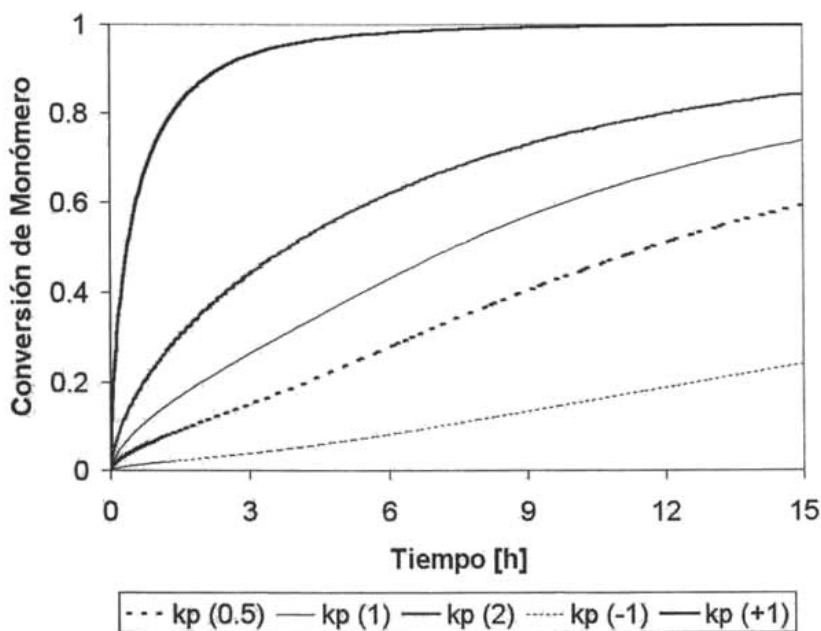


Figura 4.21 Efecto de k_p en la conversión

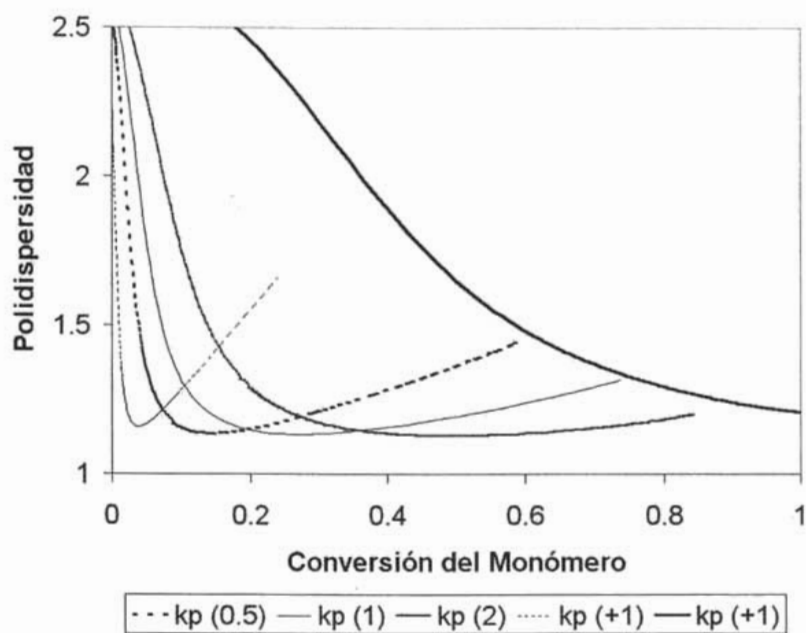


Figura 4.22 Efecto de k_p en la Polidispersidad

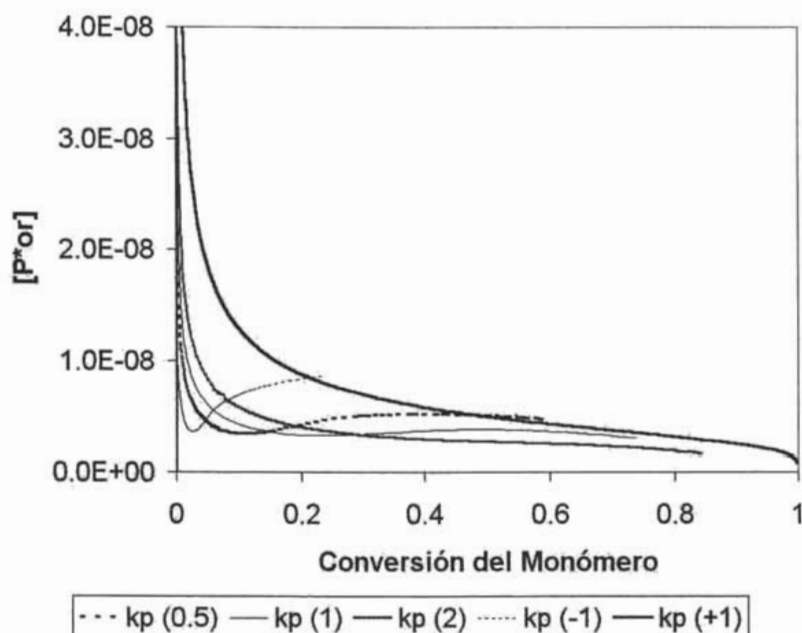


Figura 4.23 Efecto de k_p en la Concentración de Radicales Poliméricos en la fase orgánica

Al estudiar el efecto de k_p en la concentración, en mol/L, de los radicales poliméricos presentes en la fase orgánica, podemos observar que k_p tiene un efecto determinante sobre esta concentración, (Figura 4.23), lo cual podría entenderse analizando el esquema cinético base del modelo. Sin embargo, es interesante observar como en las curvas pertenecientes a las simulaciones en las cuales se utilizan los menores valores de esta constante cinética, k_p (0.5) y k_p (-1), se presentan, si bien valores menores de concentración de radicales poliméricos en el sistema, también un incremento al llegar a cierto punto de conversión del monómero. Esto puede deberse a que al inicio la propagación es lenta y por lo tanto existe una mayor cantidad de monómero disponible para participar en la iniciación térmica, con lo cual se generaría un mayor número de cadenas poliméricas activas.

El efecto de variar el valor del coeficiente de transferencia al monómero es estudiado en las Figuras 4.24 y 4.25, en primer término podemos observar que la respuesta del sistema, en este caso la concentración del polímero muerto, es muy sensible al valor de la constante k_{trM} cuando la variación del parámetro es de un orden de magnitud.

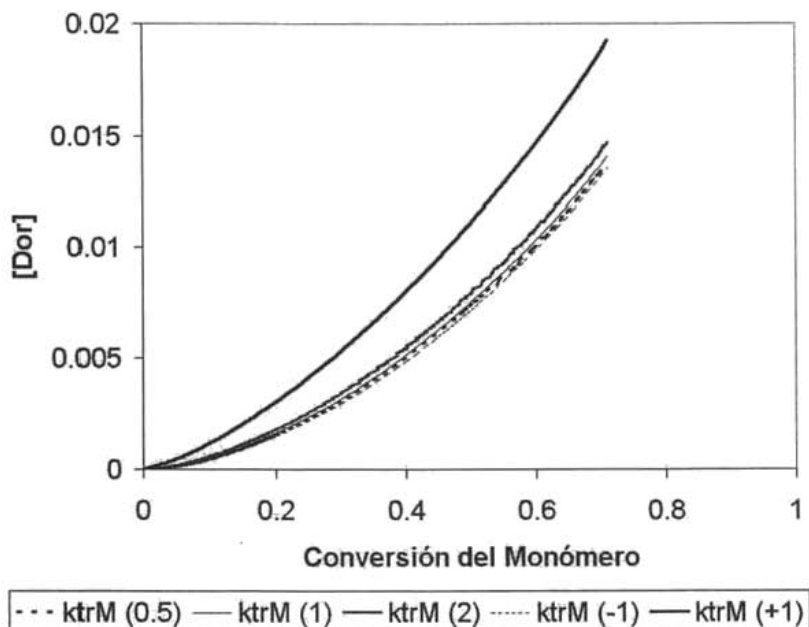


Figura 4.24 Efecto de k_{trM} en la concentración de polímero terminado en la fase orgánica

Acorde con lo presentado en la *Figura 4.24*, la PD calculada varía al incrementarse la concentración de polímero muerto por transferencia al monómero debido a que se presenta una mayor cantidad de cadenas muertas de pesos moleculares no muy altos, ya que el coeficiente k_{trM} tiene un valor de referencia mayor a otros coeficientes que involucran la presencia de monómero, como es el caso de la dimerización, tal y como se observa en la *Tabla 4.1*.

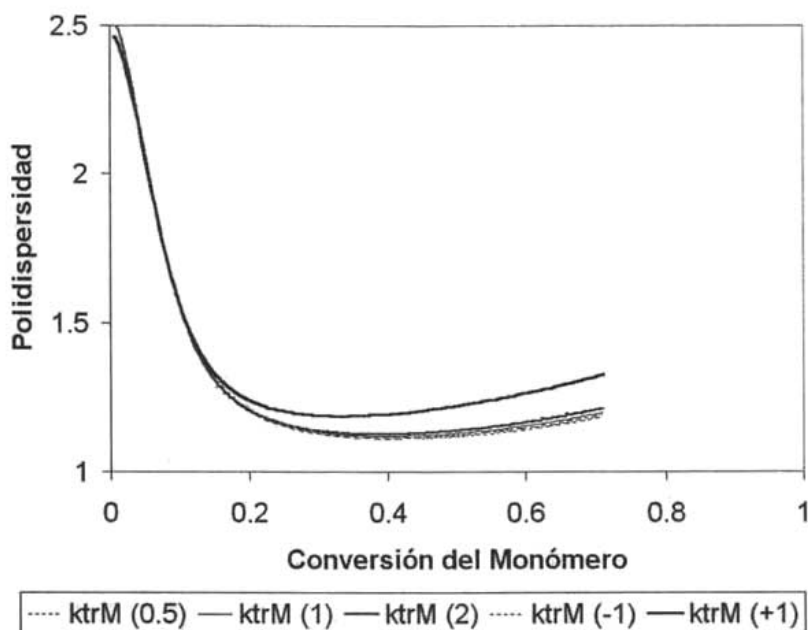


Figura 4.25 Efecto de k_{trM} en la Polidispersidad

Las constantes cinéticas de terminación por combinación y desproporción, k_{tc} y k_{td} respectivamente, tienen una relación, $k_{td} = 0.01 k_{tc}$ según lo reportado en la literatura [57]. Por esto al realizar el estudio de sensibilidad del parámetro k_{tc} se realiza a la par el de k_{td} .

En la *Figura 4.26* observamos como al disminuir el valor de k_{tc} y, por lo tanto, presentarse en menor grado la terminación tanto por combinación como por desproporción, se incrementa considerablemente la conversión del monómero, ya que se mantiene un sistema con mayor presencia de cadenas poliméricas crecientes.

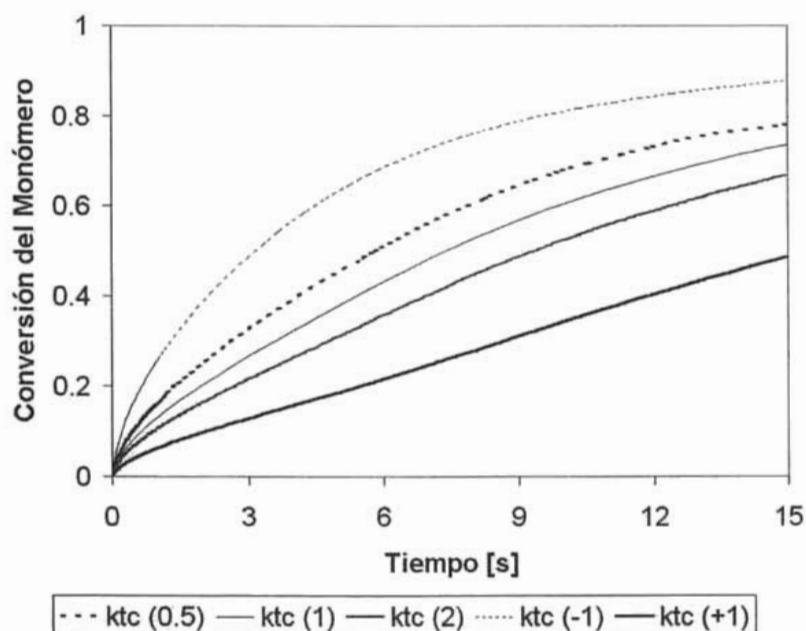


Figura 4.26 Efecto de k_{tc} en la Conversión

En la *Figura 4.27* podemos resaltar los resultados obtenidos para la PD. Al incrementarse el valor de k_{tc} los valores de PD aumentan a valores menores de conversión debido en este caso a la mayor cantidad de cadenas muertas acumuladas en el sistema.

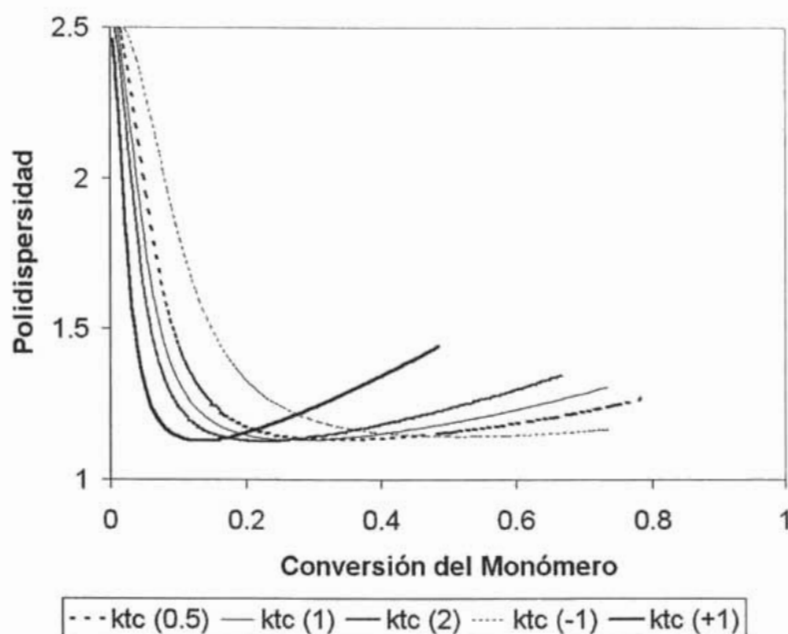
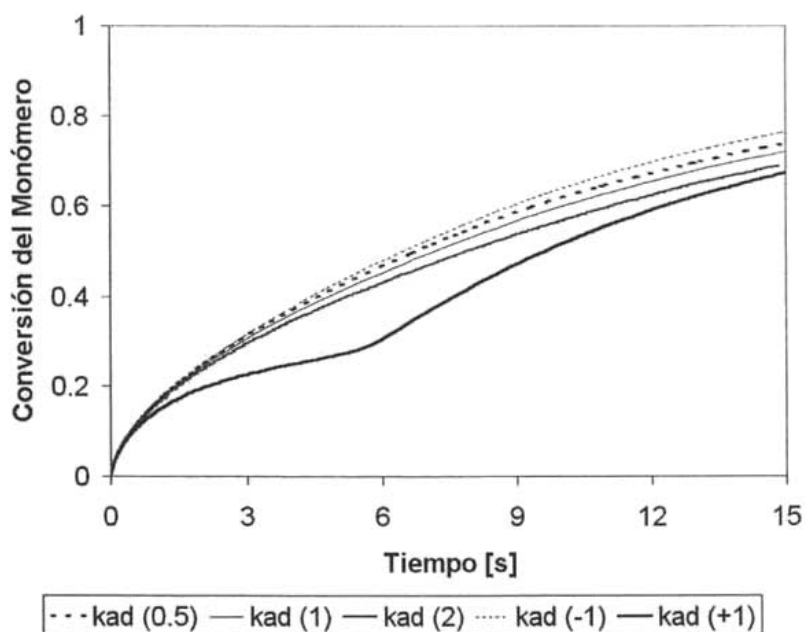
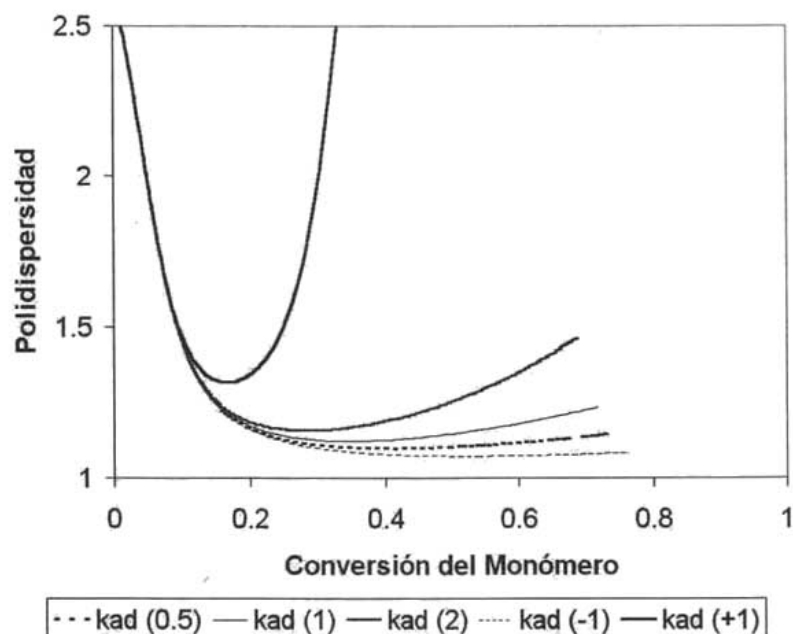


Figura 4.27 Efecto de k_{tc} en la Polidispersidad

La constante cinética de desproporción de la alcoxiamina, k_{ad} , es muy importante en este análisis ya que podemos apreciar como en la *Figura 4.28* al incrementar en un orden de magnitud el valor del coeficiente, se afecta de manera importante la conversión del monómero. Recordando el esquema cinético presentado en la sección 3.1.4 podemos apuntar que este comportamiento podría deberse a una caída importante en la cantidad de polímero durmiente presente en el sistema, que en lugar de dar paso a la activación de los radicales forma una cadena muerta y una hidroxilamina que a su vez, al reaccionar con una cadena polimérica activa, libera el radical TEMPO. Como se apreciará en el análisis de sensibilidad del parámetro de desproporción de la hidroxilamina, k_{hd} , el comportamiento observado de la conversión del monómero al aumentar en un orden de magnitud el valor de k_{hd} indica que el sistema se satura de hidroxilamina, con lo cual se mantienen los radicales TEMPO en un estado similar al durmiente. Al alcanzar el sistema cierta conversión de monómero, y con esto la presencia de cadenas poliméricas activas, éstas reaccionan con la hidroxilamina, liberando el TEMPO y generando una cadena de polímero muerto.

Figura 4.28 Efecto de k_{ad} en la ConversiónFigura 4.29 Efecto de k_{ad} en la Polidispersidad

En la *Figura 4.28* se confirma lo planteado en el párrafo anterior. La variación del coeficiente k_{ad} influye en el valor de la PD debido a que incide en la concentración de especies de bajo peso molecular, en este caso de la hidroxilamina dentro del sistema. Esto último se aprecia en la *Figura 4.29*.

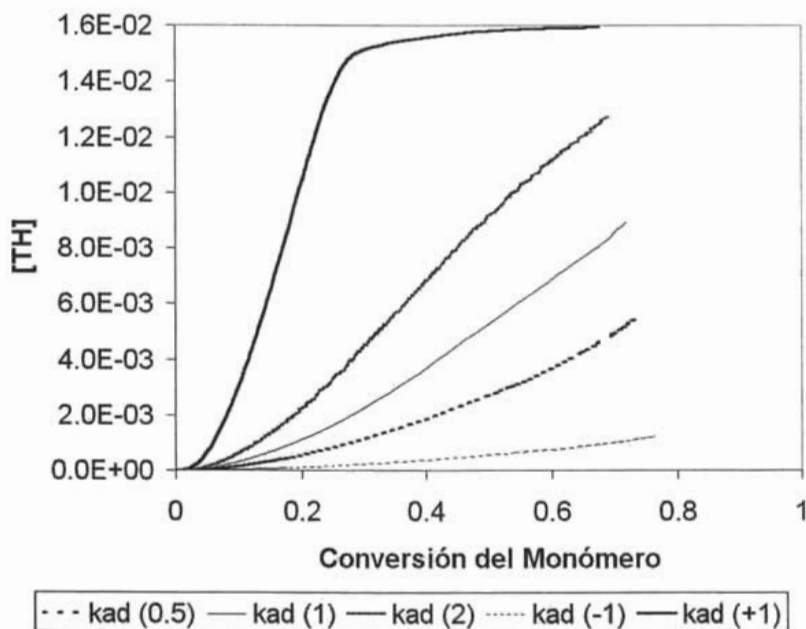


Figura 4.30 Efecto de k_{ad} en la concentración de hidroxilamina.

En la *Figura 4.30* observamos el efecto en la concentración de hidroxilamina dentro del sistema al variar la constante k_{ad} , al incrementarse el valor de la constante se favorece la formación de hidroxilamina en el sistema, el comportamiento es el esperado.

Relacionado con el análisis anterior se encuentra el correspondiente al coeficiente cinético k_{hd} , constante cinética de desproporción de la alcoxiamina. Al ser mayor esta constante, se observa un efecto en la conversión del monómero al generar mayor cantidad de cadenas muertas (*Figura 4.31*). A su vez libera radicales TEMPO dentro del sistema (sección

3.1.4), mostrando que el efecto no es tan importante como aquel que representa el observado al variar el coeficiente k_{ad} , con lo cual se genera mayor cantidad de hidroxilaminas en el sistema.

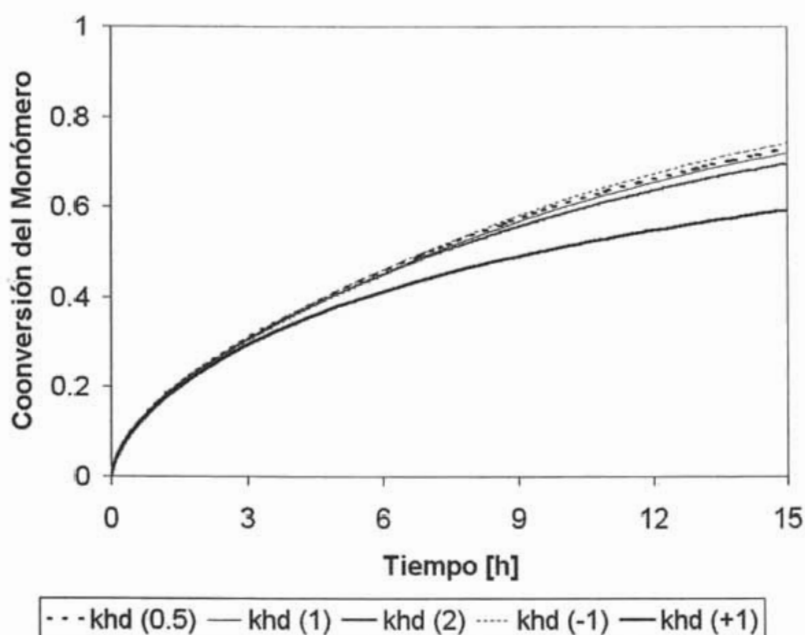


Figura 4.31 Efecto de k_{hd} en la Conversión.

Tal y como se apuntó, el efecto más importante de la variación del coeficiente k_{hd} se presenta en la concentración de radicales TEMPO (Figura 4.32). Cabe apuntar que la variación se presenta en un nivel de la conversión de monómero de 0.15, debido a que en el esquema cinético se estipula que la desproporción de la hidroxilamina se presenta con una cadena de polímero vivo, el cual está presente en el sistema al alcanzar este grado de conversión de monómero.

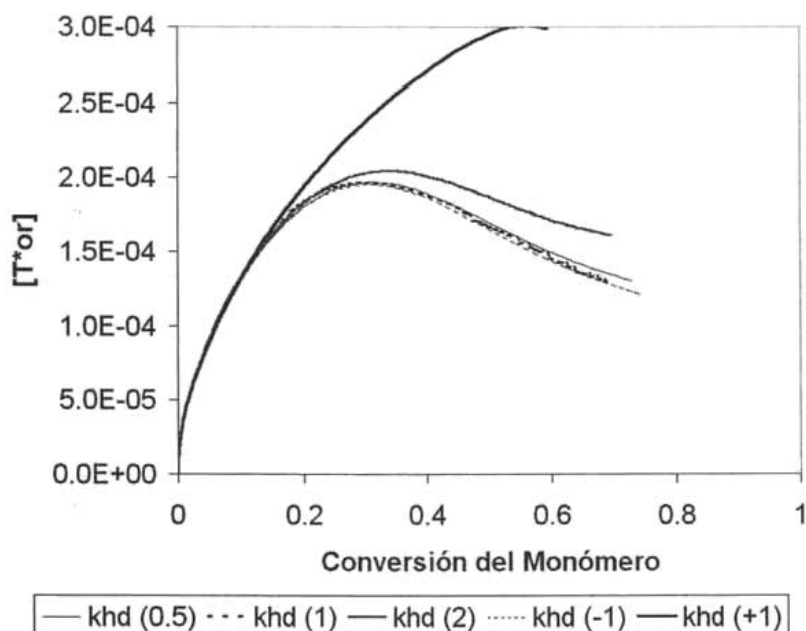


Figura 4.32 Efecto de k_{hd} en la Concentración de radicales TEMPO en la fase orgánica

4.2 SISTEMA CONTROLADO POR AGENTES RAFT

Para el análisis de resultados se deben considerar algunos factores. En primer lugar, el modelado de este tipo de sistemas se encuentra en su primer etapa, de tal modo que no se cuenta con alguna referencia publicada. Así mismo, los coeficientes utilizados en el modelo corresponden a sistemas RAFT en otras condiciones de reacción, sistemas en masa o en solución, ya que como se ha mencionado en secciones anteriores, aún en el campo experimental el uso de controladores RAFT en sistemas heterogéneos presenta algunos resultados o complicaciones no deseables, con lo cual se comprueba que aún se está en una etapa de comprensión del comportamiento de este tipo de agentes controladores en estos sistemas.

De este modo, cabe recordar que el objetivo de nuestro modelo es proporcionar las bases para el modelado de este sistema, presentando algún tipo de aproximación a los resultados experimentales disponibles en la literatura.

Otra motivación para construir este modelo es el contar con una herramienta que permita guiar otros estudios experimentales, lo cual representa una forma más racional y efectiva de investigación.

El modelo fue implementado en el paquete de simulación PREDICI utilizando un equipo PC con procesador Pentium II.

4.2.1 COEFICIENTES UTILIZADOS EN EL MODELO RAFT

En el modelo se utilizan algunas constantes cinéticas similares a los presentados por Barner-Kowollik et al.[62], debido a que sus trabajos de modelado incluyen sistemas iniciados por AIBN, al igual que en el sistema experimental que utilizamos como referencia. El resto de las constantes corresponden a aquellas presentadas por Zhu et al.[65] ya que como apunta el autor, se trata de valores típicos, al menos en orden de magnitud.

<i>Constante cinética</i>	<i>Descripción dentro del modelo</i>	<i>Valor o expresión</i>	<i>Referencia</i>
<i>kd</i>	<i>Disociación del iniciador</i>	5.2×10^{-6}	[62]
<i>ki</i>	<i>Iniciación</i>	1.7×10^3	[62]
<i>kp</i>	<i>Propagación</i>	1×10^3	[65]
<i>ktr</i>	<i>Transferencia</i>	3.5×10^5	[62]
<i>ka</i>	<i>Adición</i>	1×10^6	[65]
<i>kf</i>	<i>Fragmentación</i>	1×10^4	[65]
<i>kt</i>	<i>Terminación</i>	1×10^7	[65]

Tabla 4.2 Constantes Cinéticas presentes en el Modelo Controlado por agentes RAFT

4.2.2 COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON DATOS EXPERIMENTALES

Como primer punto del análisis de resultados, se compararán los mismos obtenidos al implementar el modelo desarrollado en el paquete PREDICI® con los resultados experimentales reportados en la literatura.[64]

4.2.2.1 CONVERSIÓN DEL MONÓMERO

En la siguiente figura se observa la comparación entre los resultados obtenidos con el modelo y aquellos obtenidos experimentalmente. El modelo predice un valor de conversión menor en todo el rango de estudio, *Figura 4.33*. En este caso se cuenta solo con una corrida de datos experimentales, por lo que es muy difícil el determinar la eficiencia del modelo o inclusive, en su caso, de la técnica experimental utilizada.

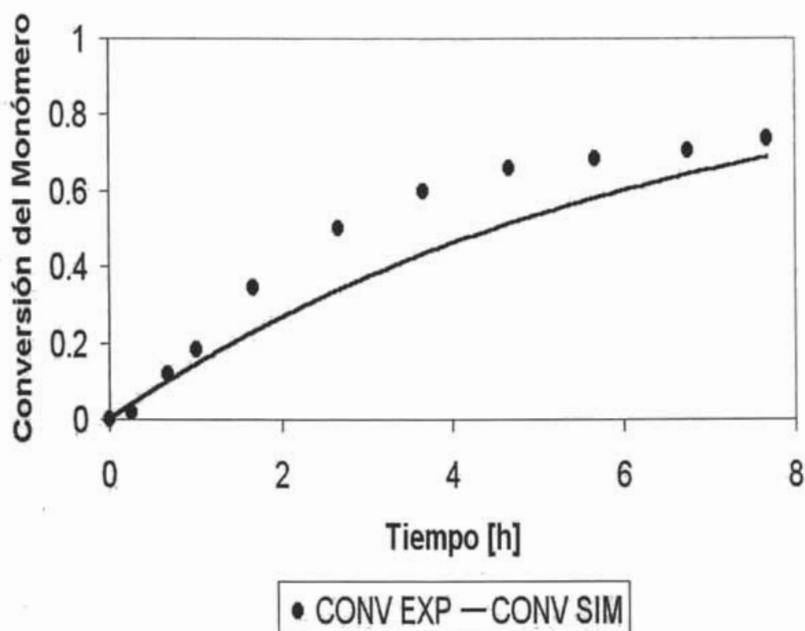


Figura 4.33 Conversión del Monómero

4.2.2.2 PESO MOLECULAR

En la *Figura 4.34* se muestran los distintos valores del Peso Molecular Promedio en Número obtenidos de distintas formas, experimentalmente, teóricamente, e implementando el modelo en PREDICI®. Según el artículo de referencia [64], la línea teórica se obtiene utilizando la siguiente relación: $M_n = (104 [\text{Monómero}] * \text{conversión}) / [\text{Agente RAFT}]$

En los resultados observamos, en primer lugar, que se trata de un sistema controlado ya que se presenta una línea recta en este tipo de gráfica, M_n vs Conversión del Monómero. Como podemos recordar, en la *Figura 4.33* el modelo no pudo reproducir los valores experimentales superiores a 0.7 de conversión de monómero. Por esto en la presente figura la línea simulada no hace contacto con el último punto experimental. Una vez más la existencia de un mayor número de corridas experimentales nos permitiría emitir un mejor juicio en cuanto a la validez del Modelo.

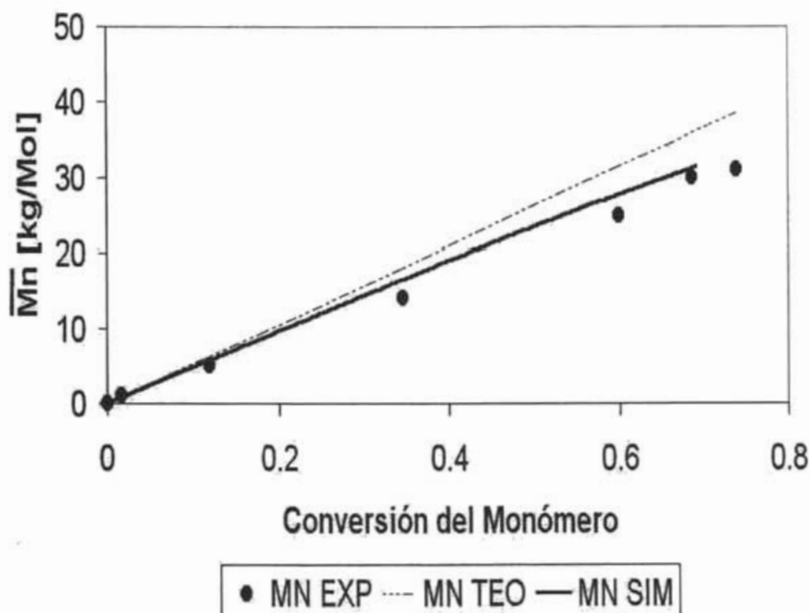


Figura 4.34 Peso Molecular Promedio en Número

4.2.2.3 POLIDISPERSIDAD

En el caso de la polidispersidad, los resultados del modelo no corresponden a los reportados experimentalmente. No se acercan al valor reportado, ni a la tendencia de los valores obtenidos experimentalmente. Será importante dentro del análisis de sensibilidad paramétrica el observar si se presentan variaciones en los valores de polidispersidad generados por el modelo para al menos poder reproducir la tendencia que presentan los datos experimentales, lo anterior se puede apreciar en la *Figura 4.35*.

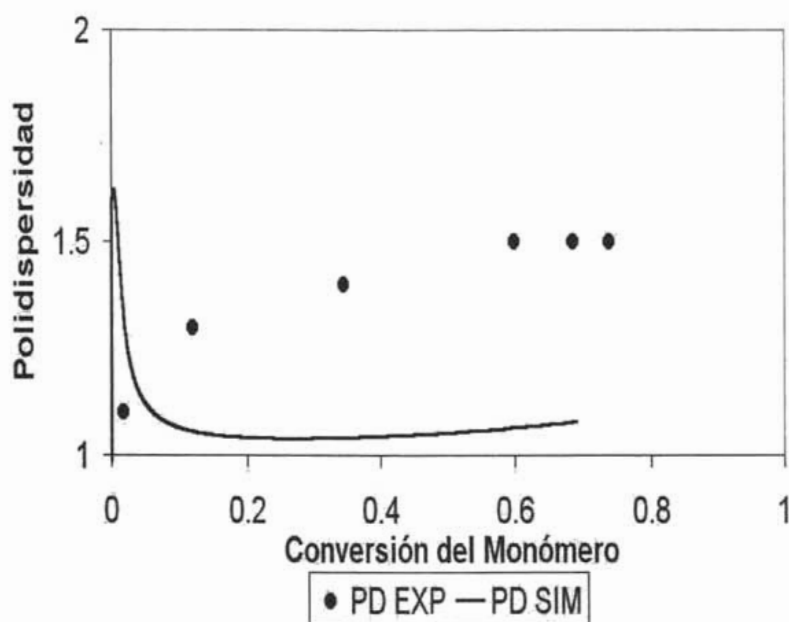


Figura 4.35 Polidispersidad

4.3 SENSIBILIDAD PARAMÉTRICA

Tras comparar los resultados obtenidos mediante la implementación del modelo con algunos resultados experimentales presentados en la literatura es conveniente realizar un estudio de sensibilidad paramétrica.

El estudio de sensibilidad se llevó a cabo variando en un orden de magnitud el valor de las constantes cinéticas presentes en el modelo. En primer lugar analizaremos el efecto sobre el sistema de variar la constante de equilibrio $K_{eq} = k_a/k_d$.

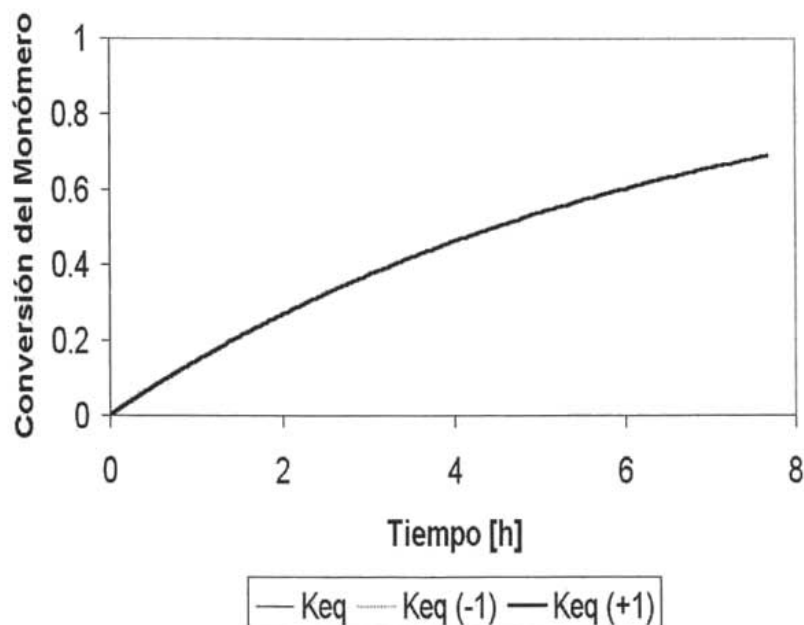


Figura 4.36 Efecto de K_{eq} en la Conversión

A diferencia de lo presentado en el caso del modelo para un sistema de polimerización controlada por nitroxidos, en este caso (proceso RAFT) no se observa un efecto de la variación de la constante de equilibrio sobre la conversión del monómero, *Figura 4.36*. Este no es el efecto esperado, ya que al variar dicha constante se presenta una variación en la concentración de especies durmientes en el sistema y en consecuencia, de la concentración total de radicales libres. Al aumentar el valor de K_{eq} se favorece la activación tanto de radicales poliméricos como de radicales con presencia del controlador RAFT. Con esto se esperaría un incremento en conversión del monómero, en el caso de la polidispersidad, *Figura 4.37*, sí se observa una variación. Al disminuir en un orden de magnitud el valor de K_{eq} se aprecia un aumento en el valor de la polidispersidad; Este efecto es más visible al observar bajas conversiones de monómero; esto se debe al

incremento en la concentración dentro del sistema de radicales libres y la respectiva disminución en el número de especies durmientes. Sin embargo, al aumentar el valor de K_{eq} el efecto sobre la polidispersidad del sistema no es tan claro ya que existe una pequeña variación respecto a los resultados obtenidos con el valor original.

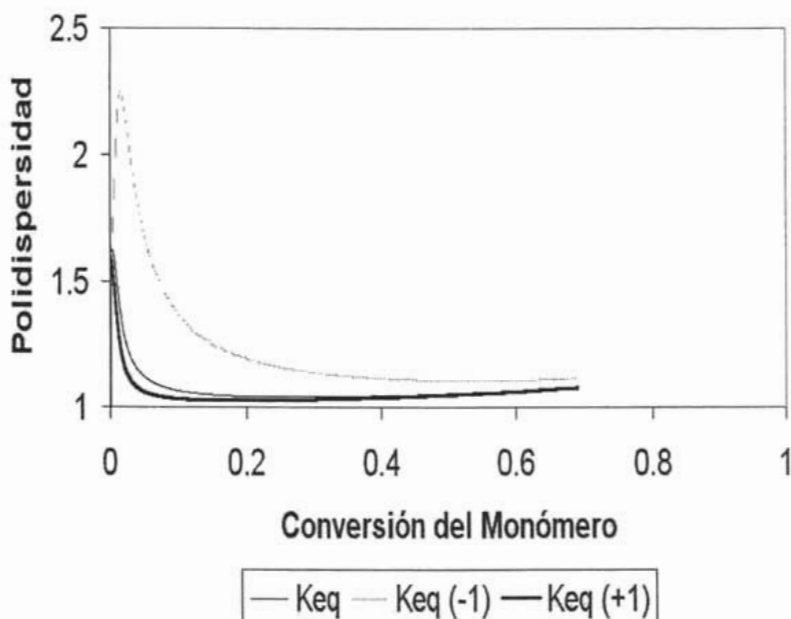
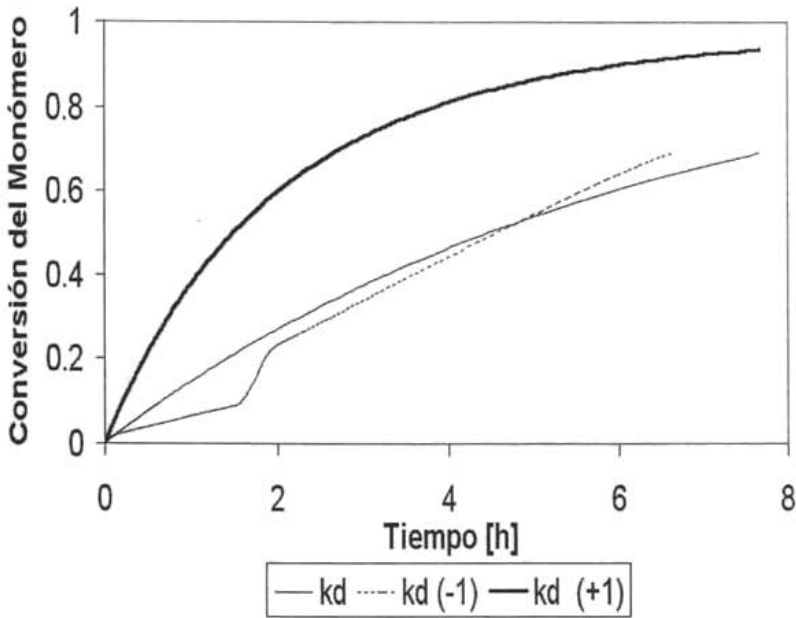
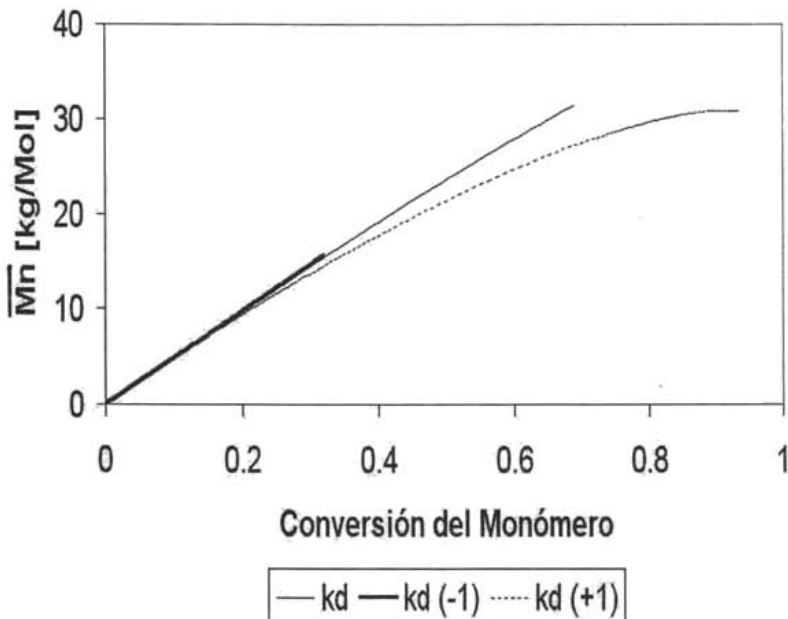


Figura 4.37 Efecto de K_{eq} sobre la Polidispersidad

A continuación se presenta, en la *Figura 4.38*, el efecto de la variación de la constante de disociación del iniciador, k_d , sobre la conversión del monómero. En dicha figura se observa el efecto esperado, esto es, que al incrementarse el valor de k_d , y por lo tanto los radicales que potencialmente iniciarán una cadena tras reaccionar con el monómero, aumenta la conversión del mismo; Sin embargo, se observa un comportamiento irregular con valores de k_d menores al tomado como referencia. Este efecto es digno de un estudio más detallado, en primera instancia analizando si este comportamiento se presenta al utilizar otros iniciadores y comparándolos con resultados experimentales y, por otro lado, analizar posibles reacciones secundarias dentro del sistema.



4.38 Efecto de k_d sobre la Conversión de Monómero



4.39 Efecto de k_d sobre el Peso Molecular Promedio en Número

Siguiendo con el análisis de la constante k_d encontramos que en la *Figura 4.39* se presenta el hecho que a altas conversiones, al incrementar el valor de la constante, se pierde el carácter controlado del sistema. Esto podría atribuirse a una concentración excesiva de cadenas poliméricas respecto a la concentración del controlador, con lo cual un número importante de cadenas nunca sea controlado por el agente RAFT.

En las siguientes *Figuras, 4.40 y 4.41*, observamos el efecto de la variación de la constante de propagación, k_p , sobre la conversión del monómero y la polidispersidad, respectivamente. En ambos casos se aprecia una sensibilidad muy grande del modelo respecto a este parámetro. Los resultados corresponden a lo esperado, considerando que a mayor propagación se tendrá mayor conversión del monómero dentro del sistema y que del mismo modo al disminuir dicha constante la conversión del monómero disminuirá. Esto es consistente con el comportamiento observado en la variación de la polidispersidad en cada caso.

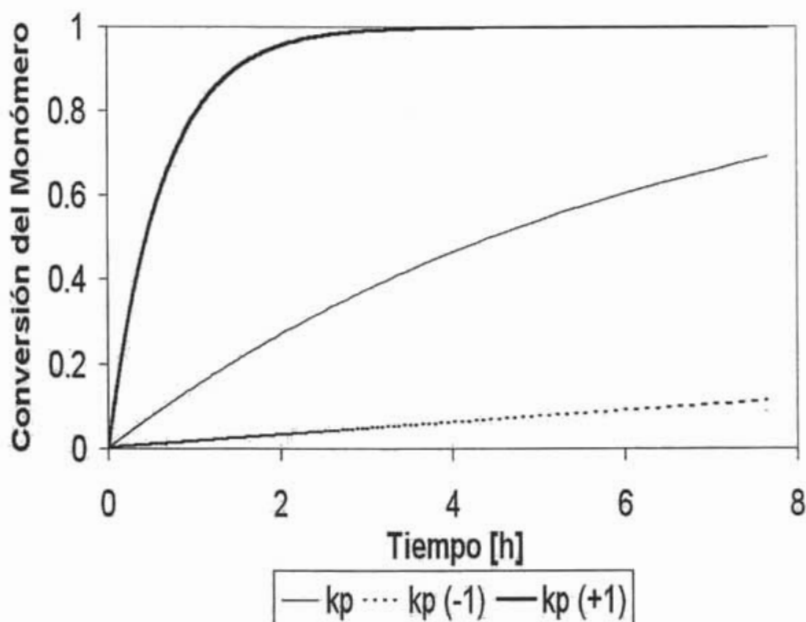


Figura 4.40 Efecto de k_p sobre la Conversión del Monómero

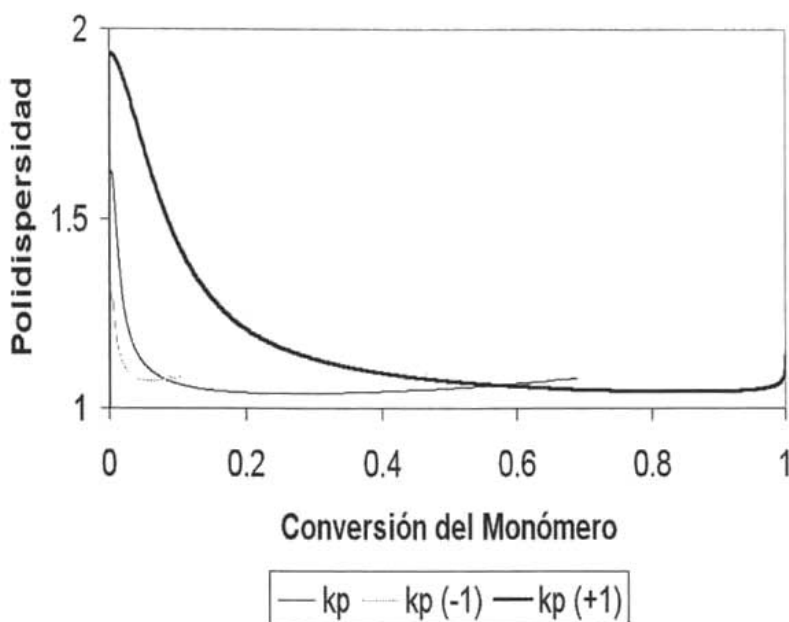
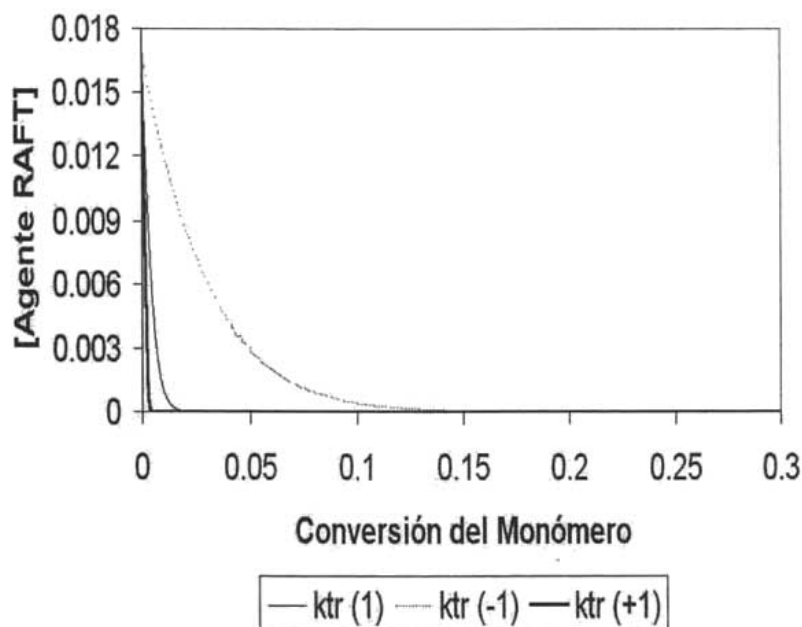


Figura 4.41 Efecto de k_p sobre la Polidispersidad.



4.42 Efecto de k_{tr} sobre la concentración del agente RAFT

En cuanto al efecto de la variación de la constante de transferencia, k_{tr} , dentro del sistema, debemos recordar que dentro del mismo esta constante afecta el pre-equilibrio descrito en la sección 3.2.2, en el cual se describe que el agente RAFT libera el sustituyente R original y se une a una cadena polimérica. Para observar lo anterior se presenta, en la *Figura 4.42*, la variación en la concentración del agente RAFT original. El comportamiento es el esperado; al incrementar el valor de k_{tr} se favorece el intercambio de grupos sustituyentes dentro del controlador, con lo cual disminuye la concentración del agente RAFT en su estructura original.

Sobre el efecto de la variación de la constante k_t dentro del sistema podemos observar la *Figura 4.43*. El efecto es el esperado; al incrementar el valor de k_t disminuye la conversión del monómero debido a que se favorece la terminación de las cadenas poliméricas presentes en el sistema y al disminuir el valor de k_t se favorece el crecimiento de las mismas.

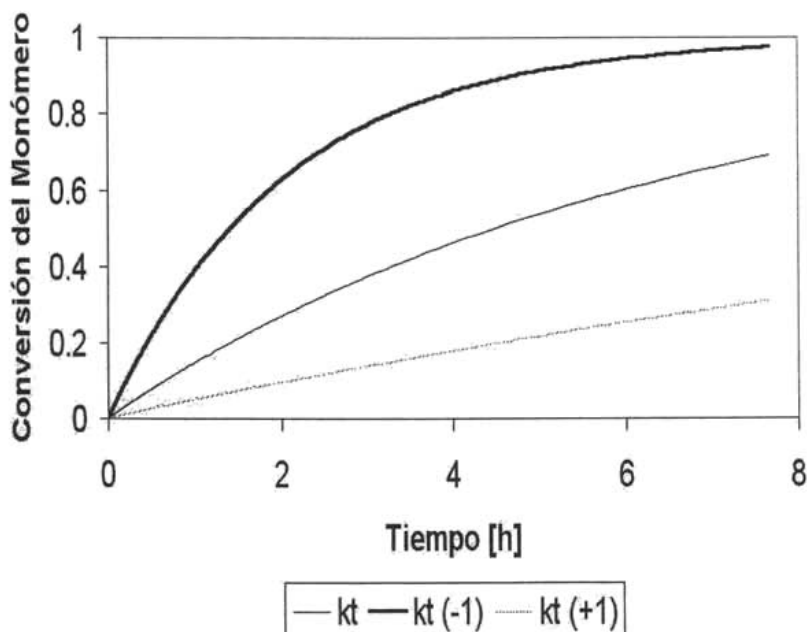


Figura 4.43 Efecto de k_t sobre la Conversión del Monómero

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Al término de este trabajo podemos concluir que se han cumplido los objetivos planteados al inicio del mismo, los cuales fueron:

1. Implementar un modelo cinético para un sistema del tipo CRP, caso NMP, iniciado y controlado por alcoxiaminas, en mini emulsión, dentro del paquete de simulación PREDICI®.
2. Proponer un modelo cinético para un sistema del tipo CRP, utilizando controladores del tipo RAFT, en mini emulsión, dentro del paquete de simulación PREDICI®.
3. Determinar la validez de los modelos desarrollados comparando los resultados obtenidos, al implementar los mismos, tanto con los resultados experimentales como con los resultados obtenidos implementando modelos similares reportados en la literatura.
4. Llevar a cabo estudios de sensibilidad paramétrica de los coeficientes cinéticos presentes en cada uno de los modelos.

Se implementaron modelos cinéticos para sistemas de polimerización radicalica controlada, ya sea por vía NMRP o RAFT, comprobando el alcance del paquete comercial de simulación PREDICI®, lo cual nos permite el desarrollo de distintos proyectos contemplando el uso de esta herramienta en sistemas de polimerización controlada en sistemas heterogéneos.

Cabe mencionar que el área de estudio de este trabajo, la polimerización controlada en sistemas heterogéneos, es un campo en el cual los grupos de investigación a nivel mundial están enfocando, en los últimos años, importantes esfuerzos debido al potencial académico y comercial que ofrece. Mencionado lo anterior, es importante el desarrollo de estudios de

este tipo ya que nos permiten involucrarnos en los temas de investigación que ocupan lugares preponderantes en la actualidad. Así lo reflejan el creciente número de publicaciones relacionadas con el tema expuesto en este escrito.

Si bien el estudiar ciertas áreas del conocimiento con desarrollo incipiente es muy atractivo, a la vez presenta retos muy específicos al enfrentarse a la escasez de trabajos relacionados realizados con anterioridad, tanto experimentales como teóricos, y falta de conocimiento y experiencia personal en el campo determinado.

5.1.1 CONCLUSIONES SOBRE EL MODELADO DE CRP EN MINI EMULSIÓN VÍA NMP

En este trabajo fue posible implementar un modelo cinético para un sistema de polimerización radicalica controlada por nitróxidos, en mini emulsión, y obtener resultados congruentes con la teoría desarrollada en distintos trabajos publicados y con los resultados experimentales reportados al operar sistemas de este tipo. Se han cumplido los objetivos planteados al inicio de la investigación ya que, además de lo anterior, se realizó el análisis de sensibilidad paramétrica de las constantes cinéticas presentes en el modelo encontrando concordancia entre el comportamiento observado y lo esperado basándonos en la teoría.

El trabajo se encuentra basado en modelos reportados en la literatura pero cabe apuntar que si bien se siguen muchos de los pasos y mecanismos señalados en distintas publicaciones, se ha buscado incorporar variantes en cuanto al planteamiento cinético del modelo. Es importante señalar la sección 4.1.3, donde se mencionan las diferencias entre el modelo implementado y los reportados en la literatura.

5.1.2 CONCLUSIONES SOBRE EL MODELADO DE CRP EN MINI EMULSIÓN VIA RAFT

Como se mencionó en la sección 3.2.2, para el desarrollo del modelo para un caso de polimerización radicalica controlada por agente RAFT en miniemulsión se presenta en este trabajo un esquema relativamente sencillo en cuanto al mecanismo RAFT se refiere debido a que el objetivo es el desarrollar un modelo que nos permita comprender mejor este tipo de sistemas.

El desarrollo de este modelo nos permite introducirnos en el modelado de sistemas controlados vía RAFT en fase heterogénea, lo cual no ha sido reportado hasta la fecha en la literatura, caso contrario al caso mediado por nitróxidos.

Dentro del análisis de sensibilidad paramétrica encontramos concordancia entre los resultados obtenidos utilizando el modelo desarrollado y los resultados esperados según la teoría, sin embargo, es claro que dentro del mismo análisis se encontraron algunos resultados que no corresponden con lo esperado. Esto nos permite detectar posibles debilidades del modelo, o bien una inadecuada representación del mecanismo real de reacción, ya que como primera etapa del desarrollo de este modelo, se escogió un mecanismo sencillo, para ser analizado con el simulador PREDICI®.

Como parte de este trabajo se ha logrado el objetivo de aproximarse a los resultados experimentales reportados en la literatura para el tipo de sistemas en estudio. Sin embargo, existen varios puntos por afinar dentro del modelo para poder expresar que se trata de un modelo que reproduce datos experimentales, los cuales son aún escasos para este tipo de sistemas.

5.2 RECOMENDACIONES

La comparación entre los resultados obtenidos y los datos experimentales, donde se observa buena concordancia, nos permite a la vez considerar que los modelos cumplen cualitativamente y preguntarnos si en caso de tener mayor cantidad de datos experimentales podríamos obtener mayor información en cuanto al comportamiento del sistema y, por lo tanto, modificar el modelo para obtener mejores resultados.

Al ser ésta un área en desarrollo, no se cuenta aún con el respaldo experimental que plantee al menos algunos casos en los cuales podría utilizarse este tipo de sistemas. Por lo tanto, sería muy importante impulsar el desarrollo de estudios experimentales de este tipo de sistemas, para poder desarrollar los modelos que expliquen el comportamiento de los mismos.

5.2.1 RECOMENDACIONES PARA MODELADO DE CRP EN MINI EMULSIÓN VÍA NMP

Si bien los resultados han sido obtenidos utilizando un paquete comercial de simulación, sería importante el desarrollo, en algún lenguaje de programación, de simuladores que permitan comparar resultados. Ya se realiza trabajo en esa dirección en el grupo de trabajo en el que participa el suscrito.

Un tema de investigación muy ligado al presentado en este trabajo sería el utilizar otro tipo de controladores, solubles en fase acuosa, en el mismo tipo de sistemas en mini emulsión, tomando en cuenta que se dispone de referencias bibliográficas suficientes para su desarrollo.

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la variación de la concentración inicial del controlador en el sistema. Una vez validado el modelo se podrían realizar estudios predictivos utilizando distintos monómeros.

5.2.2 RECOMENDACIONES PARA MODELADO DE CRP EN MINI EMULSIÓN VIA RAFT

Gracias al desarrollo y perfeccionamiento de este modelo nos será posible desarrollar estudios experimentales, correspondientes al mismo, con un mejor entendimiento del sistema, pudiendo así trabajar con conocimiento de los posibles efectos que tenga el variar condiciones dentro del sistema, esto es, iniciadores, concentración de reactivos, condiciones de operación.

Para un trabajo posterior sería interesante el desarrollar un comparativo entre modelos similares al presentado en este trabajo pero contemplando las distintas concepciones que se tienen del mecanismo RAFT, algo similar a lo reportado por Pallares & Vivaldo-Lima[73] para el caso de sistemas RAFT en masa y solución, lo anterior sobre todo para analizar el efecto de la constante K_{eq} dentro del sistema.

APÉNDICE 1

PAQUETE DE SIMULACIÓN PREDICI®

A.1.1 CARACTERÍSTICAS [66]

PREDICI® es un paquete de simulación para resolver sistemas de ecuaciones cinéticas diferenciales en modelos de polireacción, integrando los siguientes componentes y datos del sistema de reacción:

- Pasos de reacción de las macromoléculas
- Ecuaciones diferenciales para la descripción de las variables del reactor
- Parámetros cinéticos en forma de Arrhenius
- Estimación de Parámetros

El paquete de simulación PREDICI® utiliza el método de Galerkin para variables discretas para el cálculo de las distribuciones completas de tamaño de cadena de macromoléculas. Este poderoso algoritmo es combinado con la simulación de los componentes adicionales de reacción, así como las variables del reactor.

La entrada de datos en PREDICI® consiste en un modelo completo de reacción, incluyendo el mecanismo de reacción, las constantes cinéticas y parámetros involucrados en la reacción, así como los valores iniciales de la concentración de los reactantes presentes en el sistema.

El simulador realiza una integración en tiempo del sistema resultante de ecuaciones diferenciales. Los resultados obtenidos son la distribución del tamaño de cadena del polímero producido, la composición del polímero, la composición de los reactantes (monómero, disolvente, iniciador, etc.) así como las variables del reactor.

Los modelos de reacción pueden ser construidos arbitrariamente, ya que no existen restricciones en el paquete en cuanto al número de macromoléculas, reactivos, reactores o

pasos de reacción que debe tener un esquema. Es por esto que PREDICI® puede ser usado para el desarrollo y simulación de modelos en los diferentes campos de polimerización:

- Homopolimerización y copolimerización por radicales libres (con cualquier número de monómeros)
- Catálisis Ziegler-Natta
- Polimerización radicalica viviente y controlada
- Degradación del polímero
- Polimerización iniciada por láser, iniciación térmica o por radiación
- Policondensación, poliadición
- Polimerización en masa, solución, suspensión, emulsión y precipitación

Durante la simulación, los resultados de la reacción son mostrados gráficamente y en línea, a través de gráficos dinámicos y en una consola, respectivamente.

Para crear un modelo dentro del paquete de simulación es necesario introducir el mecanismo completo de reacción, las constantes cinéticas incluidas en el sistema de reacción, las variables de operación del reactor y las concentraciones iniciales de los compuestos presentes en el sistema.

El paquete de simulación PREDICI® permite desarrollar modelos de polimerizaciones en masa, solución, suspensión, precipitación y en sistemas heterogéneos.

A.1.2 MODELADO EN PREDICI

Una vez iniciado el programa es necesario abrir un archivo existente o bien crear uno nuevo entrando al menú “Workshop” (*Figura A.1*).

Para crear un modelo nuevo es necesario seleccionar la opción “New Model”, al realizar esto aparece una pantalla como la que se muestra en la *Figura A.2*.

En esta ventana aparecen varios campos abiertos que pueden ser utilizados por el usuario.

El primer paso es dar nombre al modelo, dentro del campo “Model”. El nombre del modelo aparece en la barra de títulos de Windows durante la simulación.

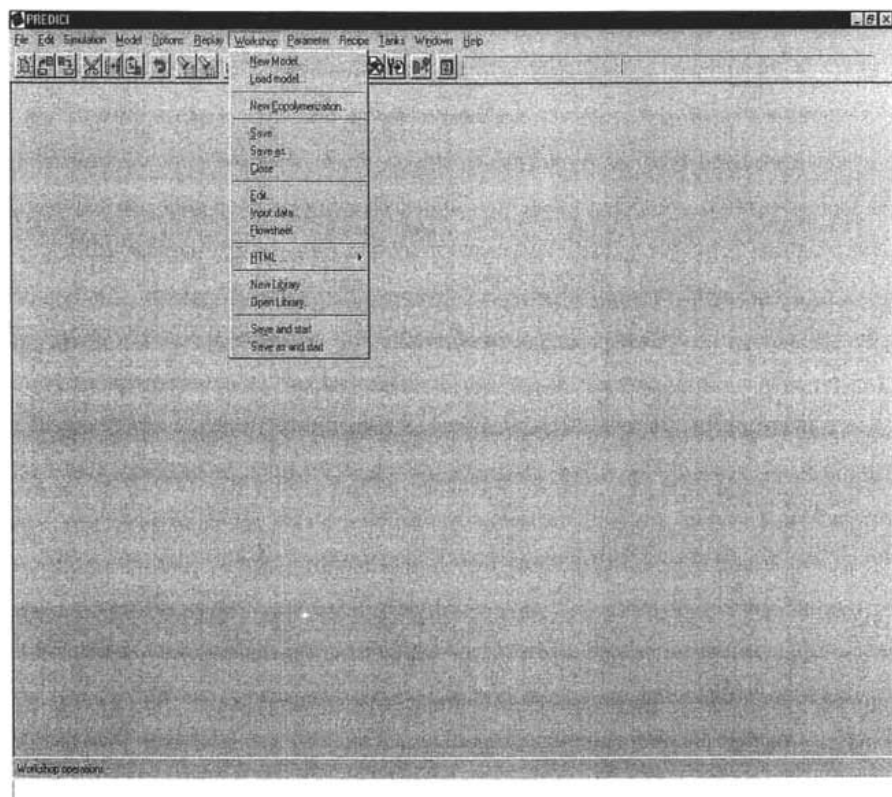


Figura A.1 Pantalla principal del simulador PREDICI®

Dentro del campo “Library” puede seleccionarse alguna de las bibliotecas predeterminadas en el paquete o bien crear una correspondientes a las necesidades del modelo, en estas llamadas bibliotecas pueden crearse funciones, ecuaciones o procedimientos necesarios para la resolución de un sistema en específico. Pueden realizarse simulaciones con este campo en blanco ya que puede haber modelos que no requieren la ayuda de bibliotecas.

La opción “Simulation mode” es muy importante dentro del simulador ya que se selecciona el tipo de cálculo de la distribución de tamaño de cadena que queremos utilizar. En el caso de seleccionar “Moments”, la simulación se llevará a cabo en menor tiempo; sin embargo,

como se mostrará más adelante, no todos los pasos de reacción predeterminados dentro del paquete pueden construir el sistema completo de ecuaciones diferenciales para el cálculo de momentos. Es importante por lo tanto observar que los pasos de reacción incluidos en el modelo correspondan a la opción de simulación seleccionada.

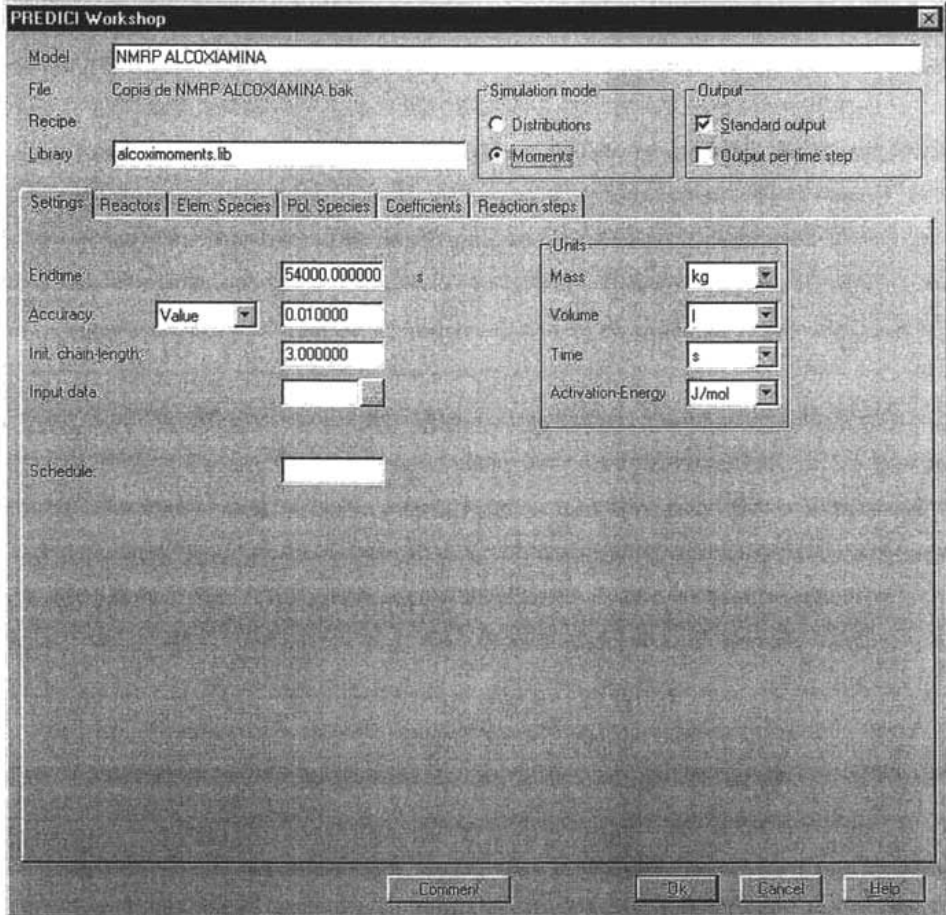


Figura A.2 Pantalla principal para la creación de un modelo de simulación

La opción "Output" nos permite seleccionar entre dos opciones, la "Standard output", en la cual se reportan los datos para cada reactante de bajo peso molecular, las variables del reactor, los valores promedio y de momentos de los reactantes de alto peso molecular para

el tiempo de reacción final o bien la opción “Out per time step” en la cual se observa la actualización de todas las gráficas durante toda la simulación, esta última es una opción que requiere mayor tiempo para llevarse a cabo.

Para introducir el modelo al simulador debemos utilizar las plantillas presentes dentro de esta misma ventana.

La opción “Endtime” indica el tiempo de reacción hasta el cual la simulación debe llevarse a cabo.

“Accuracy” es la precisión requerida para llevar a cabo la integración. El valor predeterminado es 0.01.

En las opciones mostradas en “Units” es posible elegir el sistema de unidades con el cual se realizarán los cálculos del sistema. Es importante alimentar todos los datos del mismo en unidades consistentes; esto se refiere a las concentraciones iniciales de los reactantes y las constantes cinéticas. Es importante apuntar que las unidades para la cantidad de materia (Mol) y la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), no pueden ser modificadas.

A.1.2.1 REACTORES

En la planilla “Reactors” aparece la ficha en blanco, por lo que se selecciona el botón “New” para crear un nuevo reactor. Para cada reactor pueden especificarse las condiciones de operación, tales como temperatura, presión, volumen y el modo de operación. Al abrir la ventana correspondiente a cada reactor podemos especificar si dentro del mismo tenemos presentes más de una fase. Es necesario agregar una o más fases en los casos de polimerización en sistemas heterogéneos, como el caso en estudio. Nombramos una segunda fase como látex, con la cual distinguiremos a la fase orgánica dentro del sistema, lo anterior se muestra en la *Figura A.3*

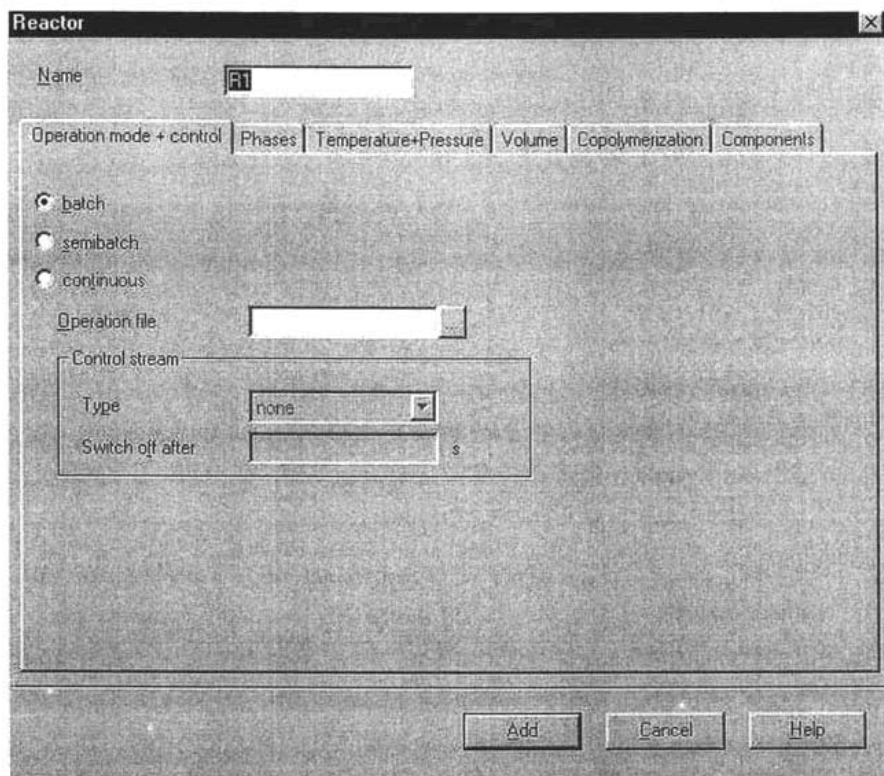


Figura A.3 Pantalla correspondiente al tipo de reactor y las condiciones de operación

Dentro de esta misma ventana encontramos las opciones: “Volume”, que permite especificar el volumen del reactor, “Temperature+Pressure”, donde se dan los valores correspondientes al sistema, “Copolymerization”, si en el sistema se presenta copolimerización y “Components”, donde aparecen todos los reactantes, productos y coeficientes involucrados en el reactor.

A.1.2.2 ESPECIES DE BAJO PESO MOLECULAR

Regresemos a la *Figura A.2*, en el menú “Elem. Species” se declaran los reactantes de bajo peso molecular, añadiendo uno a uno mediante el botón “New”. Los demás botones “Edit”, “Copy”, “Delete” sólo se activan cuando ya hay especies declaradas en el modelo, y se emplean para modificarlas o eliminarlas.

Entre los datos que deben ser alimentados para cada especie de bajo peso molecular se encuentran la concentración inicial, el peso molecular, la densidad, el reactor y la fase en la cual se encuentra. Si se trata de un compuesto alimentando al sistema, se debe especificar la alimentación y las opciones de salida de los datos que se requieren, especificar si se quiere una gráfica, o los resultados reportados en la consola, o el archivo de resultados generales (Figura A.4).

The screenshot shows the PREDICI Workshop interface. At the top, the model name is 'NMRR ALCDXAMINA'. Below that, there are fields for 'File' (Copia de NMRR ALCDXAMINA.bak), 'Recipe', and 'Library' (alcoximoments.lib). There are also options for 'Simulation mode' (Distributions or Moments) and 'Output' (Standard output and Output per time step). Below these are tabs for 'Settings', 'Reactors', 'Elem. Species', 'Pol. Species', 'Coefficients', and 'Reaction steps'. The 'Reactors' tab is active, showing a table of species for reactor 'R1'.

Name	Alias	Reactor	Phase	Files	Concentration	Molmass	Density
H2O	Agua	R1	main	6.6600e+00	1.8000e-02	1.0000e+00	
HD	Hexadecano	R1	latex	4.5000e-01	2.2600e-01	1.0000e+00	
Ior	Alcoxiamina	R1	latex	6.0000e-03	1.6660e-01	1.0000e+00	
T*or	Tempo	R1	latex	0.0000e+00	1.2000e-01	1.0000e+00	
P*or	Radical	R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
Mac	Monómero	R1	main	1.5000e-02	1.0000e-01	1.0000e+00	
M*ac	Rad_Mon	R1	main	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
Mor	Monómero	R1	latex	6.6000e+00	1.0000e-01	1.0000e+00	
Dor	Dímero	R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
D*or	Rad_Dim	R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
M*or	Rad_Mon	R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
I*or	Iniciador	R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
T*ac	Tempo	R1	main	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
TM*ac	Mon_Dum	R1	main	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
TM*or	Mon_Dum	R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
TH	Hidroxilamina	R1	main	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
2P*or		R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
3P*or		R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
4P*or		R1	latex	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
P*ac		R1	main	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
2P*ac		R1	main	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	
3P*ac		R1	main	0.0000e+00	0.0000e+00	1.0000e+00	

Figura A.4 Especies Moleculares de bajo peso molecular presentes en el modelo

A.1.2.3 ESPECIES DE ALTO PESO MOLECULAR

En la ficha "Pol. Species" se declaran las especies poliméricas presentes en el sistema, declarando el nombre, su concentración inicial, la densidad, el reactor en que se encuentra, su peso molecular, la fase en que se encuentra y las opciones de salida de los resultados para estas especies (Figura A.5). Es en este apartado donde se declaran las tres especies poliméricas declaradas en el modelo de simulación, el polímero vivo, el muerto y el durmiente.

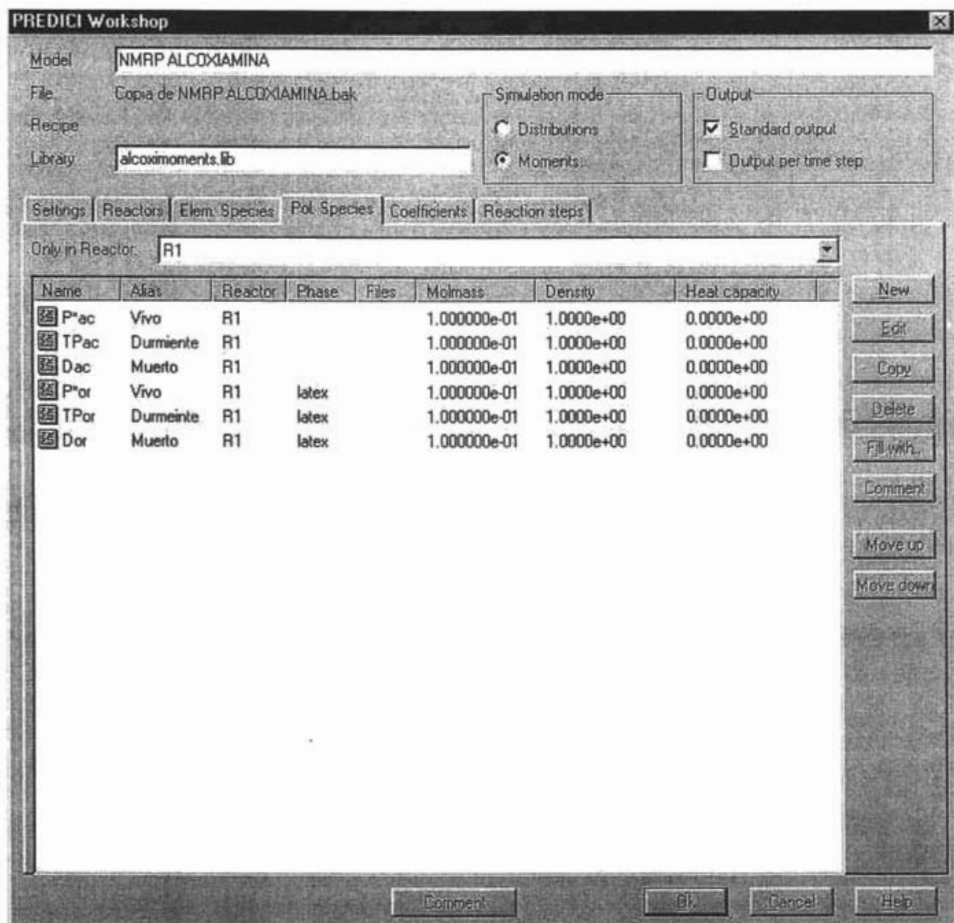


Figura A.5 Especies poliméricas presentes en el modelo

A.1.2.4 COEFICIENTES

En la plantilla "Coefficients" se declaran los coeficientes o parámetros cinéticos que requiere el sistema. Se crean haciendo clic en el botón NEW, donde aparece la ventana de diálogo para poner los datos referentes a cada coeficiente como el nombre, el valor numérico, o la expresión de Arrhenius del coeficiente. Los coeficientes en forma de Arrhenius se deben relacionar con un reactor y su temperatura; además, se alimentan el factor pre-exponencial y la energía de activación tal y como se aprecia en la *Figura A.6*.

Figura A.6 Ventana que permite introducir los coeficientes presentes en el modelo

A.1.2.5 REACCIONES QUE INTEGRAN EL MODELO

En la ficha "Reaction Step" se declara el esquema de reacción; es decir, las reacciones que se llevan a cabo en el sistema. Para incluir una reacción en el modelo se utiliza el botón "New", el cual despliega todas las reacciones predeterminadas que contiene el simulador esto se muestra en la *Figura A.7*.

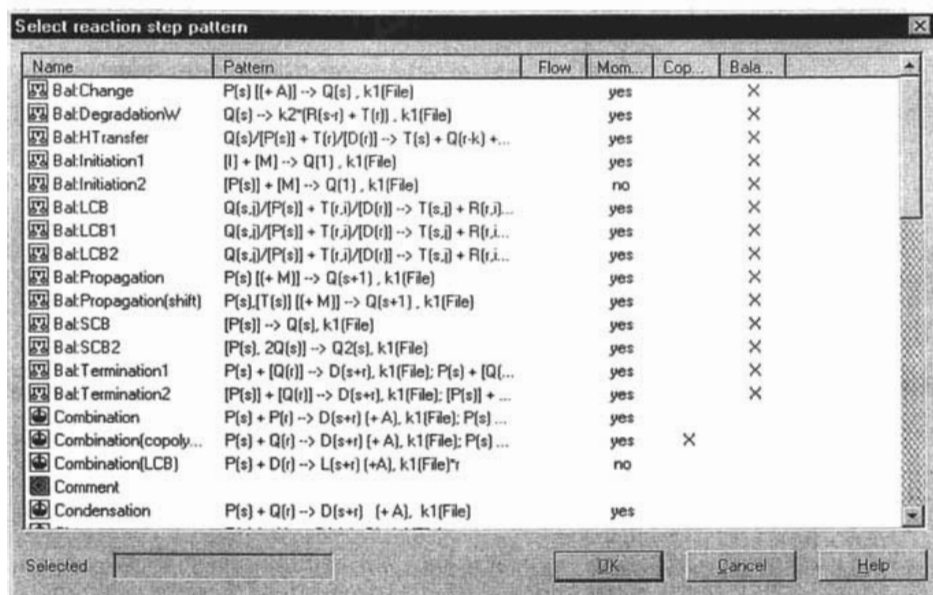


Figura A.7 Menú de reacciones predeterminadas a escoger dentro del simulador

Tras seleccionar la reacción se deben relacionar las especies de bajo peso molecular y las poliméricas con las especies genéricas correspondientes dentro de la expresión general para cada reacción, un ejemplo de esto se muestra en la *Figura A.8*.

Es importante anotar que las notaciones $P(r)$, $Q(r)$, se refieren a las distribuciones de macromoléculas de grado r , las especies de bajo peso molecular son denotadas por A , B , C , etc. y M corresponde al monómero.

Cabe comentar que lo más conveniente para crear un modelo es especificar en primera instancia las condiciones del reactor y después seleccionar las reacciones correspondientes al esquema cinético de reacción. Tanto las especies químicas como los coeficientes son dados de alta dentro del modelo al darles nombre en cada reacción en la cual participan.

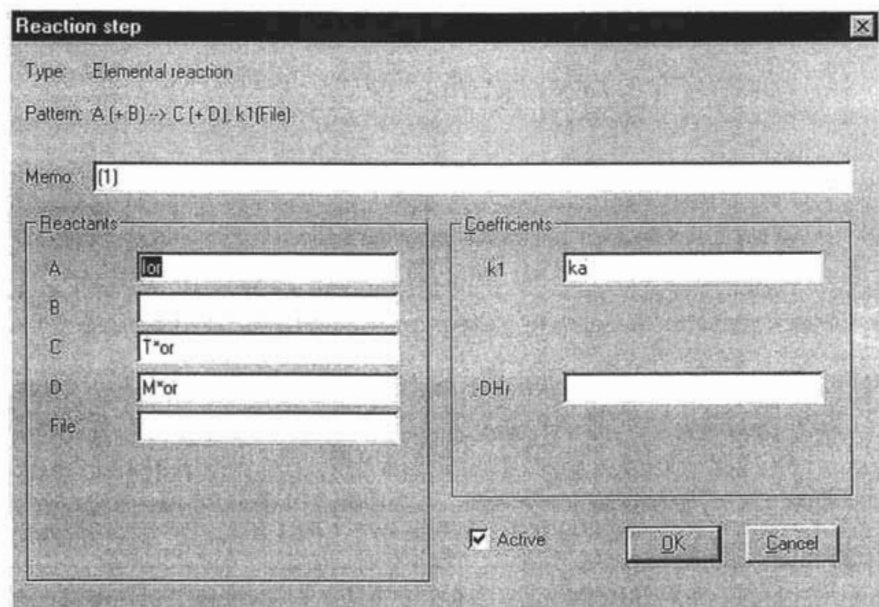


Figura A.8 Ejemplo de una reacción seleccionada dentro del menú predeterminado

Una vez integradas todas las especies involucradas en las reacciones correspondientes se tiene el esquema cinético de toda la polimerización. Es importante apuntar que la mayoría de las veces la nomenclatura de las ecuaciones cinéticas debe ser adaptada dentro de las posibilidades que presenta el simulador. Así mismo, es necesario revisar cada tipo de ecuación para poder determinar si el respaldo matemático con el que cuenta el paquete para dicha ecuación es el conveniente para el tipo de mecanismo que queremos reproducir.

El esquema cinético completo dentro del modelo es presentado en la *Figura A.9* donde se presenta como ejemplo el hecho de activar, o no, todas las reacciones presentes en el modelo implementado.

Dentro de esta misma figura podemos observar el campo correspondiente a “Library”, dentro de este campo se nombra a un conjunto de variables, procedimientos o ecuaciones algebraicas o diferenciales que permiten el obtener datos específicos sobre el sistema, por ejemplo el cálculo del peso molecular o los momentos correspondientes para cada una de

las especies presentes en el sistema. Cada “library” puede ser utilizada para distintos modelos, lo importante es que coincidan los nombres de las variables presentes en el modelo con aquellos de las variables que se utilizan dentro de estos archivos.

The screenshot shows the PREDICI Workshop interface. At the top, the model name is 'NMRRP.ALCOXIAMINA'. Below that, there are fields for 'File' (Copia de NMRRP.ALCOXIAMINA.bak), 'Recipe', and 'Library' (alcoximoments.lib). There are also options for 'Simulation mode' (Distributions, Moments) and 'Output' (Standard output, Output per time step). The main window is titled 'Only in Reactor: R1' and contains a table of reactions.

Name	a	Alias	Type	Files	Reac
$Ior \rightarrow T^*or + M^*or, ka$	X	(1)	Elementalreaction		R1
$T^*or + M^*or \rightarrow Ior, kd$	X	(1)	Elementalreaction		R1
$Mac + Mac \rightarrow 2Pac, kdim$		(2)	Elementalreaction		R1
$2Pac + Mac \rightarrow 2P^*ac + M^*ac, kthem$		(2)	Elementalreaction		R1
$Mor + Mor \rightarrow 2Por, kdim$		(2)	Elementalreaction		R1
$2Por + Mor \rightarrow 2P^*or + M^*or, kthem$		(2)	Elementalreaction		R1
$2P^*ac \rightarrow 2P^*or, ktransf$	X		Phasetransfer		R1
$TMac \rightarrow TMor, ktransf$	X		Phasetransfer		R1
$Mac/kac = (Mor/kor)^a, keq$	X		Equilibrium		R1
$M^*ac/kac = (M^*or/kor)^a, keq$	X		Equilibrium		R1
$T^*ac/kac = (T^*or/kor)^a, keq$	X		Equilibrium		R1
$P^*ac(s) + T^*ac \rightarrow TPac(s), kd$	X		Change		R1
$TPac(s) \rightarrow P^*ac(s) + T^*ac, ka$	X		Change		R1
$P^*or(s) + T^*or \rightarrow TPor(s), kd$	X	(3)	Change		R1
$TPor(s) \rightarrow P^*or(s) + T^*or, ka$	X	(3)	Change		R1
$M^*ac + T^*ac \rightarrow TMac, kd$	X		Elementalreaction		R1
$TMac \rightarrow M^*ac + T^*ac, ka$	X		Elementalreaction		R1
$M^*or + T^*or \rightarrow TMor, kd$	X		Elementalreaction		R1
$TMor \rightarrow M^*or + T^*or, ka$	X		Elementalreaction		R1
$2P^*ac + T^*ac \rightarrow T2Pac, kd$	X		Elementalreaction		R1
$T2Pac \rightarrow 2P^*ac + T^*ac, ka$	X		Elementalreaction		R1
$2P^*or + T^*or \rightarrow T2Por, kd$	X		Elementalreaction		R1

Figura A.9 Esquema Cinético completo dentro del modelo

A.1.2.6 SIMULACIÓN

Una vez creado el modelo, habiéndose asegurado el incluir todas las especies presentes en el sistema y declarar los valores correspondientes a los coeficientes cinéticos, podemos ejecutar la simulación; para ello se utiliza la opción OK dentro de la ventana Workshop. Al cerrarse esta ventana se regresa a la ventana principal del simulador. En el menú principal

se elige la opción SAVE AND START, que hace que el modelo se cargue y aparezcan las ventanas de salida de datos que se escogieron. Posteriormente se usa la orden SIMULATION/INTEGRATION para iniciar la simulación.

La simulación puede ser interrumpida en cualquier momento, esto puede ser necesario en caso de que el equipo de cómputo no siga trabajando, debido a que los valores asignados a las constantes cinéticas o concentraciones iniciales o bien los pasos de reacción no son los adecuados para el sistema en estudio.

Además, el simulador tiene la opción de poder observar en cada momento la gráfica resultante de la simulación, lo anterior facilita el análisis de resultados.

El programa en cada momento reporta las anomalías presentes al alimentar los datos al sistema o bien incongruencias al elegir las ecuaciones presentes en el modelo debido a que se cuente o no con la opción de cálculo de momentos para cada tipo de ecuación dentro del paquete.

APÉNDICE 2

A.2.1 MÉTODO DE MOMENTOS [74]

En contraste con los compuestos no poliméricos, una muestra de cualquier compuesto polimérico consta de cierto número de cadenas que difieren entre ellas de la longitud de cadena n . Esto se describe generalmente mediante una gráfica (o una función analítica) de la fracción molar o en masa del oligómero P_n , en este caso se toma como oligómero cualquier especie polimérica independientemente del número de cadenas que la formen, dependiente de la longitud de cadena n . Lo anterior se conoce como distribución de fracción molar o bien como distribución de fracción peso. Ambas son representaciones equivalentes de la distribución de pesos moleculares, MWD por sus siglas en inglés (molecular weight distributions). Estrictamente hablando, esta es una función discreta de n , pero es también representada como una función continua.

Cualquier función de distribución de pesos moleculares puede ser representada por sus momentos. El k th momento no normalizado, λ_k , de la distribución es definida por la ecuación (A.1).

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n] \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.1})$$

Para una distribución discreta, donde los paréntesis cuadrados en P_n representan la concentración molar de la especie P_n . Si la distribución puede aproximarse a una función continua, los momentos pueden escribirse como se muestra en la ecuación (A.2).

$$\lambda_k = \int_{n=0}^{\infty} n^k [P_n] dn \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.2})$$

Las series infinitas de momentos describen las MWD completas. Sin embargo los momentos son preferidos sobre las MWD debido a que tan solo con los primeros tres o

cuatro momentos es posible caracterizar satisfactoriamente cualquier distribución. Además los momentos cero, uno y dos tienen significado físico y pueden ser medidos experimentalmente. De la ecuación (A.1), los primeros tres momentos no normalizados son dados por las siguientes ecuaciones.

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (\text{A.3})$$

$$\lambda_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n[P_n] \quad (\text{A.4})$$

$$\lambda_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n] \quad (\text{A.5})$$

Por lo tanto en cualquier momento de la reacción, λ_0 representa la cantidad de moles totales de polímero por unidad de volumen mientras que λ_1 es proporcional al total de masa por unidad de volumen. Se pueden escribir expresiones para el peso molecular promedio en peso, M_w , y el peso molecular promedio en número, M_n , así como para el índice de polidispersidad, PD , tal y como se muestra en las ecuaciones siguientes.

$$\overline{M_w} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} n [P_n]} \quad (\text{A.6})$$

$$\overline{M_n} = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n [P_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} [P_n]} \quad (\text{A.7})$$

$$PD = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (\text{A.8})$$

A.2.2 MODELOS MATEMÁTICOS [75]

El sistema X es el modelo del sistema Y (o X simula a Y) si:

- i) Y es considerado un sistema real.
- ii) X es considerado una aproximación de Y
- iii) Las reglas de validación de X no están libres de errores.

Estrictamente, hay dos clases de modelos empleados en química: modelos globales duros (MGD) y los modelos locales suaves (MSL).

Los MGD describen los sistemas químicos considerados en términos de cantidades fundamentales (masa, carga, energía y tiempo). Ejemplos del MGD son los modelos de química cuántica y modelos cinéticos. Los MGD nos dan predicciones lejanas, pero debido a la dificultad matemática, son aplicables para sistemas simples.

Los MSL se aplican a clases restringidas de sistemas químicos. En general, los MSL son relaciones lineales de energía libre (RLEL) y relaciones entre estructuras cuantitativas y actividades. El método de Monte Carlo pertenece a los MSL.

Desde un punto de vista matemático los modelos pueden ser clasificados como

1. Modelos analíticos
2. Modelos de simulación (analógicos y analíticos)

A.2.3 NÚMEROS ALEATORIOS [75]

Los números, x_1, x_2, \dots, x_n en un intervalo I constituyen una secuencia de números aleatorios, si se cumplen las siguientes dos condiciones:

- i) $(x_i)_{1 \leq i \leq n}$ satisfacen algunas propiedades de la distribución bajo estudio.
- ii) Estas propiedades de distribución son invariables bajo alguna selección de reglas para subsecuencias extraídas de la secuencia $(x_i)_{1 \leq i \leq n}$

Para fines prácticos, los números aleatorios son obtenidos por computadoras digitales, de acuerdo con algoritmos determinísticos llamados “generadores de números aleatorios”. Estos números por supuesto no son números genuinamente aleatorios, dado que son determinados por una secuencia determinística. Se llaman generalmente números pseudoaleatorios.

La secuencia básica de números aleatorios es la secuencia de varios números aleatorios uniformes en el intervalo $(0,1)$, pe. $x_i \in (0,1)$, $i=1,2,\dots,n$ y la función de densidad de probabilidad es $f(x)=1$ si $x \in (0,1)$ y $f(x)=0$ si $x \notin (0,1)$. De una secuencia de números aleatorios uniformes uno puede obtener números aleatorios con una distribución en cualquier intervalo I .

Los generadores de números aleatorios tienen la forma:

$$x_{n+1} = F(x_n); \quad \text{donde se proporciona } x_1. \quad (\text{A.9})$$

Los primeros generadores de números aleatorios (desarrollados por Von Neumann) no son aceptables porque la fracción de los valores más pequeños son mas grandes de lo necesario.

Los generadores de números aleatorios mas usados actualmente son los llamados “generadores congruentes”, principalmente los siguientes:

i) Generadores multiplicadores

$$x_{j+1} = Ax_j \quad (\text{módulo } T); \text{ donde se proporciona } x_1. \quad (\text{A.10})$$

ii) Generadores mezclados

$$x_{j+1} = (Bx_j + C) \quad (\text{módulo } T); \text{ donde se proporciona } x_1. \quad (\text{A.11})$$

La secuencia de números aleatorios es generada por estas relaciones recurrentes que se repiten por lo menos hasta después de los pasos T-1 y T respectivamente.

A.2.3 MÉTODO DE MONTE CARLO [75]

El método de Monte Carlo es un método numérico para resolver modelos estocásticos sin la determinación de las representaciones analíticas del sistema.

El corazón del método de Monte Carlo es el uso de números aleatorios. Una posible formulación del método puede consistir en los siguientes pasos:

- i) Identificar los estados E_1, E_2, \dots, E_n de los sistemas reales considerados.
- ii) Analizar las probabilidades de transición p_1, p_2, \dots, p_n .
- iii) El sistema existe en el estado E_j con la probabilidad p_j .
- iv) Generar los números aleatorios $X \in (0,1)$. Si las desigualdades de la ecuación (A.12) cumplen, el estado E_k ocurre. Este paso se repite tantas veces como sea necesario.

$$\sum_{j=1}^k p_j < x \leq \sum_{j=1}^{k+1} p_j \quad (\text{A.12})$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Matyjaszewski, K. *Comparison and Clasification of Controlled/Living Radical Polymerization*. ACS Symposium Series. *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress en ATRP, NMP and RAFT*. American Chemical Society, 2000, 2-26
- [2] Cunningham M. *Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems*. Prog. Polym. Sci., 2002; 27, 1039-1067
- [3] Qiu J., Charleux B. & Matyjaszewski K. *Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems*. Prog.Polym. Sci., 2001; 26, 2083-2134
- [4] Fukuda T., Goto A., *Kinetics of Living Radical Polymerization* ACS Symposium Series. *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress en ATRP, NMP and RAFT*. American Chemical Society, 2000, 27-39
- [5] Gilbert, R., *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*. Academic Press, 1995
- [6] Antonietti M. & Landfester K. *Polyreactions in miniemulsions*. Prog. Polym Sci., 2002; 27 689-757
- [7] Bon SAF, Bosveld M., Klumperman B., German AL. *Controlled radical polymerization in emulsion*. Macromolecules 1997; 30, 324-326.
- [8] Marestin C., Noel., Guyot a., ClaverieJ. *Nitroxide mediated living radical polimerization of styrene in miniemulsion*. Macromolecules 1998; 31, 4041-4044.
- [9] Cao, J.; He, J.; Li, C.; Yang, Y. *Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in emulsion*. Polym. J. 2001, 33, 75-80
- [10] Farcet C., Lansalot M., Charleux B., Pirri R. & Vairon J-P. *Mechanistic aspects of nitroxide-mediated controlled radical polymerization of styrene in miniemulsion, using a water-soluble radical iniciator*. Macromolecules 2000; 33, 8559-8570
- [11] MacLeod, P. J.; Keoshkerian, B.; Odell, P.; Georges, M. K. *Stable free radical miniemulsion polymerization*. CRP. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater.: Sci. Eng. 1999, 80, 539-540
- [12] Lansalot, M.; Charleux, B.; Vairon, J.-P.; Pirri, R.; Tordo, P. *Nitroxide-mediated controlled free-radical emulsion polymerization of styrene*. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc.: Div. Polym. Chem. 1999, 40, 317-318.

- [13] Prodpran, T.; Dimonie, V. L.; Sudol, E. D.; El-Asser, M. S. **Nitroxide-mediated living free-radical miniemulsion polymerization of styrene**. Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Engng. 1999, 80, 534-535.
- [14] Prodpran, T.; Dimonie, V. L.; Sudol, E. D.; El-Asser, M. S. **Nitroxide-mediated living free-radical miniemulsion polymerization of styrene**. Macromol. Symp. 2000, 155, 1-14.
- [15] Cunningham, M.F.; Xie, M.; McAuley, K. B.; Keoshkerian, B.; Georges, M. K. **Nitroxide-mediated styrene miniemulsion polymerization**. *Macromolecules* 2002, 35, 59-66.
- [16] Pan, G.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L. and El-Asser M. **Surfactant Concentration Effects on Nitroxide-Mediated Living Free Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene**. *Macromolecules* 2002, 35, 6915-6919
- [17] Ma, J. W. et al. **Interfacial mass transfer in nitroxide-mediated miniemulsion polymerization**. *Macro. Theor. Simul.* 2002, 11(9), 953-960.
- [18] Ma, J.W. et al. **Model studies of nitroxide-mediated styrene miniemulsion polymerization- Opportunities for process improvement**. *Macromol. Theor. Simul.* 2003(a), 12(1), 72-85.
- [19] Cunningham, M.F.; Ma, J. W. et al. **Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in miniemulsion: model studies of alkoxyamine initiated systems**. *Chem. Eng. Sci.* 2003(b), 58(7), 1163-1176
- [20] Ma, J. W. et al. **Nitroxide mediated living radical polymerization of styrene in miniemulsion modeling persulfate initiated systems**. *Chem. Eng. Sci.* 2003(c), 58(7), 1177-1190.
- [21] Farcet C.; Belleney J.; Charleux B. and Pirri R. **Structural Characterization of Nitroxide-Terminated Poly (n-butylacrylate) Prepared in Bulk and Miniemulsion Polymerizations** *Macromolecules* 2002, 35, 4912-4918
- [22] Nicolas J.; Charleux B.; Guerret O. and Magnet S. **Novel SGI-Based Water-Soluble Alkoxyamine for Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in Miniemulsion**. *Macromolecules* 2004, 37, 4453-4463
- [23] Monteiro, M. J.; Hodgson, M. J.; de Brouwer, H. **The influence of RAFT on the rates and molecular weight distributions of styrene in seeded emulsion polymerizations**. *Journal Polymer Science, Polym. Chem.* 2000, 38, 3864-3874.
- [24] Uzulina, I.; Kanagasabapathy, S.; Clavierie J. **Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization in emulsion**. *Macromol. Symp.* 2000, 150, 33-38.

- [25] Prescott, S.W. et.al. *Successful use of RAFT techniques in seeded emulsion polymerization of styrene: Living character, RAFT agent transport, and rate of polymerization*. *Macromolecules* 2002, 35(14), 5417-5425.
- [26] Smulders, Wilfred; Gilbert, Robert G. and Monteiro, Michael J. *A Kinetic Investigation of Seeded Emulsion Polymerization of Styrene Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents with a Low Transfer Constant*. *Macromolecules* 2003, 36, 4309-4318
- [27] Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Pham, B. T. T.; Hawkett, B. S.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H. *Effective ab Initio Emulsion Polymerization under RAFT Control*. *Macromolecules* 2002, 35(25), 9243-9245.
- [28] Prescott, Stuart W.; Ballard, Mathew J.; Rizzardo, Ezio and Gilbert, Robert G. *Successful Use of RAFT Techniques in Seeded Emulsion Polymerization of Styrene: Living Character, RAFT Agent Transport, and Rate of Polymerization*. *Macromolecules* 2002, 35, 5417-5425
- [29] Ferguson, Christopher J.; Hughes, Robert J.; Pham, Binh T. T.; Hawkett, Brian S.; Gilbert, Robert G.; Serelis, Algirdas K. and Such, Christopher H. *Effective ab Initio Emulsion Polymerization under RAFT Control*. (Communications to the Editor) *Macromolecules* 2003, 35, 9243-9245
- [30] Shim, Sang Eun; Shin, Yoda; Jun, Jong Won; Lee, Kangseok; Jung, Hyejun and Choe, Soonja. *Living-Free-Radical Emulsion Photopolymerization of Methyl Methacrylate by a Surface Active Iniferter (Suriniferter)* *Macromolecules* 2003, 36, 7994-8000
- [31] Smulders, Wilfred and Monteiro, Michael J. *Seeded Emulsion Polymerization of Block Copolymer Core-Shell Nanoparticles with Controlled Particle Size and Molecular Weight Distribution Using Xanthate-Based RAFT Polymerization* *Macromolecules* 2004, 37, 4474-4483
- [32] De Brouwer, H.; Tsavalas, J. G.; Schork, F. J.; Monteiro, M. J. *Living radical polymerization in miniemulsion using addition-fragmentation chain transfer*. *Macromolecules* 2000, 33, 9239-9246.
- [33] Butté, A.; Storti, G.; Morbidelli, M. *Miniemulsion living free radical polymerization by RAFT*. *Macromolecules* 2001, 34, 5885-5896.
- [34] Luo, Y.; Tsavalas, J.; Schork, F.J.; *Theoretical aspects of particle swelling in living free radical miniemulsion polymerization*. *Macromolecules* 2001, 34, 5501-5507.

- [35] Tsavalas, J.; Luo, Y.; Schork, F.J.; *Theoretical aspects of particle swelling in living free radical miniemulsion polymerization*. *Macromolecules* 2001, 34, 5501-5507.
- [36] Lansalot, Muriel; Davis, Thomas P. and Heuts Johan P. A. *RAFT Miniemulsion Polymerization: Influence of the Structure of the RAFT Agent* *Macromolecules* 2002, 35, 7582-7591
- [37] Pham, Binh T. T; Nguyen, Duc; Ferguson, Christopher J.; Hawckett, Brian S.; Serelis, Algirdas K. and Christopher H. Such. *Miniemulsion Polymerization Stabilized by Amphipathic Macro RAFT Agents* (Communications to the Editor) *Macromolecules* 2003, 36, 8907-8909
- [38] Shim, Sang Eun; Lee, Huije and Choe, Soonja. *Synthesis of Functionalized Monodisperse Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles by a RAFT Agent Carrying Carboxyl End Group* *Macromolecules* 2004, 37, 5565-5571
- [39] Bussels, Raf ; Bergman-Göttgens, Christianne; Meuldijk, Jan and Koning, Cor. *Multiblock Copolymers Synthesized by Miniemulsion Polymerization Using Multifunctional RAFT Agents*. *Macromolecules* 2004 MA0485787
- [40] Smulders, Wilfred W.; Jones, Christopher W. and F. Schork, Joseph *Synthesis of Block Copolymers Using RAFT Miniemulsion Polymerization in a Train of CSTRs* *Macromolecules* 2004 MA0487204
- [41] Luo, Y. And Liu X. *Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Miniemulsion*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 6248-6258 (2004)
- [42] Schork J. P., Russum J. P. & Jones C. W. *Continuous Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization in Miniemulsion Utilizing a Multi-Tube Reaction System*. *Macromol. Rapid. Commun.* 2004; 25, 1064-1068
- [43] Vereign R., Odell P., Michalak L., Georges M. *Molecular weight distributions in nitroxide-mediated living free radical polymerization: Kinetics of the slow equilibria between growing and dormant chains*. *Macromolecules*, 1996; 29 3346-3352
- [44] Shi, A.-C., Georges, M. K., & Mahabadi, H. K. *Kinetics of controlled "living" free radical polymerization: 1. Ideal case*. *Polymer Reaction Engineering* 1999; 7(2), 283-300
- [45] Fischer, H. *The persistent radical effect in "living" radical polymerization*. *Macromolecules* 1997; 30, 5666-5672

- [46] Fischer, H. *The persistent radical effect in controlled radical polymerization*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1999; 37, 1885-1901
- [47] Souaille M. & Fischer H. *Kinetics conditions for living and controlled free radical polymerizations mediated by reversible combination of transient propagating and persistent radicals: The ideal mechanism*. Macromolecules, 2000; 33, 7378-7394
- [48] Greszta D. & Matyjaszewski K. *Mechanism of controlled/"living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations*. Macromolecules, 1996; 29, 7661-7670
- [49] Zhu, S. *Modeling Stable Free-Radical Polymerization*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999, 37, 2692-2704.
- [50] Bonilla, J.; Saldívar, E.; Flores-Tlacuahuac, A.; Vivaldo-Lima, E.; Pfaendner, R.; Tiscareño-Lechuga, F. *Detailed modeling, simulation, and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene*. Polym. React. Eng. 2002, 10(4), 227-263.
- [51] He J., Li L. & Yang Y. *Effects of hydrogen transfer reaction on kinetics of nitroxide-mediated free-radical polymerization*. Macromolecules, 2000; 33, 2286-2289
- [52] Souaille M. & Fischer H. *Living free radical polymerization mediated by the reversible combination of transient propagating and persistent nitroxide radicals. The role of hydroxylamine in alkene formation*. Macromolecules, 2001; 34, 2830-2838
- [53] Ma J., Cunningham M., McAuley K., Keoshkerian B. & Georges M. *Nitroxide partitioning between styrene and water*. J. Pol. Sci., Part A: Pol, Chem. 2001; 39, 1081-1089
- [54] Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S. & Yamada B. *Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization*. Macromolecules, 1996; 29, 6393-6398
- [55] Skene W., Belt S., Connolly T., Hahn P. & Scaiano J. *Decomposition kinetics, arrhenius parameters, and bond dissociation energies for alkoxyamines of relevance in "living" free radical polymerization*. Macromolecules, 1998; 31, 9103-9105
- [56] Ma J., Cunningham M., McAuley K., Keoshkerian B. & Georges M. *Mechanistic model studies of living nitroxide-mediated styrene miniemulsions polymerization -interfacial mass transfer of nitroxide*. Macromol. Theory Simulation, 2002; 11, 953-96

- [57] Beuermann S., & Buback M. *Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments*. Prog. Polym. Sci. 2002; 27, 191-254.
- [58] Li, L.; He, J.P.; Yang, Y.L. *Monte Carlo simulation on living radical polymerization with RAFT process*. Chem. J. Chinese Univ.-Chinese 2000, 21, 1146-1148.
- [59] Zhang, M.; Ray, W. H. *Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry*. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 4336-4352.
- [60] Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. *Mechanism and Kinetics of Living Radical Polymerizations*. Macromol. Rapid Commun. 2000, 21 (4), 151-165.
- [61] Monteiro, M. J.; Subramaniam, N.; Taylor, J. R.; Pham, B. T. T.; Tonge, M. P.; Gilbert, R. G. Polymer 2001, 42, 2403.
- [62] Barner-Kowollik, C.; Quinn, J.F.; Morsley, D.R.; Davis, T.P. *Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in Cumyl Dithiobenzoate-Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for the Addition-Fragmentation Equilibrium*. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001, 39, 1353-1365. (2001).
- [63] Wulkow, M.; Busch, M.; Davis, P. T.; Barner-Kowollik, C. *Implementing the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in PREDICI*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 42, 1441-1448 (2004)
- [64] Claverie J., Uzulina I., Gaillard N. & Guyot A. *Controlled radical polymerization of styrene in miniemulsion polymerization using reversible addition fragmentation chain transfer*. C. R. Chimie; 2003, 6, 1375-1384
- [65] Wang A. R.; Zhu S. *Effects of Diffusion-Controlled Radical Reactions on RAFT Polymerization*. Macromolecular Theory Simulations. 12, 196-208
- [66] Wolkow, M. *Predici. Simulation of Macromolecular Processes* Computing in Tecnology. 2000.
- [67] Buback, M., Gilbert, R. G., Hutchinson, R. A., Klumperman, B., Kuchta, F. D., Manders, B. G., O'Driscoll, K. F., Russell, G. T. & Schweer, J. *Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, I*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1995; 196, 3267-3280.
- [68] Deady, M., Mau, A., Moad G. & Spurling, T. *Evaluation of the kinetic parameters for styrene polymerization and their chain length dependence by kinetic simulation and pulsed laser photolysis*. Makromolekulare Chemie, 1993 194, 1691-1705

- [69] Tobolsky, A. & Offenbach, J. *Kinetic constants for styrene polymerization*. Journal of Polymer Science, 1955; 16, 311-314
- [70] Chen, C-T., Wu, Z.-Z. & Kuo, J.-F. *Determination of the mode of termination in free-radical copolymerization*. Polym. Eng. and Sci.. 1987; 27, 553-557
- [71] Ohno, K., Tsujii, Y. & Fukuda, T. *Mechanism and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization. Thermal decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-polystyroxypiperidines*. Macromolecules, 1997 ; 30, 2503-2506
- [72] He, J., Li L. & Yang Y. *Monte Carlo simulation of the rate enhancement of nitroxide-mediated living free-radical polymerization. Macromolecular Theory and Simulation*, 2000; 9, 463-468
- [73] Pallares, J.; Vivaldo-Lima, E. *A Comparison of Reaction Mechanisms for Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization Using Modeling Tools*. (To be Submitted to Polymer, 2004)
- [74] Gupta, S, Kumar, A. *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*. The Plenum Chemical Engineering Series. Plenum Press. 1987
- [75] Bruns, W., Motoc, I., O'Driscoll, K. *Monte Carlo Applications in Polymer Science*. Lecture Notes in Chemistry, Springer Verlag. 1981, vol 27.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Gabriel Jaramillo Soto

FECHA: 10 Marzo 2005

FIRMA: [Firma manuscrita]

ESTA TESIS NO SE
DE LA BIBLIOTECA