



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Simulación de polimerización radicalica "viviente"/  
controlada tipo RAFT (Reversible Addition-Fragmentation  
Transfer Polymerization), con mecanismo detallado e  
incorporando efectos difusionales.

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

José Manuel Landeros Romero



MÉXICO, D.F. **EXAMENES PROFESIONALES**  
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m. 346526



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**

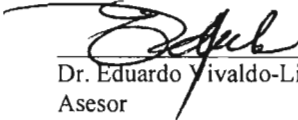
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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:

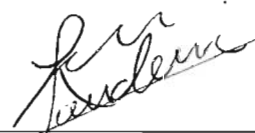
Presidente	Prof. Carlos Guzmán de las Casas
Vocal	Prof. Francisco López Serrano Ramos
Secretario	Prof. Eduardo Vivaldo-Lima
1º . Suplente	Prof. Maria Cristina Torres Lomeli
2º . Suplente	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Edificio D, Facultad de Química, UNAM.



---

Dr. Eduardo Vivaldo-Lima  
Asesor



---

José Manuel Landeros Romero  
Sustentante

#### Agradecimientos:

- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por la beca de tesis de licenciatura, en el marco del Proyecto PAPIIT INI20599.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento al Proyecto de Polimerización Radicálica Controlada en el que participé, a través del Proyecto CIAM-CONACYT U40259-Y.
- A la UNAM que me dio las herramientas para desarrollarme profesionalmente.
- Al Dr. Eduardo Vivaldo-Lima que me guió y apoyo en el trabajo de tesis.
- A mis padres y a mi hermano que estuvieron siempre conmigo durante mis estudios.
- A Delia y Jorge por su amistad y gran apoyo.

## ÍNDICE

I.	Capítulo I. Introducción.	
	1.1 Preamble.....	1
	1.2 Objetivos.....	3
	1.3 Estructura de la tesis.....	3
II.	Capítulo II. Polimerización radicalica controlada.	
	2.1 Polimerización por radicales libres.....	5
	2.2 Polimerización radicalica “viviente”/controlada.....	7
III.	Capítulo III. Proceso de polimerización RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Transfer).	
	3.1 Mecanismo de reacción RAFT.....	14
	3.1.1 Compuestos ditiocarbonilos como agentes RAFT.....	16
	3.2 Ventajas y desventajas del proceso de polimerización RAFT.....	19
	3.2.1 Fenómeno de retraso.....	20
IV.	Capítulo IV. @Predici.	
	4.1 Breve explicación del funcionamiento del simulador comercial @Predici.....	22
	4.2 Modelado.....	24
	4.3 Estimación de parámetros.....	32
	4.4 Formulaciones.....	34
	4.5 Adaptación del mecanismo de reacción del proceso RAFT al simulador @Predici.....	35
V.	Capítulo V. Estimación de parámetros y análisis de sensibilidad.	
	5.1 Estimación de parámetros.....	37
	5.2 Análisis de sensibilidad.....	41
VI.	Capítulo VI. Efectos difusionales.	
	6.1 Teoría de Volumen Libre.....	49
	6.2 Análisis de sensibilidad de las variables del sistema hacia los parámetros de volumen libre que incorporan los efectos difusionales.....	54
VII.	Capítulo VII. Conclusiones y recomendaciones.....	68
VIII.	Referencias.....	70

IX.	Apéndices	
	Apéndice A. Implementación de los modelos de control difusional sobre el modelo de reacción, usando Predici®.....	73
	Apéndice B. Nomenclatura.....	83
	Apéndice C. Estructuras Químicas.....	85

## 1. Introducción

### 1.1 Preámbulo<sup>1-2</sup>.

La ciencia de las macromoléculas es relativamente nueva, y muchos científicos en el mundo han empleado casi toda su vida científica al desarrollo del conocimiento que hoy se tiene en esta disciplina. Mucho de la ciencia de polímeros fue desarrollado en el siglo XX. La segunda mitad del siglo XX y los comienzos del siglo XXI, han sido muy productivos en cuanto al avance científico y desarrollo tecnológico de esta disciplina científica.

Según sus características fundamentales, derivadas de su diferente estructura molecular, los polímeros sintéticos se pueden clasificar en tres grandes grupos: termoplásticos, termofijos (también conocidos como termoendurecibles) y elastómeros.

Los primeros deben su nombre a que se ablandan y plastifican, pudiendo ser procesados una y varias veces, por efecto combinado de presión y temperatura. Su estructura molecular es mayoritariamente lineal, con o sin ramificaciones; las moléculas quedan entrelazadas unas con otras, pero sin que se reticulen entre si con enlaces covalentes. La elevación de la temperatura facilita su movimiento relativo, fluyendo como un líquido altamente viscoso.

Los polímeros termofijos son duros y rígidos aún a temperaturas relativamente altas y no funden por efecto de calor, por lo que también se las designa como termoestables, o termoresistentes, aunque esta denominación, puede resultar confusa, ya que se emplea también para materiales poliméricos (termoplásticos y termofijos, indistintamente) que resisten temperaturas en el intervalo de los 200-300°C, y aún superiores. Tal comportamiento es debido a la existencia de reticulaciones entre cadenas moleculares que se producen por reacciones de curado, las cuales se favorecen aumentando la temperatura, formando una red tridimensional en la que el movimiento de los segmentos moleculares es muy restringido.

Los elastómeros admiten altas deformaciones de tipo elástico; es decir, que cesando los esfuerzos que originan la deformación recuperan, al menos en parte, su forma original. Su estructura es también reticulada, pero en mucha menor extensión que los materiales

termofijos, de modo que admiten relativamente grandes deformaciones con recuperaciones elásticas.

Las resinas termofijas encuentran aplicaciones en la industria de bienes de consumo y en la de los bienes de equipo, aunque su producción es del orden del 16% de los plásticos. En combinación con otros materiales, tales como la fibra de vidrio, proporcionan materiales compuestos o “composites” que presentan características extraordinarias, en competencia con los materiales metálicos.

Los polímeros sintéticos, comúnmente denominados plásticos, han sustituido en numerosas aplicaciones al papel, algodón, lana, cuero, acero, vidrio, etc. Los más usados son los termoplásticos los cuales representan al 80% del volumen total en peso de la producción, con extensas aplicaciones como embalajes y fibras sintéticas, entre otras. Esta última aplicación de los polímeros sintéticos es, por si sola, de una importancia industrial tan considerable, que constituye un sector industrial claramente diferenciado en la estructura económica y de la producción de todos los países desarrollados.

La química de la síntesis de polímeros ha sido recientemente enfocada al control de estructuras macromoleculares y supramoleculares. Este enfoque recientemente incluye la preparación de polímeros con nuevas arquitecturas, como cíclicas, escalonadas y polímeros en bloque y estrella. La síntesis de polímeros bien definidos requiere una alta selectividad química, regioselectividad y estereoselectividad. La alta selectividad química es observada en polimerizaciones “vivientes” donde el crecimiento de las cadenas no es interrumpido por reacciones de terminación.<sup>3</sup> La selectividad química es un parámetro muy importante ya que afecta las dimensiones macromoleculares y define los grupos terminales en las cadenas de polímeros, lo cual es prerequisite para la formación de copolímeros en bloque<sup>3</sup>.



## 1.2 Objetivos

Este trabajo de investigación tenía como propósito alcanzar los siguientes objetivos:

1. Simular la cinética del proceso de polimerización radicalica “viviente/controlada RAFT (reversible addition-fragmentation transfer), usando el mecanismo completo reportado en la literatura con ayuda del simulador comercial PREDICI®.
2. Modelar el proceso de polimerización radicalica “viviente”/controlada RAFT considerando efectos difusionales.
3. Estimar las constantes cinéticas de reacción para las reacciones de adición, fragmentación y transferencia (ver mecanismo de reacción).
4. Realizar un análisis de la sensibilidad del carácter viviente del sistema a las constantes cinéticas descritas en el objetivo (3).

## 1.3 Estructura de la tesis.

Capitulo I. Consta de una breve introducción sobre el desarrollo de la ciencia y tecnología de los polímeros o macromoléculas. También se plantean los objetivos a alcanzar.

Capitulo II. Se estudian la polimerización vía radicales libres y después la polimerización “viviente”/controlada, sus características y los diferentes tipos de procesos que actualmente son el foco de atención en investigación, a nivel mundial.

Capitulo III. Se define el sistema de polimerización “viviente”/controlada que se va a utilizar (RAFT), las moléculas tipo agente RAFT y las ventajas y desventajas del proceso. Se recopila un mecanismo de reacción para el proceso RAFT, en base a estudios de la literatura.

Capitulo IV. Consta de una breve explicación sobre cómo trabaja el simulador comercial de procesos de polimerización Predici® y la implementación del sistema de reacción del proceso RAFT en este simulador.

Capitulo V. Se reporta la estrategia y resultados para la estimación de parámetros (coeficientes de reacción de adición y fragmentación del “aducto” para formar especies poliméricas y del coeficiente de transferencia del agente RAFT a polímero viviente) usando datos experimentales de la literatura. También se reportan los resultados del análisis de sensibilidad paramétrica (constantes cinéticas de adición, fragmentación y transferencia).

Capitulo VI. Se realiza una breve explicación sobre la teoría de volumen libre, la cual es el fundamento de los modelos usados para incorporar los efectos difusionales en el mecanismo de reacción. Se realizan simulaciones para la homopolimerización de estireno con Predici® y después se analizan los efectos de los parámetros de volumen libre en la evolución del peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), índice de polidispersidad (PDI), y la evolución de la conversión con el tiempo de reacción.

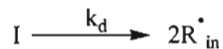
Capitulo VII. Se analizan las ventajas y desventajas de utilizar PREDICI ® para la simulación del proceso de polimerización tipo RAFT, se establecen las conclusiones de los resultados obtenidos en los capítulos IV y V. Además, en la parte final se dan las referencias bibliográficas que se utilizaron y en los apéndices se encuentran las estructuras químicas de las moléculas que se emplearon, la nomenclatura general y se describe un modelo matemático desarrollado previamente en el grupo de trabajo del asesor de esta tesis, partiendo de las ecuaciones de balance de materia y las ecuaciones cinéticas, usando el “método de momentos”.

## 2. Polimerización Radicálica Controlada.

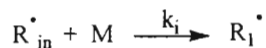
### 2.1 Polimerización por radicales libres<sup>4</sup>.

Los pasos básicos de la polimerización por radicales libre son: iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación. A continuación se describen brevemente cada una de estas reacciones.

Iniciación. La iniciación puede lograrse añadiendo una cantidad pequeña de una sustancia que se descomponga fácilmente para formar radicales libres. Los iniciadores pueden ser monofuncionales y formar dos radicales libres ( por ejemplo: peróxidos y grupos azo).



El radical primario generado por la descomposición del iniciador,  $R_{in}^{\bullet}$ , atacará la doble ligadura de una molécula de monómero para generar un radical “polimérico” de tamaño uno,  $R_1^{\bullet}$  ( $k_d < k_i[M]$ ).

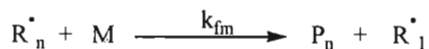


Propagación. La secuencia de propagación entre un radical libre  $R_n^{\bullet}$  con una unidad de monómero.

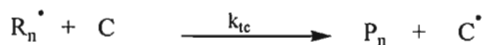


Transferencia de cadena. La transferencia de un radical desde una cadena de polímero en crecimiento puede ocurrir por alguna de las siguientes maneras:

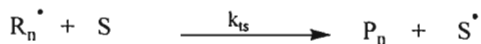
Transferencia al monómero



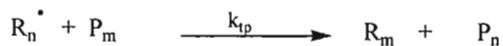
Transferencia de cadena a otra especie:



Transferencia radical al solvente

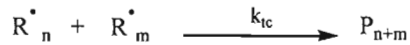


Transferencia al polímero.

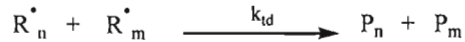


Terminación. La terminación para formar polímero muerto ocurre primordialmente por dos mecanismos:

Terminación por Combinación. Adición de dos radicales poliméricos para formar una sola molécula de polímero muerto.



Terminación por Desproporción.



Una síntesis típica de un polímero de alto peso molecular requiere una iniciación lenta, produciendo una concentración momentánea y baja de radicales libres, los cuales terminan en un proceso bimolecular. Dado a que la terminación es bimolecular, una concentración mayor de radicales libres produciría cadenas más cortas. Además, el número de cadenas susceptibles de presentar reacciones laterales se incrementa a medida que aumenta el tamaño de cadena (ej. reacciones de transferencia en polimerización catiónica y reacciones de terminación en procesos vía radicales libres). Por lo tanto, la obtención de polímeros vía radicales libres, puede ser llevada a cabo sólo si las cadenas son relativamente cortas, y la concentración de radicales libres es suficientemente baja.

Otra posibilidad de alcanzar una concentración estacionaria baja de radicales y cadenas cortas, consiste en el empleo de sistemas convencionales de iniciación con agentes de transferencia eficientes que regenerarían la misma (o similar) cantidad de radicales crecientes.

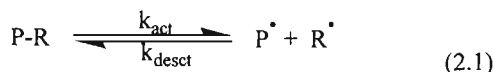
## 2.2 Polimerización Radicálica “Viviente”/Controlada

La polimerización radicálica “viviente”/controlada es una de las mejores rutas de polimerización para preparar polímeros de pesos moleculares predeterminados, bajas polidispersidades (cerca de 1) y diferentes tipos de arquitectura. Los principales procesos “vivientes” son los siguientes:

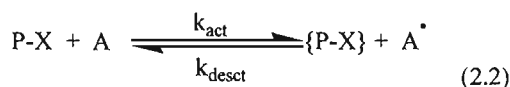
- 1) “Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo”, o ATRP por sus siglas en inglés. Emplea halocompuestos/metal de transición/ ligando orgánico.

- 2) “Polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible” o RAFT, por sus siglas en inglés. Emplea un agente de transferencia de cadena reversible.
- 3) “Polimerización Radicálica Mediada por Nitróxidos” o NMRP, por sus siglas en inglés. Emplea generalmente un compuesto tipo nitróxido.
- 4) “Iniferter” (emplea un compuesto que puede actuar como iniciador, agente de transferencia de cadena y como terminador reversible, al mismo tiempo).

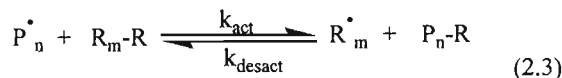
El nombre de “pseudo-viviente” que se da a estos sistemas fue propuesto por Matyjaszewski et al<sup>3</sup>. debido que a que el sistema no es completamente viviente, ya que existen reacciones de terminación y de transferencia. La diferencia principal que existe entre estos cuatros procesos “pseudo-vivientes” es el mecanismo de activación y desactivación de la cadena de polímero propagante. La activación y desactivación de moléculas de polímero puede ocurrir por alguna de las siguientes reacciones donde  $k_{act}$  y  $k_{desact}$  representan las constantes de activación y desactivación, respectivamente:



Desactivación reversible de una especie durmiente con una especie química para formar una especie durmiente estable:



Transferencia degenerativa reversible donde se lleva acabo un intercambio de cadena entre las especies poliméricas propagantes y las especies poliméricas durmientes.



En el caso 2.1 la especie polimérica durmiente realiza un rompimiento homolítico para formar un radical y una especie polimérica propagante. En los casos 2.2 y 2.3 el polímero propagante reaccionan con un no-radical; en el caso 2.2, la concentración de las especies durmientes es aproximadamente igual a las especies poliméricas propagantes y se tiene una alta concentración de radicales primarios estables. En el caso 2.3, la concentración de polímero propagante es mucho menor que la concentración de agente de transferencia y que los radicales formados como producto intermedio ( $P_n-R^*-P_m$ ). Si se desactiva una pequeña cantidad de polímero propagante en los casos 2.1 y 2.2, entonces la concentración de radicales libres se incrementa, ocasionando una disminución en las especies durmientes y, por lo tanto, en la rapidez de polimerización.<sup>3</sup>

### Cinética de polimerización “viviente” /controlada”<sup>3</sup>

Asumiendo estado estacionario en la concentración de especies poliméricas durmientes; se puede plantear lo siguiente:

$$\frac{-d[P-R]}{dt} = k_{act}[P-R] - k_{desact}[R^*][R_{in}^*] \approx 0 \quad (2.4)$$

$$[R^*]_{st} = k_{act}[P-R] / (k_{desact}[R_{in}^*]) \quad (2.5)$$

$$\text{si } [R^*] = [R_{in}^*]: \quad (2.6)$$

$$[R^*]_{st} = (k_{act}[P-R]/k_{desact})^{1/2} \quad (2.7)$$

Los radicales propagantes también participan en la propagación (sin cambio de concentración) y en la terminación irreversible.

$$\frac{-d[R^*]}{dt} = k_t[Y_0]^2 + k_{desact}[R^*][R_{in}^*] - k_{act}[P-R] - R_I \quad (2.8)$$

La terminación irreversible produce únicamente cadenas inactivas por acoplamiento o desproporción de las cadenas de polímero propagante,  $P^*$ . La concentración estacionaria de radicales propagantes es aproximadamente constante porque, aunque algunas cadenas terminan, otros radicales se forman fácilmente a partir de las cadenas poliméricas durmientes (las especies durmientes son por lo menos 1 millón de veces más frecuentes que las especies propagantes). Ya que se trata de un sistema “viviente”, solo una pequeña fracción de cadenas crecientes (durmientes y vivas) pueden ser desactivadas ( $\approx 5\%$ ). Este 5% de las cadenas terminarán con una variable de tiempo  $\tau$ , donde  $\tau$  se define en la ecuación (2.9)

$$0.05[P-R]_0 = k_t [P^*]_{st}^2 \tau \quad (2.9)$$

Esta aproximación será válida sólo para una pequeña proporción de cadenas terminadas ( $\leq 10\%$ ). La ecuación (2.9) es válida cuando la concentración de radicales primarios no cambia significativamente con el tiempo. Esto puede pasar por la transferencia degenerativa (2.3) para sistemas con una fuerte tendencia a formar dímeros R-R, y también para sistemas en los cuales los radicales primarios ( $R_{in}^*$ ) están presentes en exceso en comparación con la  $R^*$  al principio de la reacción. Si este no es el caso, cada cadena desactivada proporcionará una molécula de  $R_{in}^*$  y disminuirá la rapidez de polimerización debido a la disminución de la concentración de radicales libres propagantes. Por lo tanto, si la constante cinética de propagación  $k_p$ , no cambia con la conversión, entonces ésta se basa en la transferencia degenerativa o está presente un exceso significativo de radicales primarios.

El monómero es consumido con una rapidez proporcional a la concentración de monómero y radicales primarios y la constante cinética de propagación,  $k_p$ .



$$-d[M] / dt = k_p \sum_{r=1}^{\infty} [R^{\bullet}_r] [M] \quad (2.10)$$

Un total del 99% del monómero será consumido al tiempo  $\tau_p$ , que para un buen sistema “viviente” debe ser mucho menor, comparado con el tiempo cuando el 5% de las cadenas son terminadas ( $\tau_t$ ):

$$\ln([M]_0 / 0.01[M]_0) = k_p [P^{\bullet}]_{st} \tau_p \quad (2.11)$$

Combinando las ecuaciones (2.9) y (2.10) obtenemos:

$$\sum_{r=1}^{\infty} [R^{\bullet}_r]_{st} / [P-R]_0 \approx k_p / 100k_t \quad (2.12)$$

Si tenemos un criterio menos riguroso del carácter “viviente” (10% de las cadenas terminadas con un tiempo donde se alcanza el 70% de conversión de monómero), entonces:

$$\sum_{r=1}^{\infty} [R^{\bullet}_r]_{st} / [P-R]_0 \approx k_p / 10k_t \quad (2.13)$$

Así, dependiendo de la calidad del sistema se pueden usar las ecuaciones (2.12) o (2.13).

En el caso de la polimerización de estireno para la cual los parámetros cinéticos son bien conocidos a 60°C ( $k_p \approx 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $k_t \approx 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la concentración de radicales propagantes es estimada como:

$$\sum_{r=1}^{\infty} [R^{\bullet}_r]_{st} = [P-R]_0 k_p / k_t 100 \approx 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2.14)$$

Cuando un sistema está “bien definido” (ec. 2.12), usando una concentración inicial de monómero  $[M]_0=1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , y sintetizando un polímero con grado de polimerización  $DP = 100$  ( $[P-R]_0 = [M]_0/DP = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), se alcanzaría una conversión del 99% después de  $\approx 4 \times 10^7 \text{ s}$ , ¡lo que es más de laño!

La dinámica de activación (rompimiento homolítico) y desactivación (recombinación con el radical primario) es muy importante. Si no existe un exceso de radicales primarios entonces  $[R^*] \approx [R_{in}^*] \approx 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , de esta manera :

$$k_{act} = k_{desact} \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*][R_{in}^*]/[P-R] \approx$$

$$k_{desact} \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*]^2 / [P-R] \approx 10^{-7} \text{ s}^{-1} \quad (2.15)$$

Entonces, la activación es extremadamente lenta y el 90% de las especies durmientes podrían ser consumidas solo después de ¡0.5 años!. Si la estructura del iniciador es muy similar a las especies de durmientes, la rapidez del rompimiento homolítico del iniciador y de las especies durmientes son similares y la iniciación será incompleta. Adicionalmente, la polidispersidad en estos sistemas dependerá tanto de la rapidez de iniciación como también de la rapidez del intercambio entre especies activas y durmientes (activación y desactivación).

Las primeras tecnologías de proceso para obtener un sistema de polimerización “viviente”/controlado que provea polímeros bien definidos requería de reacciones extremadamente lentas y excluía aplicaciones prácticas. Esta situación ha mejorado . Quizá uno de los problemas que precede es el no contar aún con controladores eficientes que sean económicos y disponibles comercialmente.

La lenta rapidez de polimerización, limitada por una baja concentración estacionaria de radicales crecientes, hacen que la polimerización radicalica “viviente” sea lenta. Valores muy bajos en la constante de activación (similares a la de iniciación) inhabilitan la

preparación de sistemas bien definidos, debido a que no se lleva a cabo una iniciación completa. Esto se ve reflejado en un aumento del peso molecular esperado y una distribución más abierta. Como se mencionó, todo esto es debido a una iniciación lenta y a un lento intercambio entre las especies durmientes y vivientes.

Hay tres formas para “acelerar” la polimerización “viviente”. El primer método está basado en disminuir el criterio de un sistema “bien definido”; empleando la ec. 2.13, la cual tiene un criterio menos riguroso (10% de cadenas muertas al 70% de conversión) y reduce el tiempo de polimerización 10 veces en comparación con el criterio de la ec. 2.12 (5% de cadenas muertas al 99% de conversión). Para el caso de estireno mencionado anteriormente, visto más arriba el tiempo de polimerización puede ser reducido de 1 año a 1 mes; el tiempo de reacción es reducido a expensas de un menor control de la amplitud de la distribución macromolecular.

El segundo método está basado en incrementar la concentración inicial de especies durmientes  $[P-R]_0$ . Incrementando  $[P-R]_0$  se reduce el grado de polimerización, DP, sólo si es acompañado por el aumento de la concentración inicial de monómero,  $[M]_0$ . De esta manera, al realizar una polimerización en masa donde la concentración de monómero  $[M]_0 \approx 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , aumentando la concentración de especies durmientes 10 veces, obtenemos una polimerización 10 veces más rápida, sin disminución del grado de polimerización, DP, que en sistema diluido, donde la concentración inicial de monómero ( $[M]_0$ ) es de aproximadamente  $\approx 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esto lo vemos reflejado en el tiempo de polimerización de un mes a 3 días. El tercer método se basa en el aumento del cociente  $k_p/k_t$ , para esto hay pocas posibilidades. La primera posibilidad es incrementando la temperatura de polimerización, ya que la energía de activación de la constante de propagación es siempre mayor que la de terminación. Pero hay un límite de temperatura ya que por arriba de los  $100^\circ\text{C}$  ocurre la iniciación térmica para monómeros vinílicos (a temperaturas mucho mayores, puede haber depropagación). La segunda posibilidad es incrementando la presión, ya que la constante de propagación tiene un volumen de activación negativo y la constante de terminación tiene uno positivo (debido al efecto de viscosidad), con lo que la constante de propagación se favorece a altas presiones. La tercera posibilidad está relacionada con la viscosidad. La polimerización en masa proporciona sistemas viscosos con cocientes  $k_p/k_t$  mayores.

Adicionalmente, efectos similares ocurren si se utiliza el solvente adecuado. El efecto Tromsdorff no es esperado en sistemas de polimerización radicalica “viviente” porque los radicales son predominantemente consumidos en la reacción con un bajo peso molecular de radicales primarios. Finalmente, el cociente  $k_p/k_t$  cambia drásticamente con la estructura del monómero; por ejemplo, el cociente  $k_p/k_t$  cambia en el siguiente orden: etileno < estireno < metacrilato de metilo < acetato de vinilo < acrilato de metilo [(0.0005 < 0.03 < 0.2 < 1 < 2.1) x 10<sup>-4</sup>] a 60°C.

### 3. Proceso de Polimerización RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Transfer).

#### 3.1 Mecanismo de Reacción RAFT

El proceso de polimerización radicalica “viviente”/controlada que vamos a estudiar es el proceso RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Transfer) donde la mayor diferencia de este proceso “viviente” con los demás, es que intervienen reacciones de transferencia entre la especie polimérica propagante (polímero vivo) con los agentes RAFT (principalmente compuestos ditiocarbonylos)<sup>4-9</sup> (ver tabla 3.1) y la reacción de la transferencia reversible degenerativa, la cual es considerada como la llave del proceso<sup>4,6</sup> derivando de ella el nombre del proceso .

Las reacciones del mecanismo de reacción fueron recopiladas de la literatura y éstas son: iniciación química, iniciación térmica, propagación, transferencia de cadena con agente RAFT, equilibrio de adición-fragmentación, reiniciación, terminación por combinación y desproporción y terminación intermedia, esta última propuesta por Monteiro et al.<sup>10</sup>

#### *Iniciación Química.*



Adicionalmente, efectos similares ocurren si se utiliza el solvente adecuado. El efecto Tromsdorff no es esperado en sistemas de polimerización radicalica “viviente” porque los radicales son predominantemente consumidos en la reacción con un bajo peso molecular de radicales primarios. Finalmente, el cociente  $k_p/k_t$  cambia drásticamente con la estructura del monómero; por ejemplo, el cociente  $k_p/k_t$  cambia en el siguiente orden: etileno < estireno < metacrilato de metilo < acetato de vinilo < acrilato de metilo [(0.0005 < 0.03 < 0.2 < 1 < 2.1) × 10<sup>-4</sup>] a 60°C.

### 3. Proceso de Polimerización RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Transfer).

#### 3.1 Mecanismo de Reacción RAFT

El proceso de polimerización radicalica “viviente”/controlada que vamos a estudiar es el proceso RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Transfer) donde la mayor diferencia de este proceso “viviente” con los demás, es que intervienen reacciones de transferencia entre la especie polimérica propagante (polímero vivo) con los agentes RAFT (principalmente compuestos ditiocarbonylos)<sup>4-9</sup> (ver tabla 3.1) y la reacción de la transferencia reversible degenerativa, la cual es considerada como la llave del proceso<sup>4,6</sup> derivando de ella el nombre del proceso .

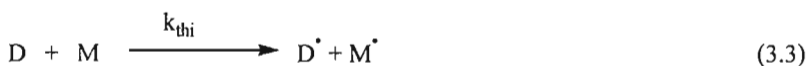
Las reacciones del mecanismo de reacción fueron recopiladas de la literatura y éstas son: iniciación química, iniciación térmica, propagación, transferencia de cadena con agente RAFT, equilibrio de adición-fragmentación, reiniciación, terminación por combinación y desproporción y terminación intermedia, esta última propuesta por Monteiro et al.<sup>10</sup>

#### *Iniciación Química.*



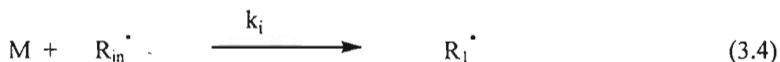
Esta reacción representa la descomposición del iniciador en radicales primarios, siendo el primer paso para la polimerización. La constante de reacción tiene una eficiencia de descomposición  $f$ , en donde  $k_d = k'_d \cdot f$ .

*Iniciación Térmica.*



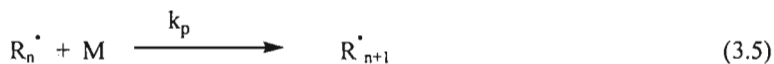
La reacción 3.2 representa la formación de un dímero a partir de dos especies monoméricas. La reacción 3.3 representa la formación de un radical dimérico y de un radical monomérico a partir un dímero y una de molécula de monómero. La iniciación térmica solo se lleva a cabo en condiciones de temperaturas muy altas (por ejemplo, la iniciación térmica en la polimerización de estireno ocurre por arriba de los 100°C)<sup>11,12</sup>.

*Primera Propagación*



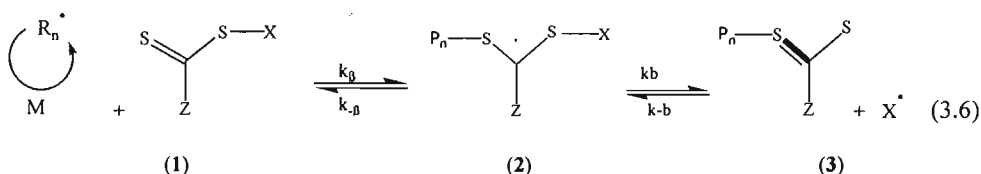
Esta es la reacción entre monómero y radical primario o libre derivado del iniciador, originándose la primera propagación. La constante de reacción,  $k_i$ , es aproximadamente 5 veces mayor que  $k_p$ .<sup>14</sup>

*Propagación*

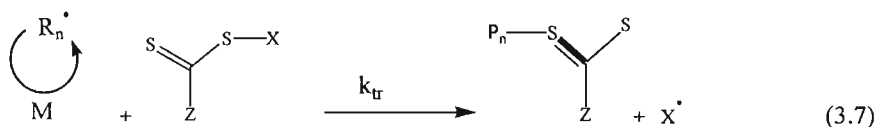


Es la secuencia de propagación de radical polimérico con monómero.

### Transferencia de cadena con agente RAFT



Simplificando, considerando que el aducto (2), se descompone en forma instantánea:



La reacción 3.6 representa el preequilibrio<sup>5</sup> entre el agente RAFT (1) y las cadenas de radicales poliméricos para obtener cadenas de polímero durmiente (3). Esta reacción puede ser simplificada por una reacción de transferencia con constante cinética de reacción  $k_{tr}$ . Hay que aclarar que  $k_{tr}$  está compuesta por las constantes de reacción que gobiernan el preequilibrio en 3.6. Más adelante se realizará una estimación de este coeficiente en el capítulo 6. Hay que aclarar que el valor de la constante de reacción  $k_{tr}$  depende de la estructura del agente RAFT, principalmente de los grupos funcionales presentes en X y Z<sup>4,11</sup> (ver compuestos ditiocarbonilos).


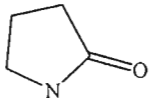
#### 3.1.1 Compuestos ditiocarbonilos como agentes RAFT<sup>11</sup>.

El uso de compuestos ditiocarbonilos como agentes RAFT se debe en parte a que logran otorgar un buen carácter “viviente” al proceso, porque cuentan en su estructura química con un enlace C=S, el cual tienen facilidad para la adición de radicales, lo que contribuye a

tener equilibrios de cadena más rápidos y obtener valores de  $k_{tr}$  más altos, haciendo posible que el proceso sea más rápido.

A continuación, en la Tabla 3.1, se enlistan algunos compuestos ditiocarbonilos usados como agentes RAFT

Tabla 3.1 . Compuestos ditiocarbonilos usados como agentes RAFT.

<u>Z</u>	<u>X</u>
Ph	CH <sub>2</sub> Ph
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CN
SCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN
Oet	C(CH <sub>3</sub> )Ph
NEt <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CN)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
	C(CH <sub>3</sub> )(CN)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
	

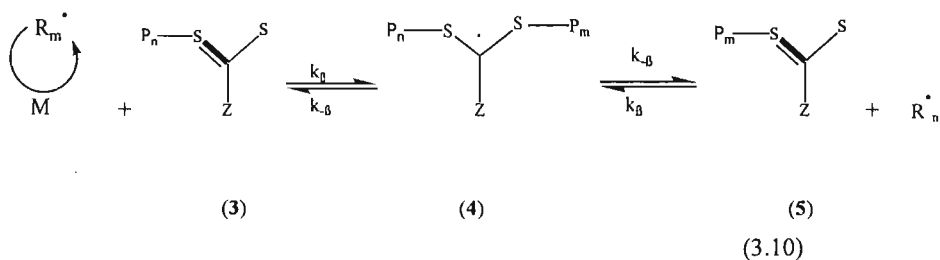
El agente RAFT debe ser escogido dependiendo del monómero a polimerizar, las propiedades electrónicas del grupo **Z** y las propiedades estereoelectrónicas del grupo **X**, ya que éstas determinan la actividad de transferencia de cadena de los agentes RAFT. Una elección inapropiada del agente RAFT puede llevar a un retraso significativo del proceso, como se explica más adelante en la sección 2.3.1 de esta tesis. Particularmente, cuando se usan altas concentraciones de agente RAFT se obtienen polímeros de bajo peso molecular (Barner-Kowollik et al<sup>13</sup>). han realizado estudios en donde se ha observado que a mayor concentración de agente RAFT, se obtiene menor peso molecular, y viceversa).



*Reiniciación*



*Equilibrio de Adición-Fragmentación.*



La reacción (3.10) es el corazón del proceso RAFT, el equilibrio “principal”. Las dos constantes de reacción  $k_{\beta}$  y  $k_{\alpha}$  controlan la posición del equilibrio:  $k_{\beta}$  (que corresponde a la reacción de adición) controla la reacción bimolecular entre el polímero “vivo” o propagante y el polímero durmiente, la cual se dirige a la formación del “aducto” (4), que contiene dos diferentes cadenas de polímero.  $k_{\alpha}$  debe estar asociado con el tiempo de vida (promedio) del “aducto” radical (4)<sup>4</sup>. Esta reacción (3.10) es la que permite una redistribución rápida de los radicales entre las especies poliméricas propagantes “vivas” y las especies poliméricas durmientes y, por ende, el control del peso molecular<sup>14</sup>. En la literatura se han propuesto diferentes estimaciones para estas dos constantes de reacción. En el capítulo VI se hará una estimación de parámetros de estas dos constantes y se compararán con los valores reportados en la literatura.

*Terminación por desproporción*

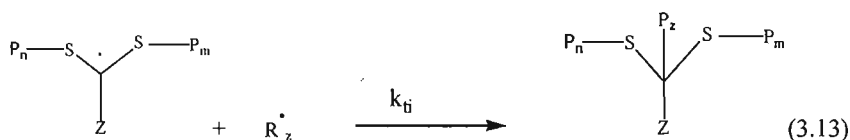


*Terminación por combinación*



Las reacciones 3.11 y 3.12 describen la terminación entre macrorradicales libres (moléculas de polímero viviente) por desproporción y combinación, respectivamente, para formar polímero inactivo o “muerto”.

*Terminación Intermedia<sup>10</sup>.*



Esta reacción de terminación fue propuesta por Monteiro et al.<sup>10</sup> como una posible explicación del fenómeno de retraso (ver más abajo), y sólo se lleva a cabo a temperaturas mayores a 80°C.

### 3.2 Ventajas y desventajas del proceso de polimerización RAFT

La principal ventaja del proceso RAFT es que podemos obtener materiales poliméricos con una estructura controlada<sup>12</sup>. El proceso puede ser aplicable a un gran número de monómeros en condiciones experimentales amplias. Se pueden obtener complejas

arquitecturas de polímero, desde dibloques y tribloques (copolimerización), hasta estructuras tipo estrella con distribuciones estrechas de peso molecular<sup>5, 9, 15, 16</sup>.

La principal desventaja del proceso RAFT es que hay pocos estudios cinéticos<sup>5,13,14,17</sup> enfocados a determinar las constantes de adición y fragmentación en la reacción de transferencia degenerativa (3.10) y de las constantes de reacción para el caso de transferencia al agente RAFT (3.6), así como de las condiciones donde puede ser factible la reacción de terminación intermedia<sup>5,14,17</sup>. Otro aspecto poco estudiado es el fenómeno de retraso, que es la disminución significativa de la rapidez de polimerización cuando se incrementa la concentración de agente RAFT, produciendo polímero de bajo peso molecular.

### 3.2.1 Fenómeno de retraso<sup>11,12</sup>.

El fenómeno de retraso ha sido atribuido a numerosos factores que han sido explicados en términos del proceso del mecanismo RAFT. Primero se cree que se debe a la lenta fragmentación del radical aducto(2) que se forma por la adición del agente RAFT original a la cadena de polímero viviente (3.6). La segunda posibilidad parece ser una lenta reiniciación de los radicales X<sup>•</sup>. La tercera es la preferencia de los radicales X<sup>•</sup> por adicionarse al agente RAFT(1) (3.6) en lugar de hacerlo al monómero (3.7). La cuarta se cree que es la lenta fragmentación del radical aducto (4) que se forma por la adición del polímero durmiente o polímero-agente RAFT (3.10). La quinta explicación es la preferencia de los radicales poliméricos o polímero propagante por reaccionar con los agentes RAFT, en lugar de hacerlo con más monómero. Se ha observado que el fenómeno de retraso ha sido atribuido a la elección de los grupos Z y X de los agentes RAFT. Se espera que X sea un buen grupo viviente; con ésto se quiere decir que favorezca la reiniciación con monómero<sup>4</sup>. Moad et al<sup>7</sup>. observaron que usando benzilo, cumilo y cianisopropilo como radicales X en ditiobenzoatos, en polimerizaciones de estireno y acrilato de butilo, el retraso se debía a los factores 2 y 3 descritos anteriormente.

El fenómeno de retraso por los factores 4 y 5 es atribuido también a los agentes RAFT; esto depende del grupo **Z** que se escoja, ya que la reactividad del doble enlace (C=S) depende de este grupo y, por ende, en la rapidez de adición y fragmentación del radical aducto (4) (3.10)<sup>7,15</sup>. Entonces para polimerizaciones tipo RAFT, la selección del compuesto tiocarbonilo (agente RAFT) es extremadamente importante.

Monteiro et al.<sup>10</sup> propusieron otro posible factor que origina el fenómeno de retraso. Ellos tratan de explicarlo en términos de la posible terminación entre del aducto (4) y un radical polimérico (viviente), formando así un polímero muerto con tres diferentes tamaños de cadena. Monterio et al<sup>10</sup>. se basan en experimentos y en simulaciones usando el mecanismo de reacción con iniciación térmica (temperaturas por arriba de 80°C).

En pocas palabras, los requisitos para una polimerización RAFT eficiente incluyen valores altos de las constantes cinéticas de adición y propagación de radicales a especies RAFT (reacciones de transferencia y equilibrio de adición-fragmentación) (1),(3),(5) , y una fragmentación rápida de los radicales intermedios (2),(4).

## 4. @PREDICI

### 4.1 Breve explicación del funcionamiento del simulador comercial @Predici

Predici® es un paquete de simulación para el tratamiento dinámico de las ecuaciones diferenciales cinéticas en modelos de reacciones de polimerización. El corazón de Predici es el exitoso método de Galerkin que permite el cálculo de la distribución de pesos moleculares de macromoléculas (polímeros) – formadas en las polireacciones- de cualquier tipo de polimerización.

Este poderoso algoritmo está combinado con la simulación de componentes reactivos adicionales y las variables del reactor. Una característica particular, es la confortable interfase entre el usuario y el paquete de simulación, además de que Predici permite el tratamiento de polireacciones, sin preocuparse por modelos matemáticos o problemas numéricos.

Predici está diseñado para el tratamiento de los siguientes aspectos en un sistema de reacción:

- Distribución completa de pesos moleculares y sus momentos
- Pasos de reacción y cinética para especies elementales
- Temperatura, volumen, presión y masa en reactores en cascada
- Modelado de parámetros cinéticos en términos del tiempo de reacción, variables del reactor o reactivos de acuerdo a la interpretación del mecanismo.
- Modelado de reacciones heterogéneas
- Análisis de composición y ramificación

- Alimentación al simulador de distribuciones experimentales de longitud de cadena
- Alimentación de datos medibles
- Fácil tratamiento de formulaciones
- Estimación de parámetros

Los datos de entrada a Predici consisten en un modelo completo de reacción, incluyendo el mecanismo de reacción, las constantes de reacción y los valores iniciales. Predici integra internamente un sistema de ecuaciones diferenciales. Los resultados son las distribuciones de tamaño de cadena de los productos poliméricos, la composición del polímero, la concentración de todos los reactivos, ej., monómero, inhibidores, solventes, iniciadores, así como valores de rapidez de conversión y variables del reactor. *Cada uno de estos resultados es visualizado en una gráfica dinámica.*

Los modelos de reacción (mecanismos de reacción) pueden ser construidos arbitrariamente. No hay restricción en el software sobre el número de macromoléculas, reactivos, reactores, y considera una gran cantidad de pasos de reacción. Por esta razón Predici ha sido usado para el desarrollo y simulación de una serie de nuevos modelos en diferentes campos de la polimerización; tales como:

- Homo y copolimerización convencional por radicales libres
- Catálisis Ziegler-Natta
- Polimerización radicalica controlada
- Degradación de polímeros
- Polimerización iniciado por láser

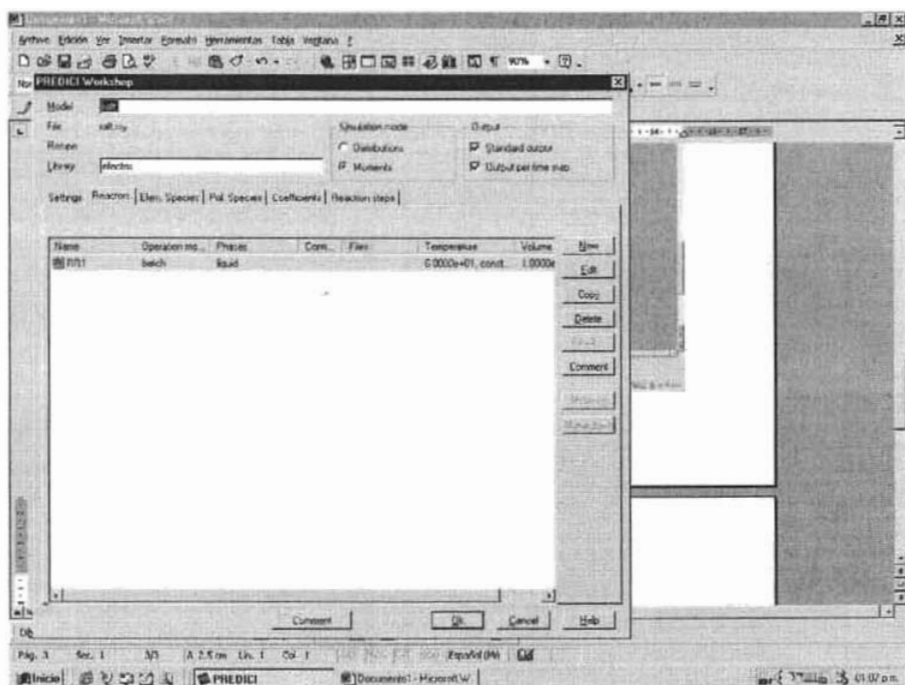
- Policondensación y poliadición
- Polimerización en suspensión
- Polimerización en emulsión

## 4.2 MODELADO

Los datos de entrada para un modelo de polireacción se agregan en una ventana llamada Workshop. Un sistema de reacción consiste en cinco tipos de ventanas, en donde se definen por el usuario las especificaciones descritas más adelante. Todas las ventanas mostradas en esta sección se refieren al sistema de polimerización RAFT estudiado en esta tesis.

- Reactores

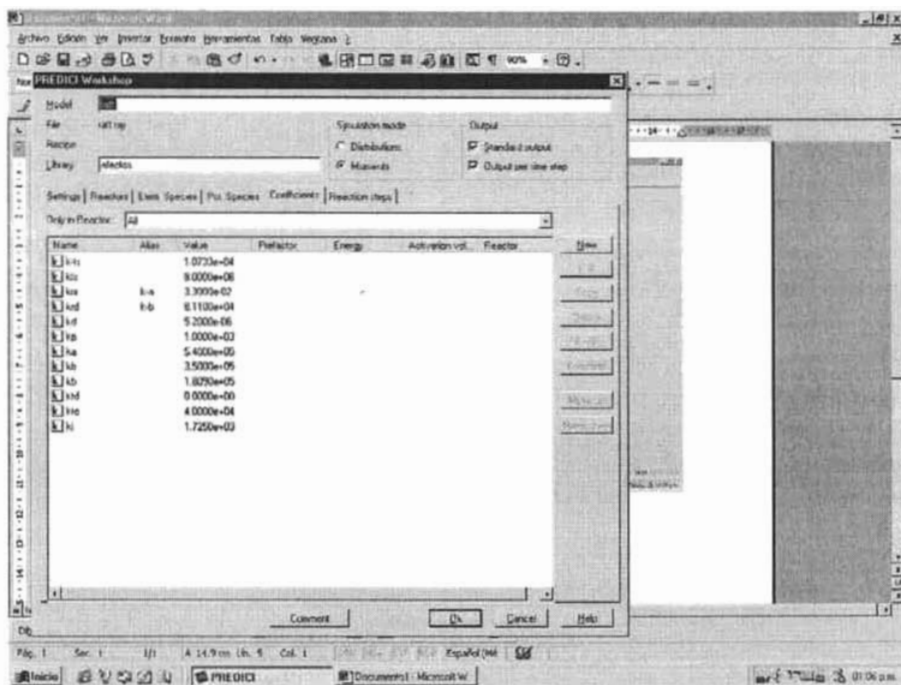
Cada reactor puede ser descrito individualmente con respecto a la temperatura, volumen, presión, entrada de reactivos, tipo de recipiente y modo de operación. Los “reactores” son un conjunto de variables y modos de operación.



- Constantes cinéticas de reacción

Los constantes y parámetros de reacción pueden ser definidos como valores constantes o con parámetros de Arrhenius. Una constante de reacción es relacionada con una reacción y su temperatura. Usando el módulo de estimación de parámetros estas constantes pueden ajustadas a datos experimentales.





- Reactivos

Todos los datos asociados a reactivos de bajo o alto peso molecular pueden ser editados: definición de nombre, valor inicial o distribución, datos experimentales, control de alimentación y opciones de salida.

Archivo Edición Ver Herramientas Examinar Herramientas Help Versión 2

PREDICI Workshop

Modelo: **100**

File: **101.tuy**      Simulation mode:      Output:

Reactor:       Distributors       Standard output

Library: **electro**       Materials       Output per step

Settings: Reactors | Film Species | Pst Species | Coefficients | Reaction steps

Only in Reactor: **All**

Name	Alias	Reactor	Phase	Film	Concentration	Molality	Unit
S	solvente	RR1	main		0.0000e+00	0.0000e+00	
I	iniciador	RR1	main		3.0000e-01	0.0000e+00	
P	radic_al_pimono	RR1	main		0.0000e+00	0.0000e+00	
M	monomero	RR1	main		0.0000e+00	1.0400e+01	
P	radic_al_dj_AB	RR1	main		0.0000e+00	0.0000e+00	
AD	agent_RMT	RR1	main		3.0000e-03	2.7200e+01	
D	denso	RR1	main		0.0000e+00	0.0000e+00	
D'	radic_al_denso	RR1	main		0.0000e+00	0.0000e+00	

Comment    OK    Cancel    Help

Pag: 2    Sec: 1    2/2    A 15.3 cm    Lin: 6    Col: 1    Español (Mé)    Microsoft Word    01/07/2016

Archivo Edición Ver Herramientas Examinar Herramientas Help Versión 2

PREDICI Workshop

Modelo: **100**

File: **101.tuy**      Simulation mode:      Output:

Reactor:       Distributors       Standard output

Library: **electro**       Materials       Output per step

Settings: Reactors | Film Species | Pst Species | Coefficients | Reaction steps

Only in Reactor: **All**

Name	Alias	Reactor	Phase	Film	Molality	Density	Unit
In		RR1			0.000000e+00	1.0000e+00	D.C.
Fl		RR1			0.000000e+00	1.0000e+00	D.C.
Fu		RR1			0.000000e+00	1.0000e+00	D.C.
On	parte	RR1			0.000000e+00	1.0000e+00	D.C.
Os	parte	RR1			0.000000e+00	1.0000e+00	D.C.
P	pol_vl	RR1			0.000000e+00	1.0000e+00	D.C.
P	pol_m	RR1			1.040000e+01	1.1000e+00	D.C.
PA	pol_d	RR1			0.000000e+00	1.0000e+00	D.C.
PAB	aducto	RR1			0.000000e+00	1.0000e+00	D.C.

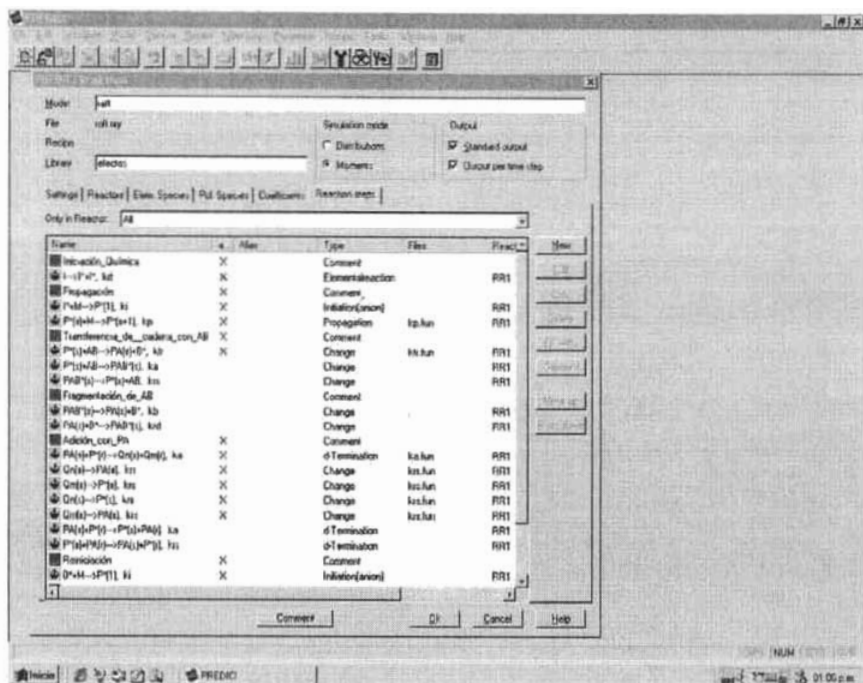
Comment    OK    Cancel    Help

Pag: 1    Sec: 1    2/2    A 2.0 cm    Lin: 2    Col: 1    Español (Mé)    Microsoft Word    01/07/2016

- Reacciones elementales

Se pueden seleccionar las reacciones elementales que conforman un mecanismo de reacción a partir de una lista básica de pasos de reacción implementada en una ventana de sistemas de reacción. Cuando se elige una reacción, se muestra una ventana para verificar los requerimientos que necesita esa reacción elemental. Prácticamente no hay restricción en cuanto a los mecanismos de reacción, por lo que Predici permite estudiar nuevos sistemas de reacción, con mucha facilidad.

El resultado del sistema de reacción puede ser visualizado, almacenado, editado y simulado en forma amigable. Todos los datos de entrada son almacenados como un archivo ASCII para un fácil manejo en el editado y para exportar hacia software externo. Un modelo definido en una sesión previa puede ser directamente cargado en el módulo de simulación. El reabrir un archivo de simulación permite grabar simulaciones completas con un mínimo de almacenaje y tiempo. Para especificar los datos almacenados el usuario puede reparar repetidamente los resultados de un estudio de la evolución dinámica.

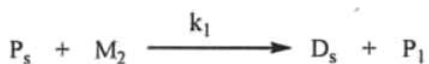
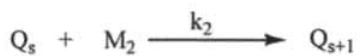
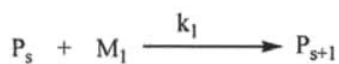


- Librerías

Una nueva característica en el paquete Predici® es la posibilidad de permitir al usuario manejar variables definidas, resumido en las librerías. Las variables de entrada, procedimientos y ecuaciones diferenciales-algebraicas pueden ser definidas y agregadas a un modelo.

- Reacciones

El siguiente es un ejemplo de un mecanismo de reacción que se puede crear a partir del banco de reacciones de Predici. Este mecanismo consiste de dos pasos de propagación con diferente monómero y polímero, combinado con una reacción con un tipo reacción de transferencia de cadena:



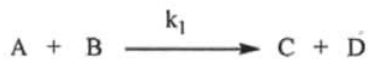
Los nombres de las reacciones solo son notaciones nemotécnicas. Los pasos que desean ser usados dependen finalmente del usuario.

Las variables  $P, Q, \dots$ , se asignan a las distribuciones de las macromoléculas.  $P_s$  es un molécula polimérica de tamaño de cadena  $s$ . Las especies de bajo peso molecular son nombradas por A, B, C, M (monómero).

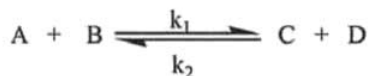
### Reacciones estándar.

Estas son reacciones elementales que contiene el banco de reacción de Predici.

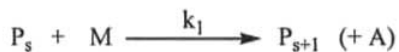
Reacción elemental



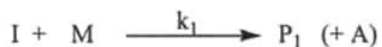
Reacción elemental reversible



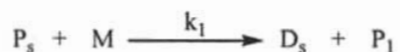
Propagación



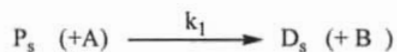
Pasos de iniciación



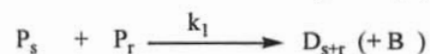
Transferencia de cadena al monómero



Terminación/Transición



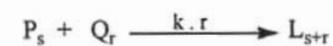
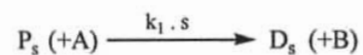
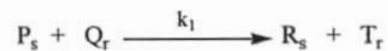
Terminación por combinación y/o desproporción



Degradación de polímero



Otras posibles reacciones









Hay numerosas opciones y características respecto a los parámetros por estimar, tales como:

- Ajuste de parámetros de Arrhenius (energía de activación y/o factor de frecuencia).
- Hojas de datos para estimación simultánea de constantes con respecto a diferentes condiciones experimentales (concentraciones, temperaturas).
- Ajuste de las distribuciones completas de peso molecular.
- Ajuste de distribuciones de composición.
- Ajuste de funciones definidas por el usuario
- Preparación automática de archivos MDF (donde se ingresan los datos experimentales).
- Datos de temperaturas de entrada a reactor.
- Desactivación de hojas de datos seleccionadas permitiendo el control y ajuste de una serie de experimentos con un solo de archivo.
- Posibilidad de escoger entre los valores ajustados de número y peso molecular.

El código de optimización implementado es un algoritmo especial Gauss-Newton de residuo controlado.

#### **4.4 FORMULACIONES**

La opción de formulaciones permite el control de corrientes de alimentación a los reactores; solo se tiene que alimentar el intervalo de corrientes de alimentación y las

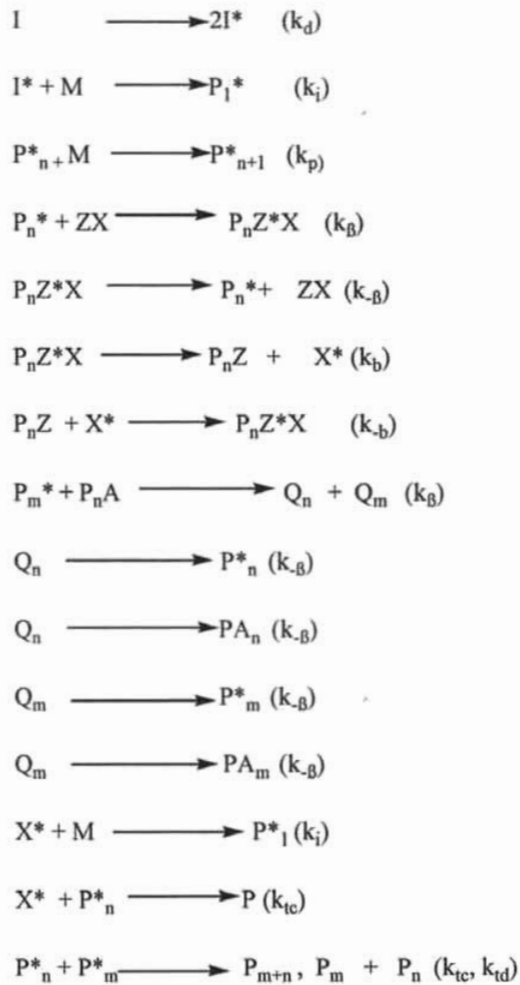
respectivas masas de las corrientes (individualmente para cada reactivo y para cada reactor). Todas las concentraciones, volúmenes y programación de operación de reactor son calculada automáticamente, dependiendo de los valores de peso molecular y la densidad de los reactivos en las corrientes.

#### 4.5 ADAPTACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN DEL PROCESO RAFT AL SIMULADOR @PREDICI

Este proyecto se enfoca a simular con el simulador comercial Predici® una homopolimerización de estireno en masa a 60°C, en un reactor batch, mediante el proceso de polimerización radicalica “viviente”/controlada RAFT, utilizando el mecanismo de reacción “completo” (aunque no se toma en cuenta la reacción de terminación intermedia (3.13), por las explicaciones ya antes comentadas en el capítulo 3). Para implementar este esquema en Predici®, para modelar la cinética, necesitamos introducir algunas simplificaciones y alteraciones. Estas modificaciones tienen que ver con la implementación de la adición y fragmentación del aducto obtenido en la reacción (3.10). Una parte esencial del proceso RAFT es que la producción de polímero durmiente implica definir una molécula de polímero con dos “brazos” de distintos tamaños. Es muy difícil con el procedimiento de simulación asignar dos diferentes tamaños de cadena a una especie radical. Este problema es resuelto por la introducción de dos especies ficticias,  $Q_n$  y  $Q_m$ . Cada una actúa como memoria del tamaño de cadena de la especie macroradical de adición (4), tomando como constante de reacción a  $k_p$ . Para tener un balance completo del proceso, cada especie  $Q$  se descompone por reacción unimolecular en especies poliméricas durmiente y viviente, con el correspondiente tamaño de cadena,  $i$ . Todas estas reacciones proceden con la constante de reacción unimolecular  $k_{\beta}$ .

A continuación se muestra el mecanismo de reacción del proceso RAFT (representado por las reacciones 3.1 a 3.12 ) adaptado al simulador comercial Predici®.

**ESQUEMA DE REACCIÓN MODIFICADO DEL PROCESO RAFT IMPLEMENTADO EN PREDICI.**

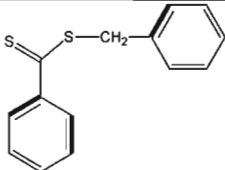


## 5. Estimación de parámetros y análisis de sensibilidad

### 5.1 Estimación de parámetros

La cinética de reacción para el proceso RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Transfer) es objeto de estudio en la comunidad polimérica internacional, existiendo algunos reportes sobre los valores de las constantes de adición y fragmentación (reacción característica del proceso) y la constante de transferencia de cadena con agente RAFT. Incluso existen diferentes propuestas sobre las condiciones en las cuales puede llevarse a cabo la reacción de terminación intermedia, que llega a formar polímero de tres brazos o polímero en estrella. Todo esto nos motiva a realizar una estimación de parámetros cinéticos teniendo como base datos experimentales de una polimerización en masa de estireno a 60°C; usando los datos experimentales de Chong et al <sup>18</sup>.

**Datos experimentales de peso molecular y conversión para una polimerización en masa de estireno a 60°C, en presencia de ditiobenzoato de bencilo como agente RAFT y 2,2-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) como iniciador, usados para la estimación de parámetros**

Agente RAFT [ ] <sub>0</sub> = 0.0093M	Tiempo (h)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Conv (%)	[AIBN] <sub>0</sub> M
	1	1500	1.36	0.7	0.0017
	2	2260	1.27	1.5	
	4	3630	1.24	3.5	
	8	6020	1.21	6.9	
	12	8900	1.16	11	
	16	11800	1.16	14	
	20	14400	1.13	17	
	30	18500	1.12	22	
	50	25200	1.17 <sup>a</sup>	32	
	100	33400	1.13 <sup>a</sup>	42	

a= se observo distribución binomial

La estimación de parámetros se llevó a cabo en el simulador @Predici, mediante una regresión lineal multivariable con pesos.

El procedimiento para la estimación de parámetros en el simulador @Predici es el siguiente:

- 1) Se crea un modelo de reacciones para una polimerización, en este caso de acuerdo al esquema de reacción modificado del proceso RAFT implementado en Predici.
- 2) Se abre el módulo de estimación de parámetros, ahí se seleccionan las constantes de reacción que se desea estimar.
- 3) Se crea un archivo mdf., en el cual se ingresan los datos experimentales (ver tabla página 41), y después se abre una “hoja de datos” donde se especifican los valores iniciales de los parámetros.

El resultado de la estimación fue el siguiente:

Coefficientes a estimar	Valor Estimado	Valor inicial	Intervalo de Confianza a 95%	Valor t	Error estandar
$k_{\beta}$	$3.53 \times 10^{-2}$	$3.30 \times 10^{-2}$	$\pm 9.12 \times 10^{11}$	$8.15 \times 10^{-4}$	$4.30 \times 10^1$
$k_{\beta}$	$5.95 \times 10^5$	$5.4 \times 10^5$	$\pm 1.46 \times 10^8$	$8.54 \times 10^{-4}$	$6.91 \times 10^8$
$k_{tr}$	$2.19 \times 10^4$	$3.5 \times 10^5$	$\pm 2.33 \times 10^8$	$2.14 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^8$

A continuación se realizó la simulación con los valores de los coeficientes de reacción obtenidos en la estimación de parámetros y se compara con los valores experimentales reportados por Chong et al.<sup>18</sup>

En los tres casos los estimados contienen a cero en el intervalo de confianza, por lo tanto no son confiables.

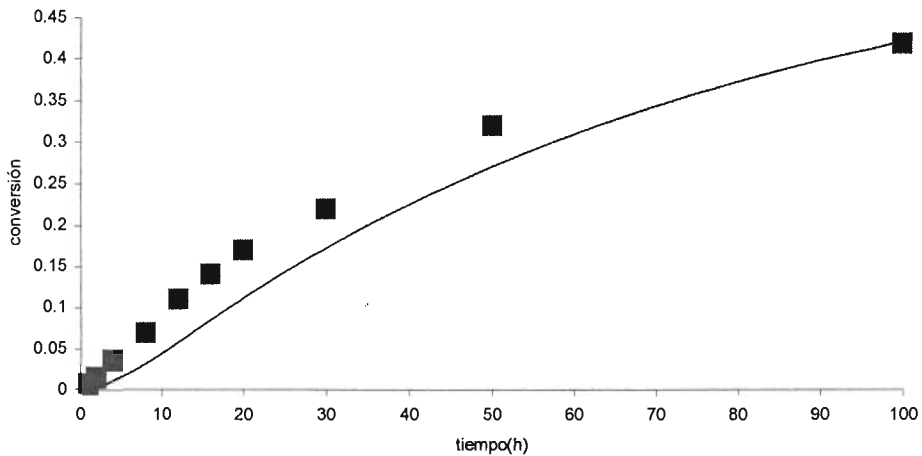


Figura 5.1. Conversión de monómero de estireno para un homopolimerización tipo RAFT en masa a 60°C. La gráfica compara valores simulados (líneas) contra datos experimentales (cuadros).

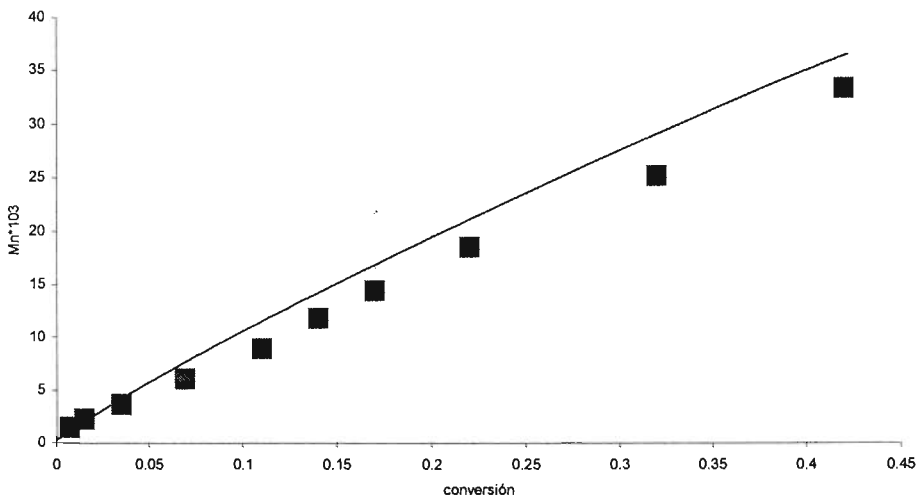


Figura 5.2.  $M_n$  en contra conversión para un homopolimerización de estireno tipo RAFT en masa, a 60°C. La gráfica compara valores simulados (líneas) contra datos experimentales (cuadros).

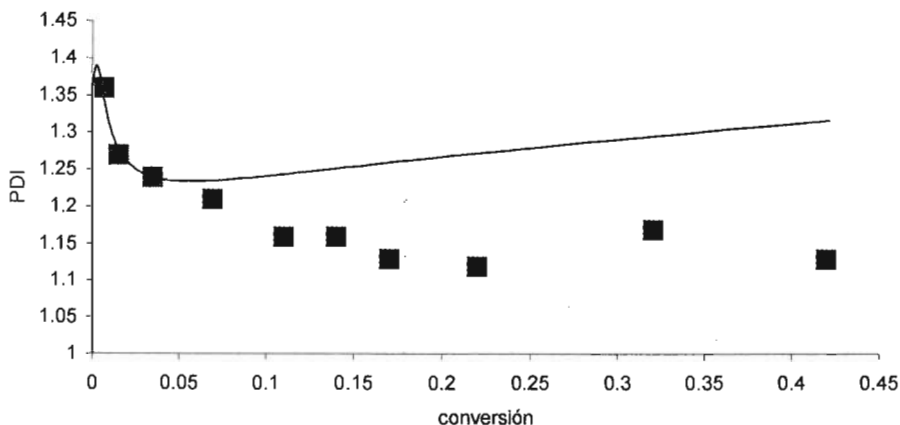


Figura 5.3. Varación de PDI con la conversión para una homopolimerización de estireno tipo RAFT en masa, a 60°C. La gráfica compara valores simulados (líneas) contra datos (puntos).

En la Figura 5.1, conversión vs. tiempo, podemos ver que las líneas (valores simulados) no se ajustan perfectamente a los valores experimentales debido probablemente a la incertidumbre en los valores de los parámetros (intervalo de confianza de las constantes, que incluyen a cero, en los 3 casos). No obstante, la reproducción de los valores experimentales es buena.

En la Figura 5.2,  $M_n$  vs. conversión, se observa buena concordancia entre el perfil simulado y los datos experimentales.

En la Figura 5.3, PDI vs. conversión, se observa que las predicciones obtenidas con el simulador Precidi son buenas solo a muy bajas conversiones (menos a 7%). Conforme avanza la reacción, la discrepancia entre las predicciones obtenidas con el simulador y los datos experimentales aumenta considerablemente. Como se verá en la siguiente sección, la polidispersidad es muy sensible a los valores de las constantes de activación y desactivación, por lo que la imprecisión de los estimados obtenidos puede explicar esa discrepancia.

## 5.2 Análisis de sensibilidad.

Tabla 5.1. Parámetros usados en el estudio de sensibilidad para la constante  $k_\beta$ .

# simulaciones	$k_\beta=5.4 \times 10^5$	$k_{-\beta}$	$k_p$	$k_i$	$k_d$	$k_{tc}$	$[AB]_0$ M	$[I]_0$ M	$k_{tr}$
1	$0.01 * k_\beta$	$3.3 \times 10^{-2}$	340	1725	$5.2 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^8$	$2.5 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^5$
2	$0.1 * k_\beta$								
3	$0.2 * k_\beta$								
4	$0.5 * k_\beta$								
5	$k_\beta$								
6	$1.5 * k_\beta$								
7	$2.0 * k_\beta$								
8	$5.0 * k_\beta$								
9	$20 * k_\beta$								

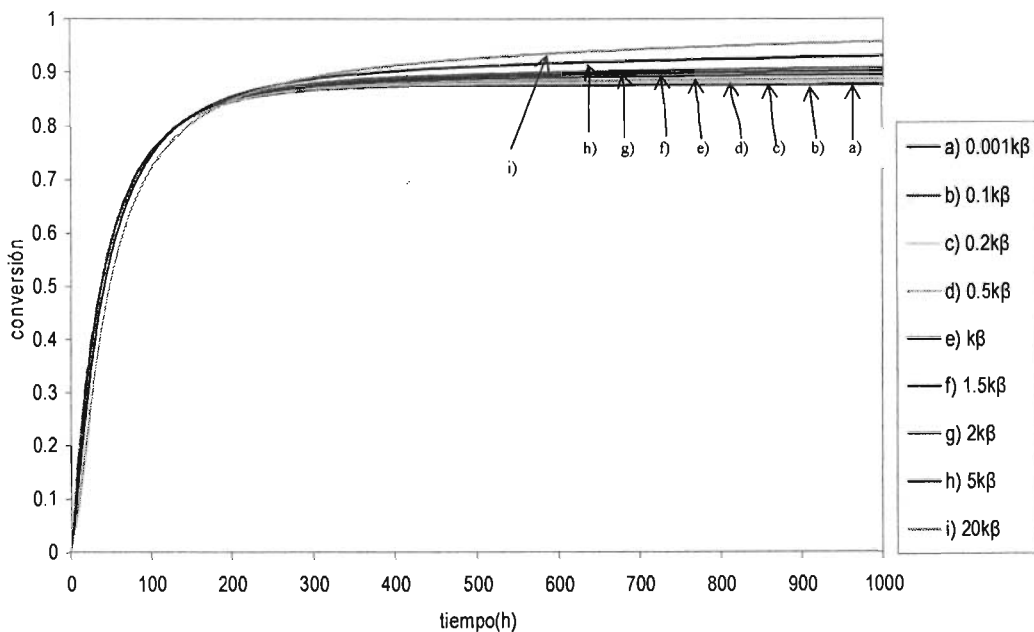
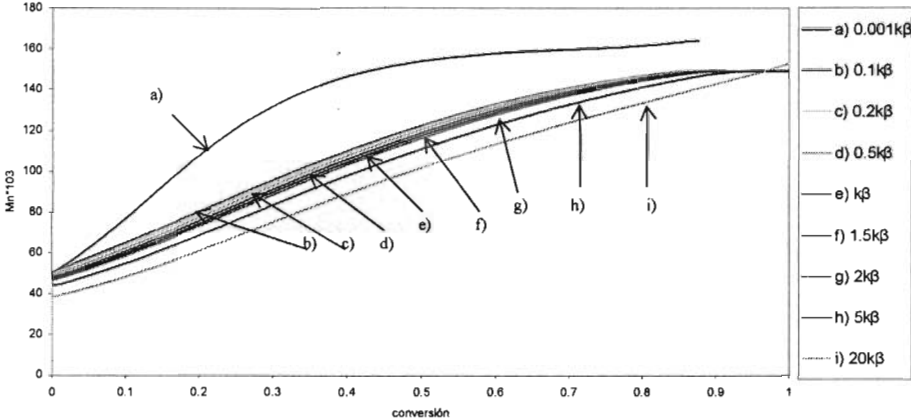
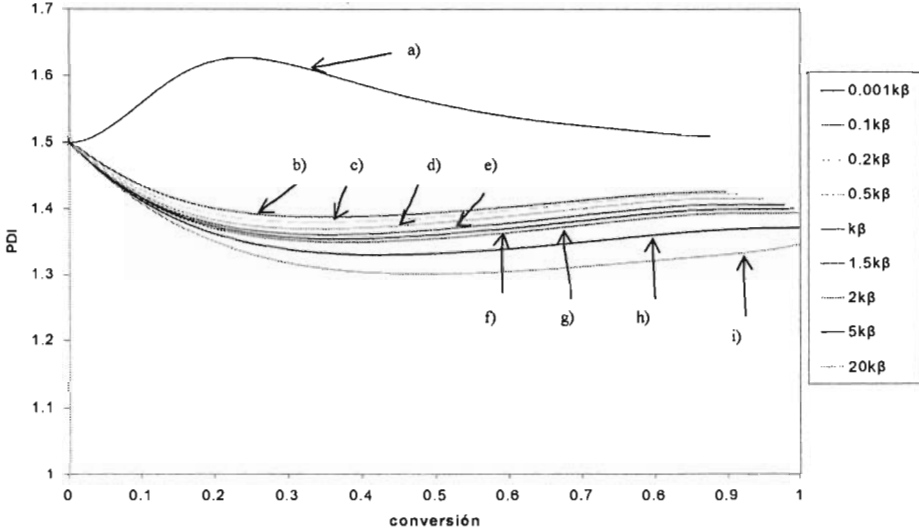




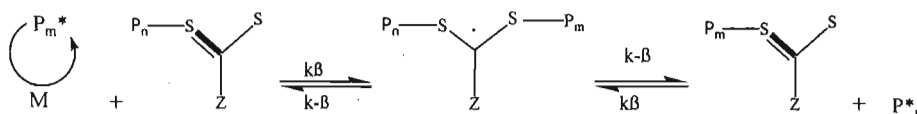
Figura 5.4. Efecto del cambio de la constante de reacción  $k_p$  en la predicción de la conversión en función del tiempo en una homopolimerización de estireno tipo RAFT en masa, a 60°C.



Gráfica 5.5. Efecto del cambio de la constante de reacción  $k_p$  en la predicción de  $M_n$  en función de la conversión.



Según la reacción de adición-fragmentación que caracteriza al proceso RAFT:



la constante de equilibrio de esta reacción se expresa de la siguiente manera:

$$K = k_\beta / k_{-\beta} \quad (6.1)$$

Con esta expresión podemos analizar la sensibilidad de las variables seleccionadas (conversión,  $M_n$  y PDI) con los parámetros cinéticos, a través de la constante de equilibrio ya que esta depende de manera proporcional con la constante cinética de adición, que en este estudio fue el parámetro que se varió

En la Figura 5.4. podemos observar que se llega a la misma conversión en menor tiempo cuando se aumenta la constante de adición, pero esta variación es muy poco sensible cuando disminuye o aumenta el valor de la constante en el rango de variación seleccionado. En la Figura 5.5 observamos que existe gran sensibilidad de  $M_n$  respecto al coeficiente de adición. Al disminuir el coeficiente de adición aumenta el peso molecular en número con respecto a la conversión, ya que existe mayor cantidad de especies vivientes y durmientes que de especies aducto, lo que provoca mayor posibilidad de seguir propagándose. En la Figura 5.6 observamos que la sensibilidad de la polidispersidad con respecto a la variación de la constante de equilibrio es muy alta. Al aumentar el coeficiente de adición disminuye la polidispersidad con respecto al tiempo, debido a que aumenta la concentración de aducto. Ya que la polidispersidad es muy sensible a la variación del coeficiente de adición, y al ser estimados los valores de los coeficientes de adición y fragmentación, ello podría explicar el que los perfiles simulados no se ajustan con los datos experimentales.

Tabla 5.2. Parámetros usados en el estudio de sensibilidad para la constante  $k_{tr}$ .

# simulaciones	$k_{\beta}$	$k_{-\beta}$	$k_p$	$k_i$	$k_d$	$k_{tc}$	$[AB]_0M$	$[I]_0M$	$k_{tr}=3.5E5$
1	5.4E5	3.3e-2	340	1725	5.2E-3	4E8	2.5E-3	3.5E-3	$0.1 * k_{tr}$
2									$0.2 * k_{tr}$
3									$0.5 * k_{tr}$
4									$k_{tr}$
5									$1.5 * k_{tr}$
6									$2.0 * k_{tr}$
7									$5.0 * k_{tr}$

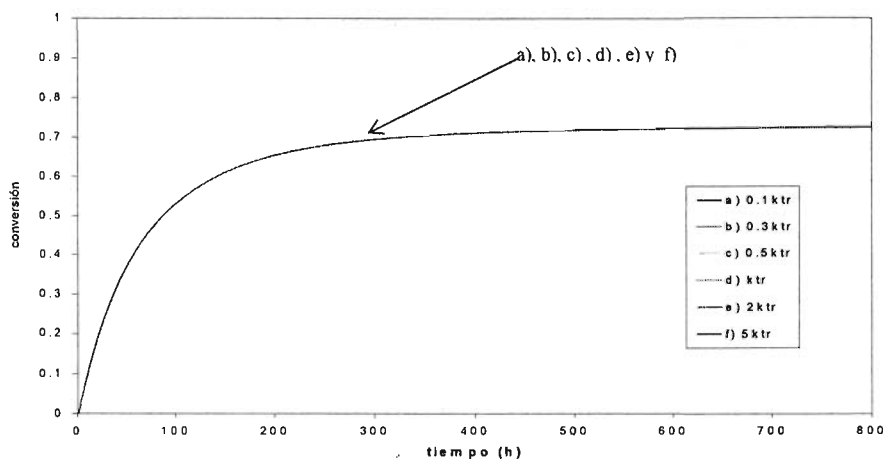


Figura 5.7. Efecto del cambio de la constante de reacción,  $k_{tr}$ , en la predicción de la conversión en función del tiempo para una homopolimerización en masa tipo RAFT de estireno a 60°C.

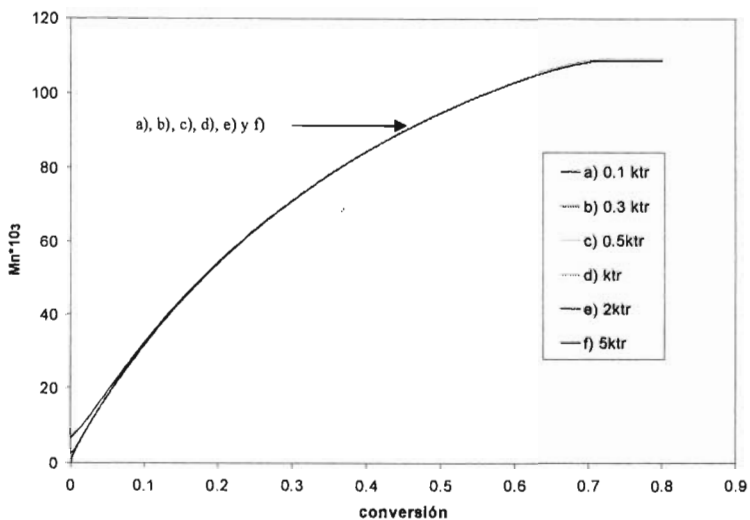


Figura 5.8. Efecto del cambio de la constante de reacción,  $k_{tr}$ , sobre Mn en función para una homopolimerización en masa de estireno tipo RAFT a 60°C.

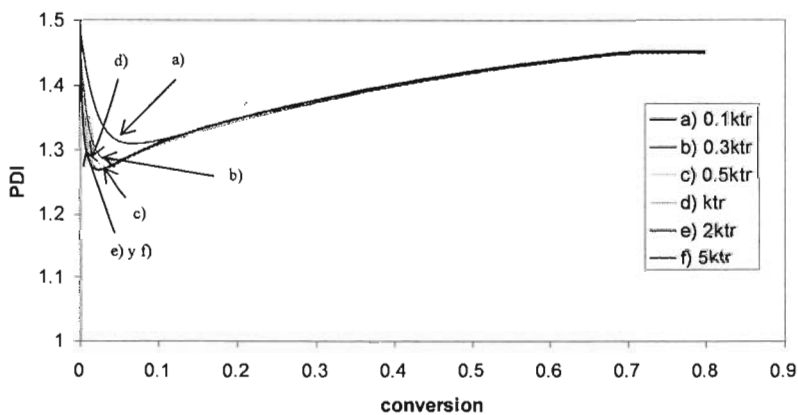


Figura 5.9. Efecto del cambio de la constante de reacción,  $k_{tr}$ , sobre PDI en una homopolimerización tipo RAFT en masa de estireno, a 60°C.

Como podemos observar en las Figuras 5.7 y 5.8, la variación de la constante cinética de transferencia al agente RAFT no afecta ni en la conversión, ni al peso molecular promedio

en número. Hay que aclarar que el rango seleccionado de la constante cinética no fue lo suficientemente amplio. Se proponen estudios posteriores que el rango de variación sea mucho mayor.

En el caso de la Figura 5.9 observamos que la constante de transferencia al agente RAFT sólo afecta la polidispersidad en el intervalo de conversión de 0 a 0.1, región en la que aumenta el carácter viviente del sistema al aumentar  $k_{tr}$ .

Tabla 5.3. Parámetros usados en el estudio de sensibilidad para la constante  $k_p$ .

# simulaciones	$k_\beta$	$k_{-\beta}$	$k_p$	$k_i$	$k_d$	$k_{ic}$	$k_{tr}$	$[AB]_0M$	$[I]_0M$
1	5.4E5	3.3e-2	1	1725	5.2E-3	4E8	3.5E5	2.5E-3	3.5E-3
2			10						
3			100						
4			1000						

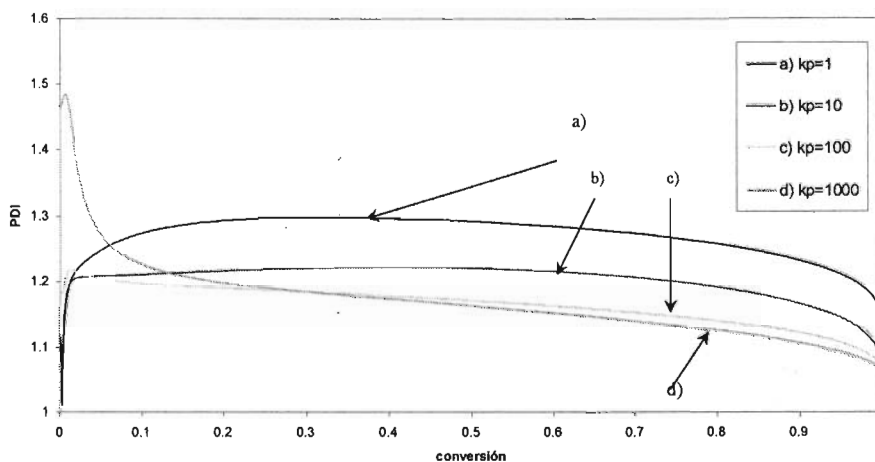


Figura 5.10. Efecto del cambio de la constante de reacción,  $k_p$ , sobre la conversión para una homopolimerización en masa de estireno tipo RAFT, a 60°C.

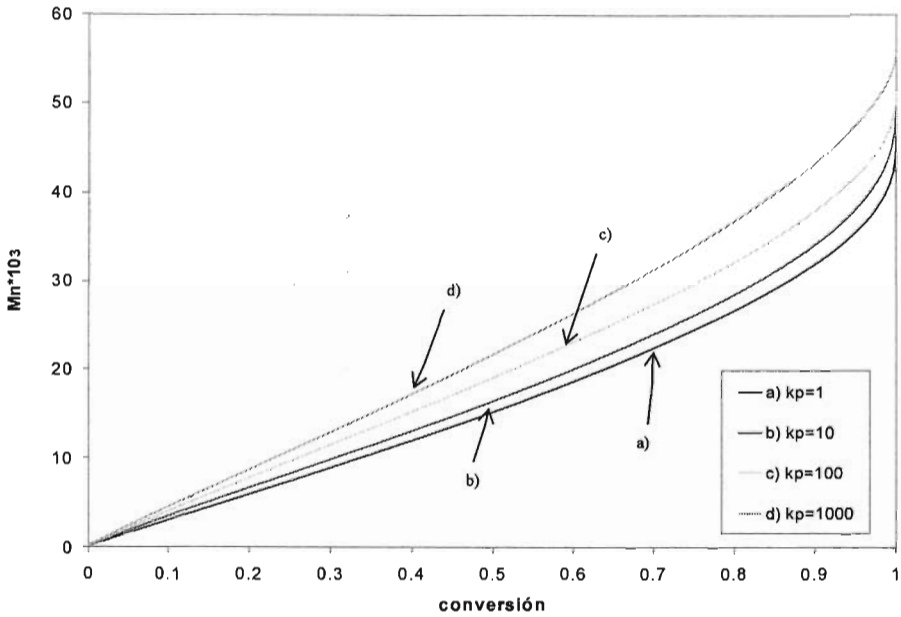


Figura 5.11. Efecto del cambio de la constante de reacción,  $k_p$ , sobre  $M_n$  en función para una homopolimerización en masa de estireno tipo RAFT, a 60°C.

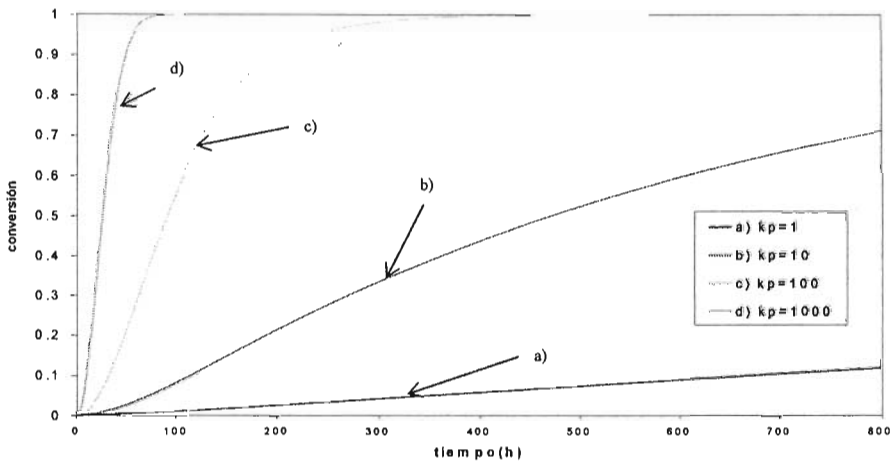


Figura 5.12. Efecto del cambio de la constante de reacción,  $k_p$ , sobre conversión de monómero para una homopolimerización en masa tipo de estireno RAFT, a 60°C.

Las Figuras 5.10 a 5.12 indican que el sistema es muy sensible al valor de la constante cinética de propagación,  $k_p$ . Al aumentar  $k_p$ , manteniendo constantes todas las otras constantes cinéticas, las cadenas crecerán más rápido, consumiendo más monómero y, en consecuencia, aumentando el grado de conversión de monómero a polímero. La Figura 5.11 muestra una relación lineal entre  $\bar{M}_n$  y conversión, hasta un valor de 90% de conversión, lo que indica que el sistema tiene características vivientes. Al aumentar  $k_p$ , la polidispersidad disminuye, aunque se observa un incremento abrupto al inicio de la polimerización con el valor más alto de  $k_p$  usado en la simulaciones.

## 6. Efectos difusionales

### 6.1 Teoría de Volumen Libre<sup>17</sup>

La dependencia de las constantes cinéticas con el tamaño de cadena es importante cuando las reacciones involucran dos macromoléculas, como en el caso de la reacción de terminación, cuya constante de reacción es  $k_t(n,m)$ , donde  $n$  y  $m$  son tamaños de cadenas de las moléculas que reaccionan. Una manera simple de incorporar la dependencia de  $k_t(n,m)$  con el tamaño de cadena es usando promedios de  $k_t(n,m)$ <sup>5,20,21</sup>.

En este capítulo las reacciones con efectos de control difusional son modeladas usando la teoría de volumen libre. La dependencia del tamaño de cadena para reacciones entre macromoléculas será modelada en este trabajo usando diferentes promedios de las constantes de reacción para cada una. De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto en el capítulo 3, tanto las reacciones de terminación por desproporción y combinación (3.11 y 3.12), como la reacción de equilibrio de adición y fragmentación (3.10) involucran reacciones entre dos macromoléculas. La propagación (3.5) y la transferencia de cadena al agente RAFT involucran reacciones entre moléculas pequeñas y macromoléculas; en estos casos es suficiente usar un sólo promedio de la constante de reacción.

Se prefiere una estructura en “serie” que una en “paralelo” para los efectos de control difusional de las reacciones. La ecuación (6.1) muestra la estructura en “serie” para la constante de reacción, y la ecuación (6.2) muestra la estructura en “paralelo”.  $k_{\text{dif-atracción}}$  y  $k_{\text{dif-separación}}$  en la ecuación (6.1) se refieren a las restricciones difusionales para la atracción y separación de las moléculas, respectivamente. La clasificación de las reacciones de control difusional en “serie” o en “paralelo” y la demostración de que la estructura en “paralelo” es inadecuada para estas reacciones fueron propuestos y explicado en Vivaldo-Lima et al.<sup>17</sup>.

$$k_{\text{eff}} = k_{\text{chem}} \frac{k_{\text{dif-atracción}}}{k_{\text{dif-separación}}}$$

(6.1)



$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_{\text{chem}}} + \frac{1}{k_{\text{diff}}} \quad (6.2)$$

Las barreras difusionales para la atracción y separación de moléculas podrían considerarse a primera vista como iguales. Si éste fuera el caso, el cociente de las constantes de difusión en la ecuación (6.1) podría aproximarse a 1. Si se usa la ecuación de Smoluchowski para el cálculo de las constantes de difusión, el cociente entre de las constantes de difusión para la atracción y la separación de moléculas está dado por la ecuación (6.3).

$$\frac{k_{\text{dif-atracción}}}{k_{\text{dif-separación}}} = \exp\left(-\frac{E_a - E_s}{RT}\right) \exp\left[-\left(\frac{B_a}{V_{fa}} - \frac{B_s}{V_{fs}}\right)\right] \quad (6.3)$$

Suponiendo que la energía de activación necesaria para vencer las fuerzas de atracción es la misma para la aproximación que para la separación de las moléculas, es decir que  $E_a = E_s$ , entonces el término de energía se cancela en la ecuación (6.2). Un análisis similar podría llevarnos a la misma conclusión respecto al volumen libre; es decir que el volumen libre de atracción debería ser el mismo que el volumen libre de separación ( $V_{fa} = V_{fs}$ ). No obstante, los parámetros de volumen libre ( $B_a$  y  $B_s$ ) no tendrían que ser necesariamente iguales. El factor B está asociado al espacio mínimo necesario para que las moléculas puedan moverse o difundirse. La razón de tener diferentes valores del factor B para la atracción y la separación de moléculas se relaciona con el tamaño de las moléculas que están involucradas en dichos eventos. Los parámetros de volumen libre que aparecen en las ecuaciones (6.4) a (6.10), son la diferencia entre los factores de atracción y separación, es decir,  $B = B_a - B_s$ .

La terminación bimolecular es modelada usando los promedios en número y peso de  $k_t(n,m)$ , como se muestra en las ecuaciones (6.4) y (6.5). El primer término en ambas ecuaciones se refiere a la terminación translacional, y el segundo término en ambas ecuaciones se refiere a la "terminación por difusión reactiva" o terminación "residual". La reacción de terminación residual es calculada usando la ecuación (6.6). El promedio en número de  $k_t(n,m)$  se usa para calcular la rapidez de polimerización y el promedio en

número del tamaño de cadena (para calcular todos los momentos cero y uno). El promedio en peso es usado para calcular el promedio en peso del tamaño de cadena (segundo momento de radicales, especies durmientes y polímero muerto). El subíndice “j” en las ecuaciones (6.4) y (6.5) se refiere a la terminación por combinación o terminación por desproporción; “x” en la ecuación (6.5) es la conversión de monómero a polímero.

Se asume que el valor de  $B_t$  es el mismo tanto para terminación por combinación como para la terminación por desproporción.

$$k_{tjn} = k_{tj}^{\circ} \exp\left[-B_t\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] + k_{tp,j} \quad j = c,d \quad (6.4)$$

$$k_{tjw} = k_{tjn} \left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_w}\right)^{x/2} + k_{tp,j} \quad j = c,d \quad (6.5)$$

$$k_{tp} = z k_p [M] \quad (6.6)$$

La reacción reversible de adición-fragmentación entre moléculas de radical polimérico (viviente) y moléculas de polímero durmiente es modelada usando promedios en número y peso para  $k_{\beta}(n,m)$  y  $k_{-\beta}(n,m)$ , como se muestra en las ecuaciones (6.7) a (6.10), de forma similar a como se modela la terminación entre radicales poliméricos, ya que involucran reacciones entre dos macromoléculas.

$$k_{\beta n} = k_{\beta}^{\circ} \exp\left[-B_{\beta}\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] \quad (6.7)$$

$$k_{\beta w} = k_{\beta n} \left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_w}\right)^{x/2} \quad (6.8)$$

$$k_{-\beta n} = k_{-\beta}^{\circ} \exp \left[ -B_{-\beta} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (6.9)$$

$$k_{-\beta w} = k_{-\beta n} \left( \frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_w} \right)^{x/2} \quad (6.10)$$

La constante cinética de propagación con control difusional es calculada usando la ecuación (6.11), la cual involucra la reacción entre polímero viviente (macromoléculas) y moléculas pequeñas de monómero.

$$k_p = k_p^{\circ} \exp \left[ -B_p \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (6.11)$$

La constante cinética de transferencia de cadena al agente RAFT considerando efectos difusionales es calculada usando la ecuación (6.12), la cual involucra la reacción entre moléculas polímero viviente (macromoléculas) y moléculas pequeñas (agente RAFT).

$$k_{tr} = k_{tr}^{\circ} \exp \left[ -B_{tr} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (6.12)$$

La fracción de volumen libre,  $V_f$ , es calculada usando la ecuación (6.13), donde  $V_{f0}$  es la fracción de volumen libre a condiciones iniciales. Los parámetros  $B_{ic}$ ,  $B_{\beta}$ ,  $B_{-\beta}$ ,  $B_p$ , y  $B_{tr}$  en las ecuaciones (6.4), (6.7), (6.9), (6.11) y (6.12) son los parámetros de volumen libre para las reacciones de terminación, adición al aducto, fragmentación del aducto, propagación y transferencia de cadena al agente RAFT, respectivamente. Estos parámetros se refieren al hecho que el mismo volumen libre está disponible para distintas moléculas, así como la posibilidad de separación de moléculas cuando aún no han reaccionado, a pesar de que estén muy próximas una de otra.

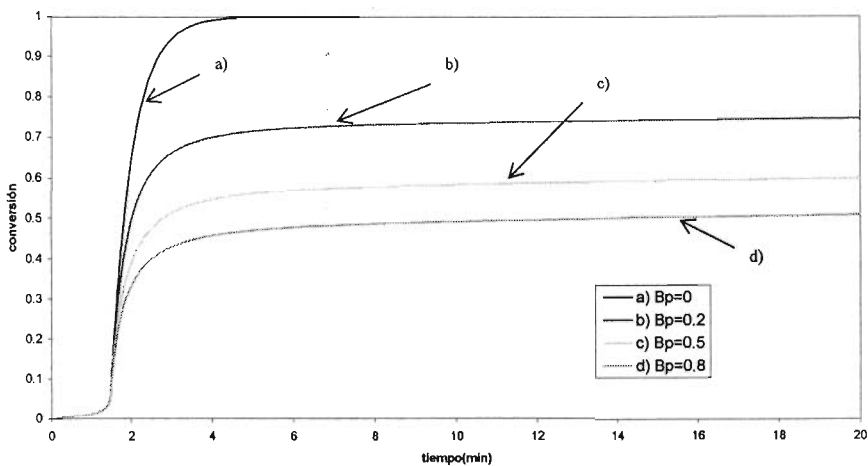
$$V_f = \sum_{i=1}^{\text{\# de componentes}} [0.025 + \alpha_v (T - T_{gi})] \frac{V_i}{V_t} \quad (6.13)$$

$T$  y  $T_{gi}$  en la ecuación (6.13) son la temperatura de reacción y la temperatura de transición vítrea del componente  $i$ , respectivamente.  $\alpha_v$  es el coeficiente de expansión volumétrica de las especies  $i$ .  $V_i$  y  $V_t$  son el volumen de la especie  $i$ , y el volumen total del sistema, respectivamente.

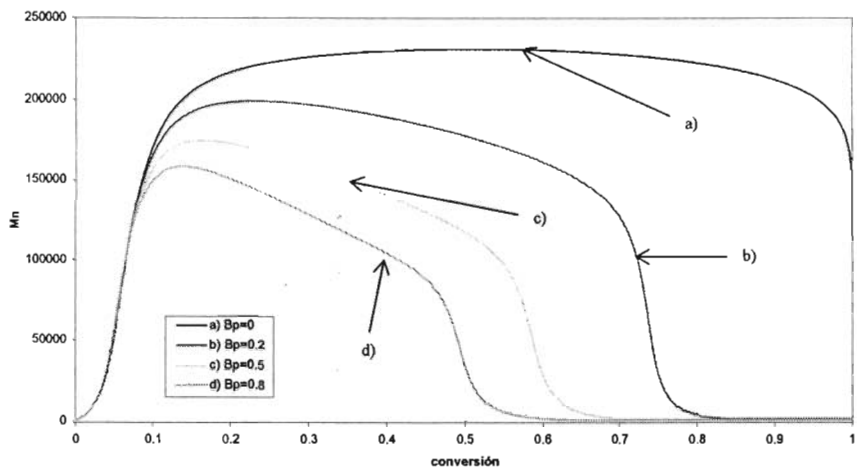
## 6.2 Análisis de sensibilidad de las variables del sistema hacia los parámetros de volumen libre que incorporan los efectos difusionales.

En esta sección se realizaron simulaciones con @Predici para el proceso de polimerización RAFT, con el esquema de reacción propuesto en la sección 4.2, para un proceso de homopolimerización de estireno en masa considerando efectos de control difusional (ver apéndice para la codificación en el simulador) en las reacciones de *propagación* (3.5), *transferencia de cadena al agente RAFT* (3.6), *equilibrio de adición-fragmentación* (3.10) y *terminación por combinación* (3.12), por separado (ya que en la homopolimerización de estireno la terminación por desproporción prácticamente no existe, es decir  $k_{td} \approx 0$ ).

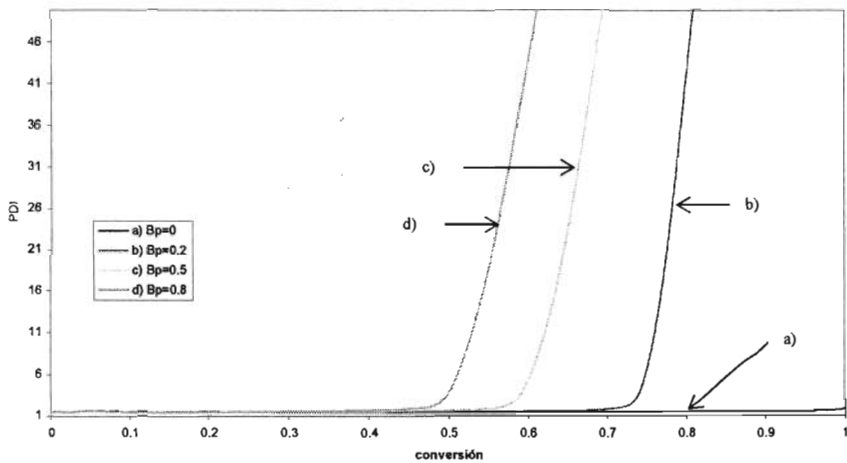
El propósito de esta sección es analizar el efecto que tienen los parámetros de volumen libre sobre el tamaño de cadena promedio en número, la polidispersidad y la conversión. También se analizará en esta sección el efecto que tiene la variación de las constantes cinéticas de reacción para los casos en que uno de los reactivos es una molécula de polímero (ya sea vivo, durmiente o muerto).



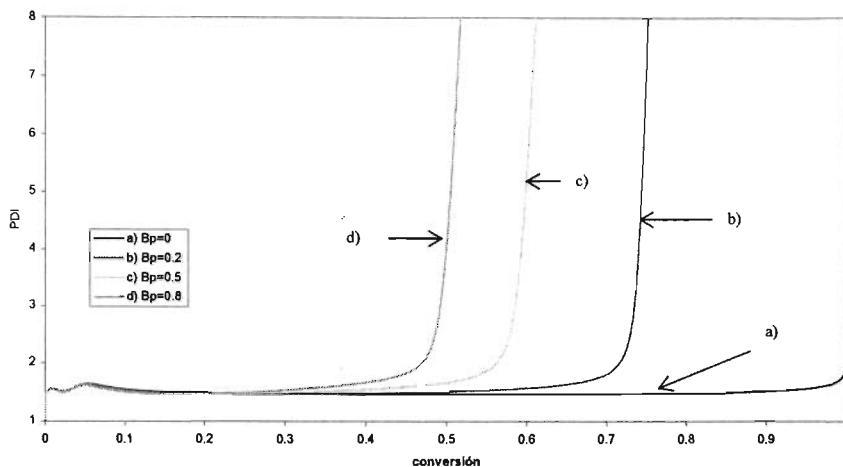
(a)



(b)



(c)



(d)

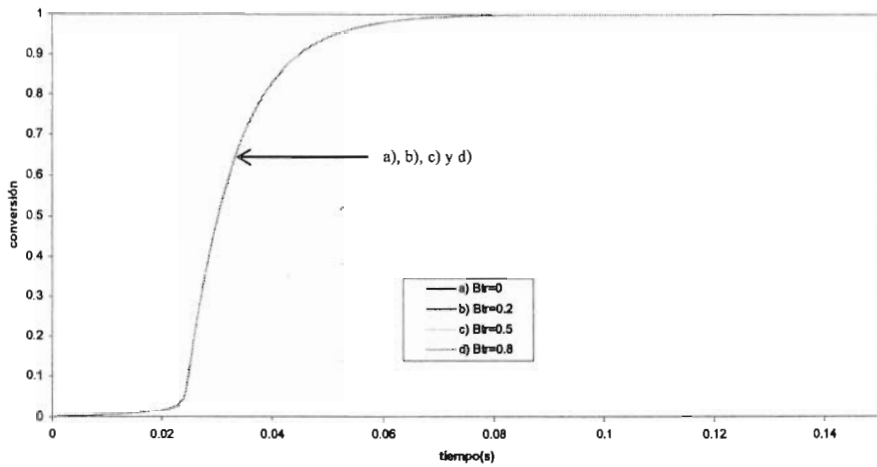
Figura 6.1. Efectos difusionales en la reacción de propagación. a) Conversión, b)  $M_n$ , c) y d) polidispersidad.

$[AB]_0=3e-3M$ ,  $[I]_0=3.3e-1M$ ,  $k_{-p}=3.3e-2$ ,  $k_d=5.2e-5$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tr}=5.4e5$ ,  $k_{tr}=3.5e5$ ,  $k_{tc}=4e4$ ,  $k_{tr}=1725$ ,  $B_{\beta}=0, B_{-p}=0$ ,  $B_{tc}=0, B_{tr}=0$ ,  $B_p=0, 0.2, 0.5, 0.8$ .

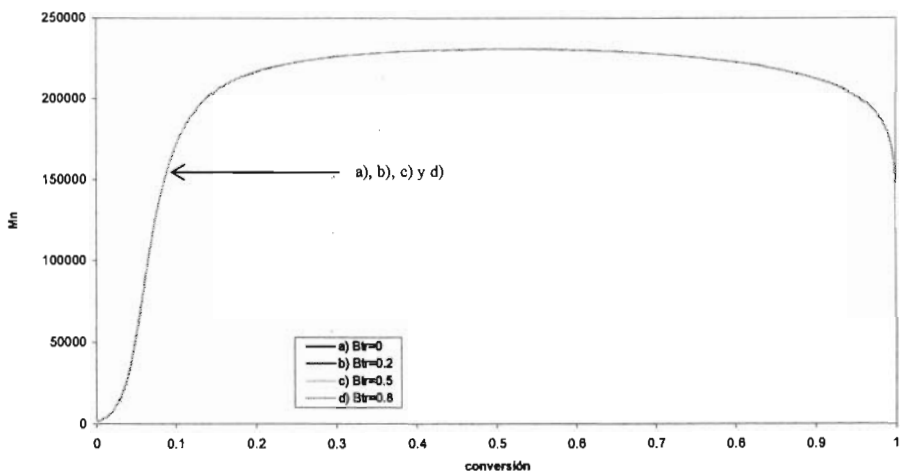
En la Figura (6.1 a), se observa que al aumentar el parámetro de volumen libre,  $B_p$ , disminuye la rapidez de polimerización y se pierde el carácter viviente, lo cual se manifiesta en la alta no linealidad del perfil de  $M_n$  contra conversión (Figura 6.1b), y el incremento de la polidispersidad. Con esto podemos decir que tener una alta dependencia difusional en la constante de propagación disminuye el carácter viviente del sistema. El mismo comportamiento se presenta para los sistemas ATRP y NMRP (Vivaldo et al<sup>17</sup> y Delgadillo et al<sup>21</sup>).

En la Figura (6.1d) se hace una disminución en la escala de la Figura (6.1 c) para los valores de la polidispersidad, para poder analizar mejor este parámetro a bajas conversiones.

A continuación se presenta el análisis de los efectos difusionales en la reacción de transferencia de cadena al agente RAFT, a través de la variación en la constante  $k_{tr}$ .

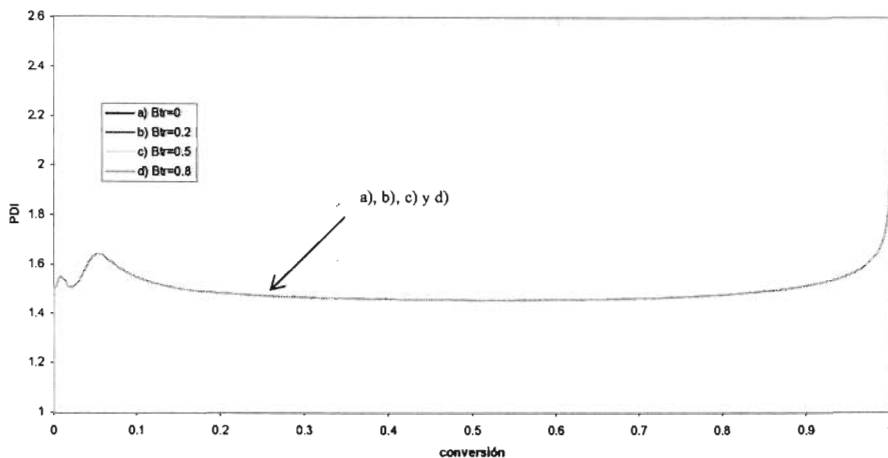


(a)



(b)





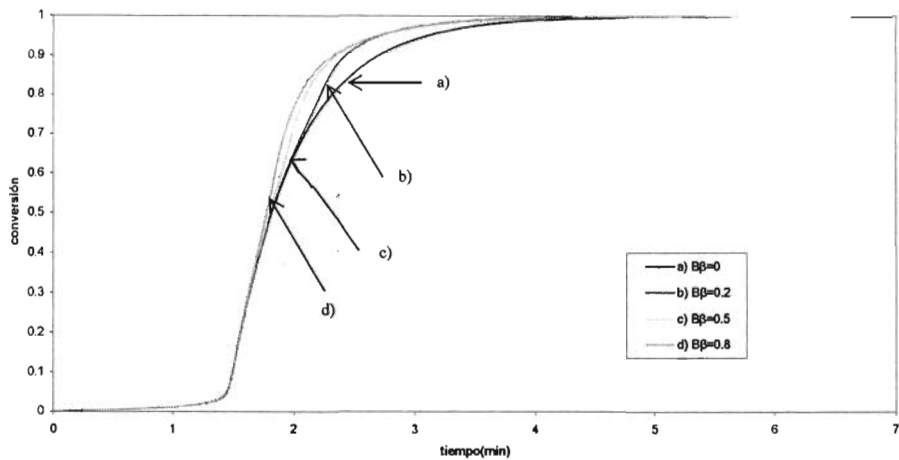
(c)

Figura 6.2. Efectos difusionales en la reacción de transferencia de cadena al agente RAFT.

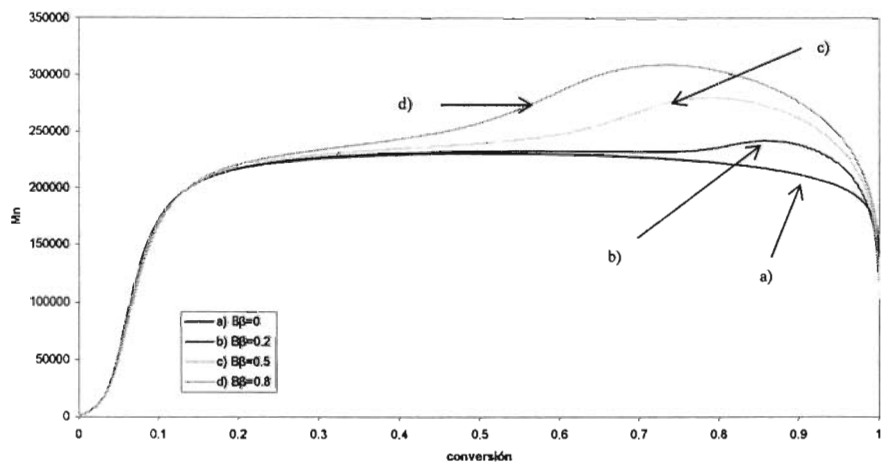
a) Conversión, b)  $M_n$ , c) y d) polidispersidad.  $[AB]_0=3E-3M$ ,  $[I]_0=3.3E-1M$ ,  $k_p=3.3E-2$ ,  $k_d=5.2E-5$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_b=5.4e5$ ,  $k_{tr}=3.5E5$ ,  $k_{tc}=4E4$ ,  $k_t=1725$ ,  $B_\beta=0$ ,  $B_{\beta}=0$ ,  $B_{tc}=0$ ,  $B_p=0$ ,  $B_{tr}=0,0.2,0.5,0.8$ .

En la Figura 6.2 se observa que la variación del parámetro de volumen libre  $B_{tr}$  no afecta a la conversión, ni a  $M_n$ , ni al índice polidispersidad, con lo que se puede decir que la dependencia difusional en la constante de transferencia de cadena al agente RAFT,  $k_{tr}$ , no afecta a estas variables.

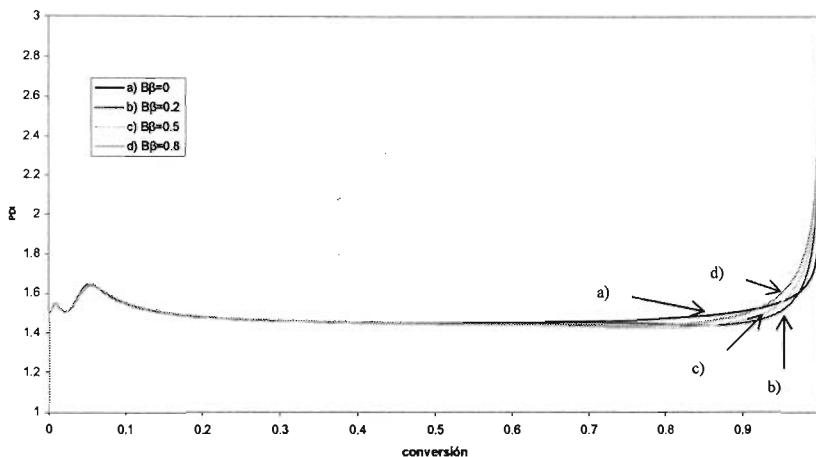
A continuación se presentan el análisis de los efectos difusionales en la reacción de adición, a través de la variación de la constante cinética  $k_p$ .



(a)



(b)

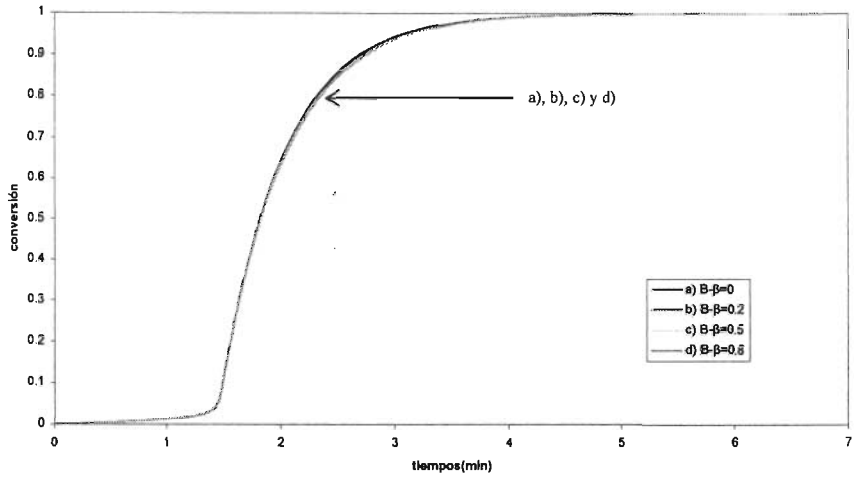


(c)

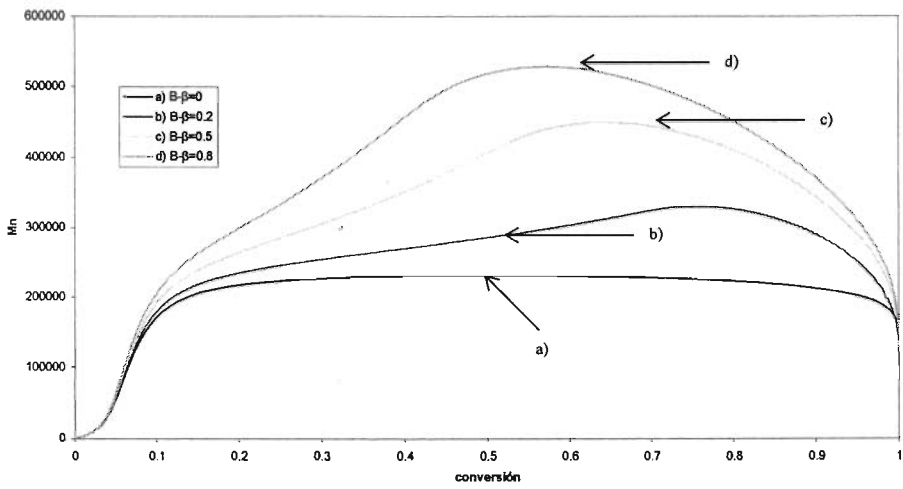
Figura 6.3. Efectos difusionales en la constante de adición del equilibrio. a) Conversión, b)  $M_n$ , c) y d) polidispersidad.  $[AB]_0=3E-3M$ ,  $[I]_0=3.3E-1M$ ,  $k_{-β}=3.3e-2$ ,  $k_d=5.2E-5$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_B=5.4E5$ ,  $k_r=3.5E5$ ,  $k_c=4E4$ ,  $k_f=1725$ ,  $B_{-β}=0$ ,  $B_{-β}=0$ ,  $B_{ic}=0$ ,  $B_{ir}=0$ ,  $B_{\beta}=0,0.2,0.5,0.8$ .

En la Figura 6.3 (a), se observa que al aumentar el parámetro de volumen libre,  $B_{\beta}$ , aumenta la conversión de monómero a polímero; es decir, aumenta la rapidez de polimerización. Asimismo, aumenta el carácter viviente en grandes intervalos, lo cual se manifiesta en los perfiles de  $M_n$  (ver Figura 6.3 b), y en la polidispersidad a bajas y medias conversiones. No obstante, a altas conversiones la polidispersidad aumenta, al aumentar el valor de  $B_{\beta}$ ; es decir, los efectos difusionales en  $B_{\beta}$  son benéficos a conversiones bajas o medias, pero contraproducentes a altas conversiones.

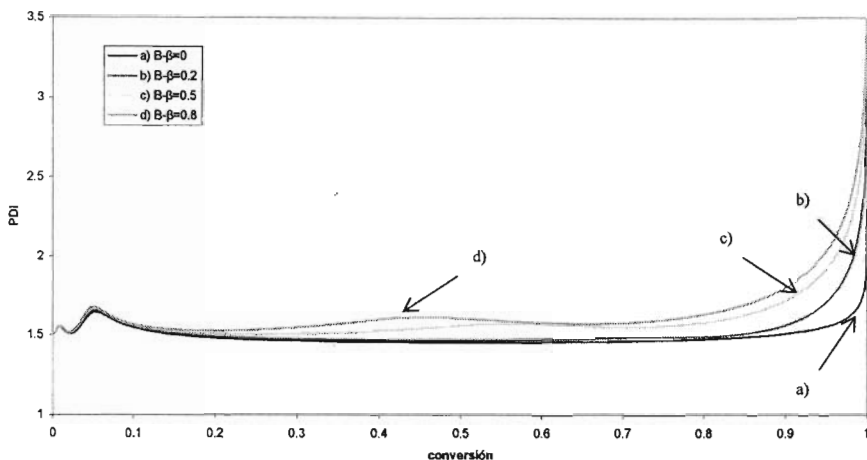
A continuación se presentan el análisis de los efectos difusionales en la constante de fragmentación,  $k_{-β}$ .



(a)



(b)

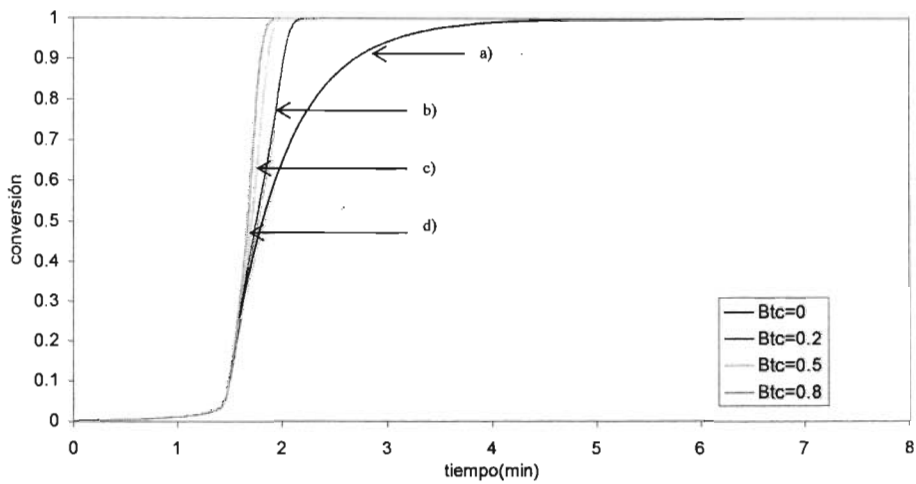


(c)

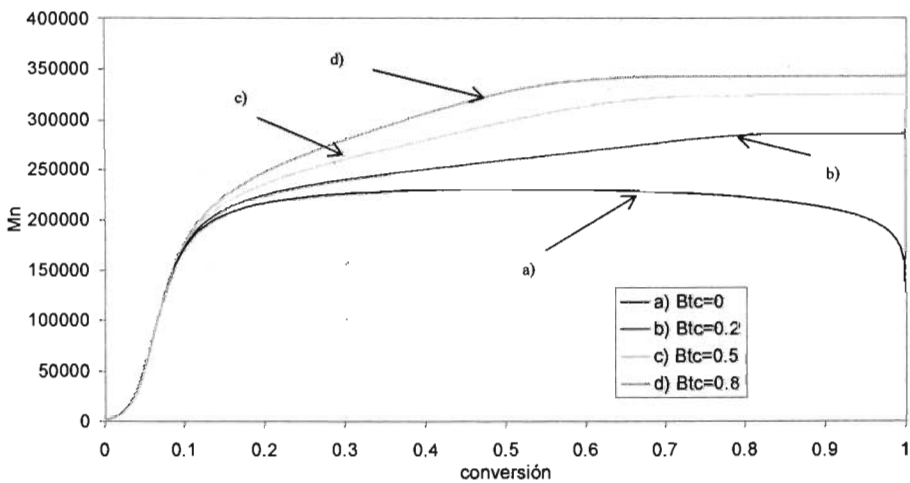
Figura 4. Efectos difusionales en la constante de fragmentación. a) Conversión, b)  $M_n$ , c) polidispersidad.  $[AB]_0=3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[I]_0=3.3 \times 10^{-1} \text{ M}$ ,  $k_{-p}=3.3 \times 10^{-2}$ ,  $k_d=5.2 \times 10^{-5}$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{\beta}=5.4 \times 10^5$ ,  $k_{tr}=3.5 \times 10^5$ ,  $k_{tc}=4 \times 10^4$ ,  $k_t=1725$ ,  $B_{\beta}=0$ ,  $B_p=0$ ,  $B_{tc}=0$ ,  $B_{tr}=0$ ,  $B_{\beta}=0,0.2,0.5,0.8$ .

Como se observa en la Figura 4 (a), la presencia de efectos difusionales en  $B_{\beta}$ , en el rango de valores estudiados, no afecta la rapidez de polimerización. No obstante el efecto sobre  $M_n$  es muy marcado, aumentando significativamente el valor de  $M_n$  cuando aumenta el valor de  $B_{\beta}$ , para decrecer drásticamente a conversiones medias y altas. La Figura 4 (c) muestra que al aumentar  $B_{\beta}$ , aumenta la polidispersidad a medias y altas conversiones, en detrimento del carácter viviente del sistema.

A continuación se analizará el caso de efectos difusionales en la constante de terminación por combinación (efecto de autoaceleración).



(a)



(b)

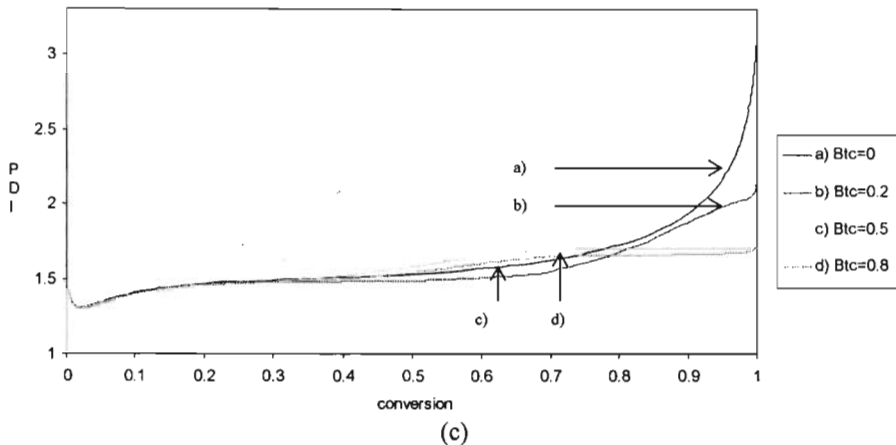


Figura 5. Efectos difusionales de la constante de terminación por combinación. a) Conversión, b)  $M_n$  y c) polidispersidad.

$[AB]_0=3E-3M$ ,  $[I]_0=3.3E-1M$ ,  $k_{-p}=3.3E-2$ ,  $k_d=5.2E-5$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tr}=5.4E5$ ,  $k_{tr}=3.5E5$ ,  $k_{tc}=4E4$ ,  $k_t=1725$ ,  $B_{\beta}=0$ ,  $B_p=0$ ,  $B_{\beta}=0$ ,  $B_{tr}=0$ ,  $B_{tc}=0,0.2,0.5,0.8$ .

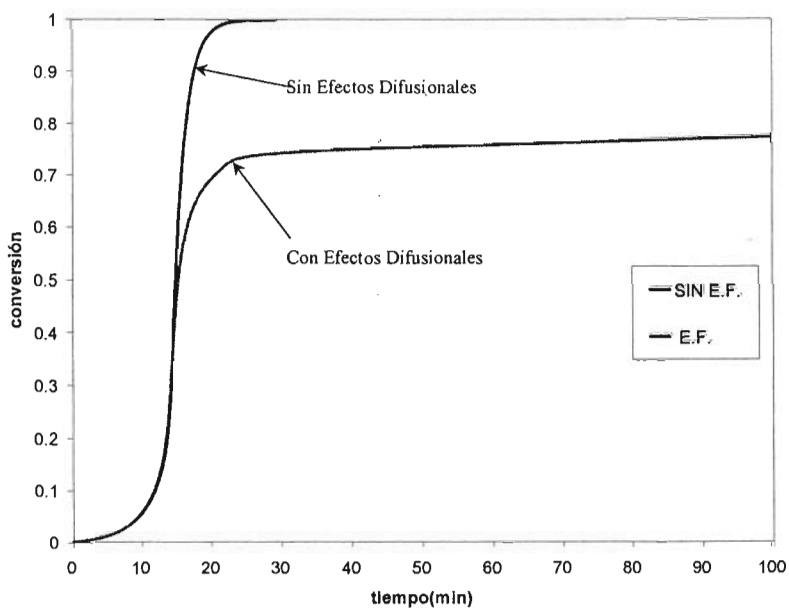
En la Figura 5, se observa que al aumentar el valor del parámetro de volumen libre,  $B_{tc}$ , aumenta la rapidez de polimerización y aumenta el peso molecular promedio en número y disminuye la polidispersidad a conversiones altas (aproximadamente 80%).

Se puede observar en la Figura 5 que en el intervalo de conversión de 0 a 0.4 no son importantes los efectos difusionales en  $k_{tc}$  (efecto de autoaceleración). En el intervalo de conversión de 0.4 a 0.8 no parece haber una tendencia definida, pero en el intervalo 0.8 a 1.0, la polidispersidad disminuye al aumentar el valor de  $B_{tc}$  (al ser más severo el efecto de autoaceleración). La mejora en el carácter viviente del sistema a altas conversiones cuando sólo hay efectos difusionales en la constante de terminación,  $k_t$ , se debe a que en un medio muy viscoso las moléculas de radicales poliméricos no pueden moverse con facilidad y disminuye la frecuencia de colisiones o encuentros entre radicales, disminuyendo el valor de la constante de terminación hasta niveles muy bajos. Como se recordará, una característica de los sistemas vivientes en el contexto de polimerización es la ausencia de reacciones de terminación.

Tabla 6.1. Efecto combinado de los diferentes parámetros de volumen libre en las reacciones de propagación, transferencia de cadena al agente RAFT, equilibrio de adición-fragmentación y terminación por combinación.

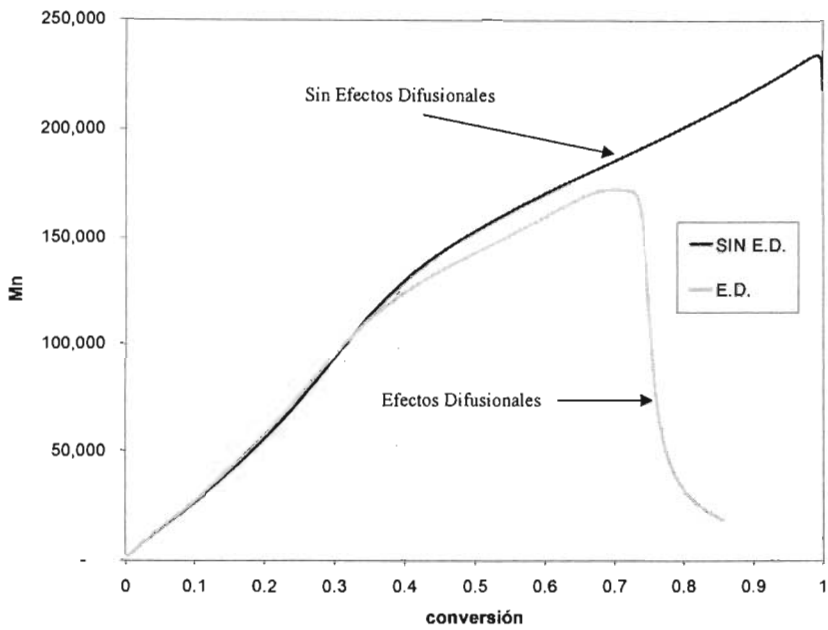
Parámetros de Volumen libre	Constantes cinéticas de reacción
$B_p = 0.30$ (adimensional)	$k_p = 1000$
$B_{tr} = 0$ (adimensional)	$k_{tr} = 3.5 \times 10^5$
$B_\beta = 0.47$ (adimensional)	$k_\beta = 5.4 \times 10^5$
$B_{-B} = 0.81$ (adimensional)	$k_{-B} = 3.3 \times 10^{-2}$
$B_{tc} = 0.15$ (adimensional)	$k_{tc} = 4 \times 10^4$
	$k_d = 5.2 \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
	$k_i = 1725$

Todas las constantes de reacción están dadas en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , excepto  $k_d(\text{s}^{-1})$ .

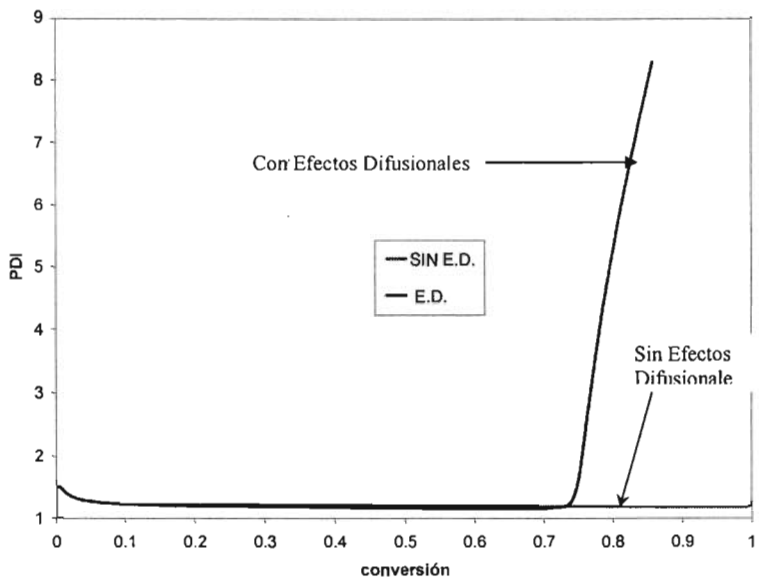


(a)

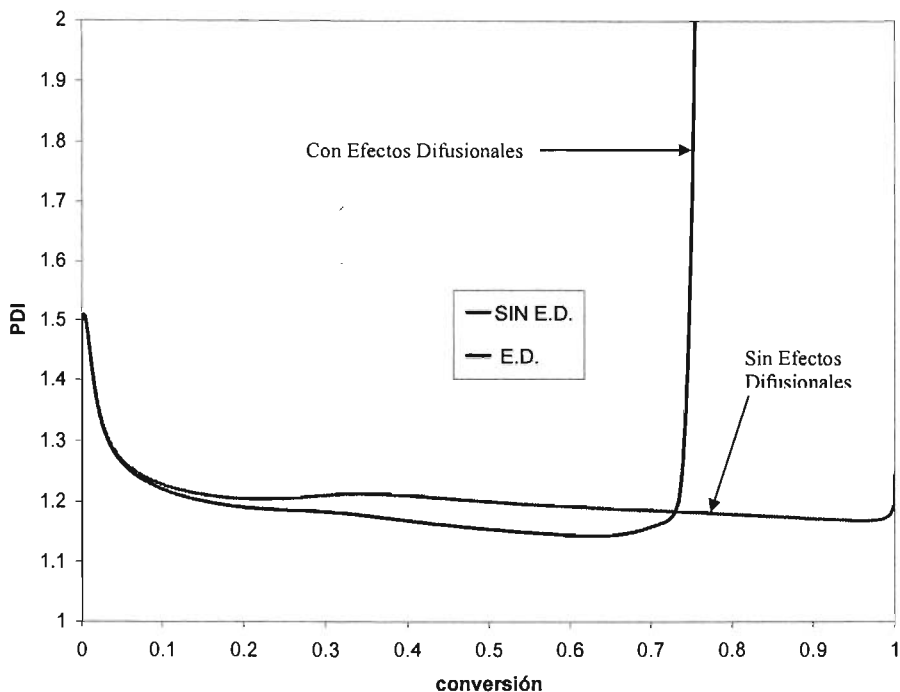




(b)



(c)



(d)

Figura 6. Efecto combinado de las principales reacciones de control difusional (propagación, transferencia de cadena al agente RAFT, adición-fragmentación del equilibrio y terminación por combinación). (a) Conversión, (b)  $M_n$ , y (c) (d) polidispersidad.  $[AB]_0=3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[I]_0=3.3 \times 10^{-1} \text{ M}$ ,  $k_{-p}=3.3 \times 10^{-2}$ ,  $k_d=5.2 \times 10^{-3}$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tr}=5.4 \times 10^5$ ,  $k_{tc}=3.5 \times 10^5$ ,  $k_{ic}=4 \times 10^4$ ,  $k_i=1725$ ,  $B_{\bar{p}}=0.47$ ,  $B_p=0.30$ ,  $B_{ic}=0.15$ ,  $B_{tr}=0$ ,  $B_{\bar{p}}=0.81$ .

Los valores de los parámetros de volumen libre ( $B$ 's) se tomaron de acuerdo a estudios anteriores para ATRP<sup>17</sup> e INIFERTER<sup>21</sup>, estudios enfocados en modelos cinéticos considerando efectos difusionales, a la falta de datos experimentales a altas conversiones nos hace imposible realizar estimaciones de estos parámetros.

## 7. Conclusiones y Recomendaciones

En la presente tesis se presentan los conceptos fundamentales de una polimerización “viviente/controlada”, se mencionan algunas características de una polimerización radicalica controlada tipo RAFT, indicando sus ventajas y desventajas. Así como se muestra el modelo matemático para el desarrollo de la cinética de polimerización y evolución de pesos moleculares del proceso RAFT.

A través del simulador comercial ®Predici se pudieron alcanzar los objetivos propuestos en esta tesis: a) análisis de sensibilidad de las constantes de reacción, b) estimación de parámetros de las constantes de reacción y c) simulación del mecanismo completo de reacción del proceso RAFT involucrando controles difusionales (efectos difusionales) en las constantes de reacción.

Como conclusiones generales del presente trabajo se tienen las siguientes:

- 1) Las ventajas de utilizar Predici® como un simulador del mecanismo completo de reacción del proceso RAFT son: el tiempo en que se llevan a cabo estas simulaciones es relativamente corto, la visualización gráfica de los valores de conversión, peso molecular promedio en número y peso y polidispersidad (en forma de distribución o lineal) de las diferentes especies involucradas en la polimerización durante el tiempo de simulación e incluso en la obtención de los mismos para su manipulación, implementar los controles de difusionales en las constantes de reacción a través de librerías, así como la realización de estimar parámetros cinéticos de reacción con la introducción de datos experimentales.
- 2) Las desventajas de Predici® para simular el mecanismo completo de reacción del proceso RAFT es el de introducir dos especies ficticias para representar los dos tamaños de cadena de la especie macroradical de adición (“aducto”). Además Predici no muestra el procedimiento de la resolución de ecuaciones diferenciales del mecanismo cinético del modelo reacción, con lo que podríamos decir que es una “caja negra”.
- 3) Las simulaciones realizadas en el capítulo 6.2 muestran que la dependencia difusional en las constantes de las reacciones involucradas por separado disminuyen el carácter viviente de la polimerización viviente/controlada tipo RAFT, excepto en  $k_{tc}$ .

donde el carácter viviente aumenta; ésto lo podemos ver en la variación de los parámetros de estudio (rapidez de conversión, tamaño promedio en número de cadena y polidispersidad). Ya que los efectos difusionales afectan el valor de las constantes de reacción de las reacciones involucradas.

4) En la Figura 6 observamos el resultado de comparar los parámetros de estudio utilizando el modelo de reacción con los efectos difusionales combinados y sin efectos difusionales (todos los parámetros de volumen libre  $\beta's = 0$ ) en las reacciones involucradas, mostrando que la dependencia de los efectos difusionales comienza a afectar a conversiones por arriba de 0.7.

Este trabajo de tesis tiene limitantes ya que no existen datos experimentales a conversiones cercanas a 1 por lo que nos fue imposible validar las simulaciones a altas conversiones y asumir los valores de los parámetros de volumen de las constantes de reacción para una homopolimerización de estireno en masa tipo RAFT. Se recomienda realizar simulaciones de estimación de parámetros con datos experimentales a conversiones cercanas a 1 con otros monómeros para un estudio más completo.

## Referencias

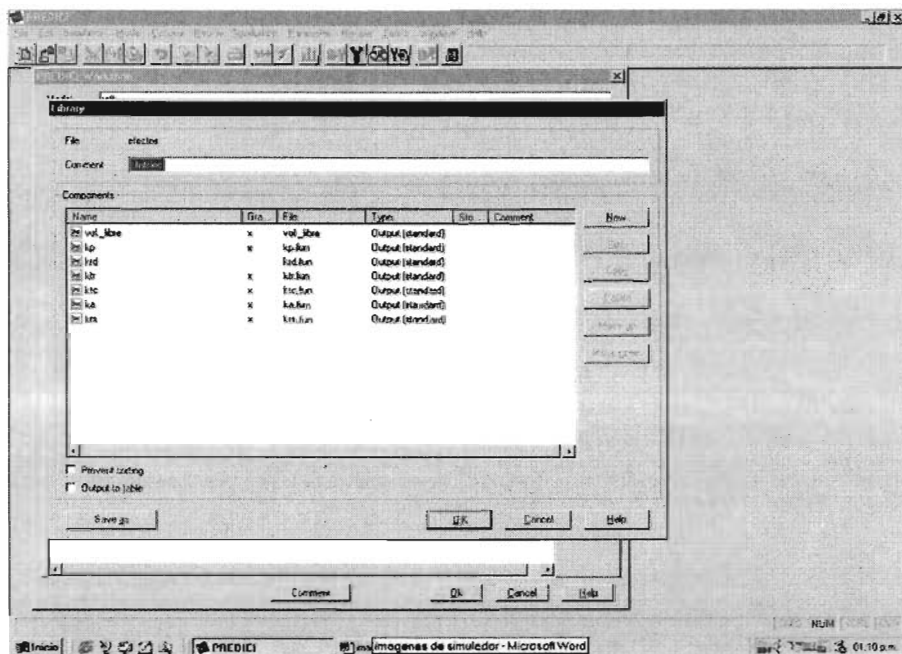
1. M.A. Ramos Carpio, Ingeniería de Plásticos, Ed. Díaz de Santos, Mex. D.F., 1997, 1-3.
2. R.B. Seymour, Introducción a la Química de los Polímeros, Ed. Reverté, S.A., Barcelona, España, 1998, 40-44.
3. D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, "Living" Radical Polymerization. I. Possibilities and Limitations, *Macromolecules* 1994, 27, 638-644.
4. H. Scott Fogler, Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, Ed. Prentice Hall, 3ª. Edición, 2001, Mex, D.F. , 362-364.
5. Y.K. Chong, J. Krstina, Tam P.T. Le, G. Moad, E. Rizzardo and San H. Tang, *Macromolecules*, Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules* 2003, 36, 2256-2272.
6. R. Severac, P. Lacroix-Desmazes and B. Boutevin, Reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) copolymerization of vinylidene chloride and methyl acrylate, *Polymer International*, 2002, 51, 1117-1122.
7. G. Moad, J. Chiefari, YK Chong, J. Krstina, R.Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo and S. H. Tang, Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT), *Polymer International*, 2000, 49, 993-1001.
8. Ch. Barner-Kowollik, P. Vanna, J.F. Quinn, T.P. Davis, Long-lived Intermediates in Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT)

- Polymerization Generated by  $\gamma$  Radiation, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40, 1058-1063.
9. M. S. Donovan, A. B. Lowe, B. S. Sumerlin, and C. L. McCormick, Raft Polymerization of N,N-Dimethylacrylamide utilizing novel chain transfer agents tailored for high reinitiation and structural control, *Macromolecules*, 2002, 35, 4123-4132.
  10. M. J. Monteiro and H. de Brouwer, Intermediate Radical Termination as the Mechanism for Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Macromolecules*, 2001, 34, 349-352.
  11. K. Matyjaszewski, T.P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, 2002, 645-680.
  12. E. Rizzardo, J. Chiefari, R. Mayadunne, G. Moad and San H. Thang, Synthesis of Defined Polymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *ACS Symposium, Controlled/Living Radical Polymerization Progress.*, 2000, 278-297.
  13. Ch. Barner-Kowollik, J.F. Quinn, D.R. Morsley, T.P. Davis, Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in Cumyl Dithiobenzoate-Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for Addition-Fragmentation Equilibrium, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39, 1353-1365.
  14. F. M. Calitz, M.P. Tonge and R. D. Sanderson, Kinetic and Electron Spin Resonance Analysis of RAFT Polymerization of Styrene, *Macromolecules*, 2003, 36, 5-8.

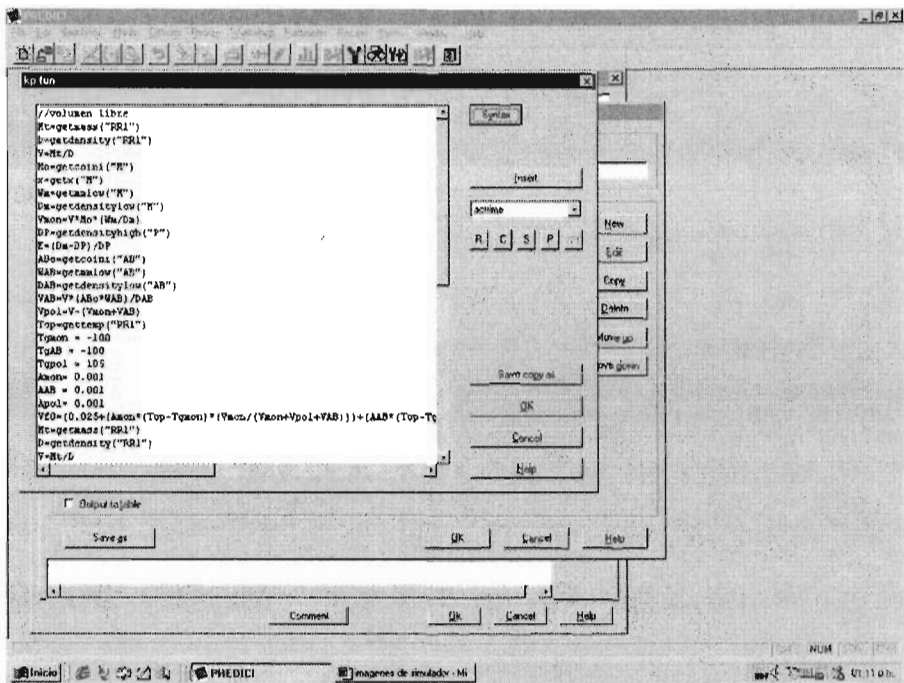
15. J. Yuan, R. Ma, Q. Goa, Y. Wang, S. Cheng, L. Feng, Z. Fan, L. Jiang, Synthesis and Characterization of Polystyrene/Poly(4-vinylpyridine) Triblock Copolymers by Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization and Their Self-Assembled Aggregates in Water, *Journal Applied Polymer Science*, 2003, 89, 1017-1025.
16. Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, Y. Murata, K. Komatsu and T. Fukuda, A Kinetic Study on the Rate Retardation in Radical Polymerization of Styrene with Addition-Fragmentation Chain Transfer, *Macromolecules*, 2002, 35, 3026-3029.
17. E. Vivaldo-Lima and A. J. Mendoza-Fuentes, Development of a kinetic model for Iniferter Controlled/"living" Free Radical Polymerization considering diffusion-controlled effects, *Polym. React. Eng.* 2002, Vol. 10, No.4, 202-205.
18. E. Vivaldo-Lima, A.E. Hamielec, P.E. Wood, Autoacceleration effect in free-radical polymerization. A comparison of the MH and CCS models, *Polym. React. Eng.* 1994, 2 (1&2), 17-85.
19. M.A. Dubé, J.B.P. Soares, A. Penlidis, A.E. Hamielec, A.E. Mathematical modeling of multicomponent chain-growth polymerizations in batch, semibatch, and continuous reactors: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36(4), 996-1015.
20. S. Zhu, A.E. Hamielec, Chain-length-dependent termination for free radical polymerization. *Macromolecules* 1989, 22 (7), 3093-3098.
21. O. Delgadillo-Velazquez, E. Vivaldo-Lima, L.A. Quintero-Ortega, S. Zhu, Effects of difusión-controlled reactions on atom-transfer radical polymerization. *AIChE J.* 2002.

## Apéndice A. Implementación de los modelos de control difusional sobre el modelo de reacción, usando Predici®.

A partir de crear una librería en la pantalla de “Workshop” de Predici se ingresan las funciones de control por difusión para cada uno de los coeficientes de reacción. Esta librería contiene diferentes archivos para el cálculo de volumen libre y el valor del coeficiente de reacción en función del volumen libre.







A continuación se muestra la codificación de los modelos de control por difusión (efectos difusionales) en las simulaciones para un proceso de polimerización radicalica viviente tipo RAFT.

```

//volumen libre
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
Mo=getcoini("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon=V*Mo*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
ABo=getcoini("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")

```

```

VAB=V*(AB0*WAB)/DAB
Vpol=V-(Vmon+VAB)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf0=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol/(Vmon+Vpol+VAB))))
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
M=getco("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon1=V*M*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
Vreal=V*(1+(E*x))
AB=getco("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB1=V*(AB*WAB)/DAB
Vpol1=Vreal-(Vmon1+VAB1)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol1/(Vmon1+Vpol1+VAB1))))
//efectos difusionales para kp
B=0.30
kp0=getkp("kp")
kp=kp0*(exp(-B*((1/Vf)-(1/Vf0))))
if (kp>0.2) {result1=kp}
else {result1=0.2}

```

```

//volumen libre
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
Mo=getcoini("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon=V*Mo*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
ABo=getcoini("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB=V*(ABo*WAB)/DAB
Vpol=V-(Vmon+VAB)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf0=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon/(Vmon+Vpol+VAB))))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol/(Vmon+Vpol+VAB)))
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
M=getco("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon1=V*M*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
Vreal=V*(1+(E*x))
AB=getco("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB1=V*(AB*WAB)/DAB
Vpol1=Vreal-(Vmon1+VAB1)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001

```

```

AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol1/(Vmon1+Vpol1+VAB1))))
//efectos difusionales para krd
B=0.13
krd0=getkp("krd")
krd=krd0*(exp(-B*((1/Vf)-(1/Vf0))))
if (krd>0.002) {result1=krd}
else {result1=0.002}

//volumen libre
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
Mo=getcoini("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon=V*Mo*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
ABo=getcoini("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB=V*(ABo*WAB)/DAB
Vpol=V-(Vmon+VAB)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf0=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol/(Vmon+Vpol+VAB))))
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
M=getco("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon1=V*M*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")

```

```

E=(Dm-DP)/DP
Vreal=V*(1+(E*x))
AB=getco("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB1=V*(AB*WAB)/DAB
Vpol1=Vreal-(Vmon1+VAB1)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon1/(Vmon1+Vpol1+VAB1))))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))
//efectos difusionales para ktr
ktr0=getkp("ktr")
B=0
PDI= getmw("P")/getmn("P")
ktrn=(ktr0*(exp(-B*((1/Vf)-(1/Vf0))))))
ktr=ktrn*((1/PDI)^(x/2))
if (ktr>0.002){result1=ktr}
else {result1=0.002}

//volumen libre
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
Mo=getcoini("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon=V*Mo*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
ABo=getcoini("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB=V*(ABo*WAB)/DAB
Vpol=V-(Vmon+VAB)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105

```

```

Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf0=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol/(Vmon+Vpol+VAB))))
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
M=getco("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon1=V*M*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
Vreal=V*(1+(E*x))
AB=getco("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB1=V*(AB*WAB)/DAB
DP=getdensityhigh("P")
Pco=cpol("P")
Vpol1=(getmy("P*",1)+getmy("PA",1)+getmy("P",1))*Pco/DP
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol1/(Vmon1+Vpol1+VAB1))))
if (Vf>0.025) {Vf=Vf}
else {Vf=0.025}
//efectos difusionales para ktc
kct0=getkp("kct")
B=0.15
PDI= getmw("P")/getmn("P")
kctn=(kct0*(exp(-B*((1/Vf)-(1/Vf0)))))
kct=kctn*((1/PDI)^(x/2))
if (kct>0.1) {result1=kct}
else {result1=0.1}

//volumen libre
Mt=getmass("RR1")

```

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

```

D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
Mo=getcoini("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon=V*Mo*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
ABo=getcoini("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB=V*(ABo*WAB)/DAB
Vpol=V-(Vmon+VAB)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf0=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol/(Vmon+Vpol+VAB))))
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
M=getco("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon1=V*M*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
Vreal=V*(1+(E*x))
AB=getco("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB1=V*(AB*WAB)/DAB
Vpol1=Vreal-(Vmon1+VAB1)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001

```

```

Vf=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol1/(Vmon1+Vpol1+VAB1))))
//efectos difusionales para ka
ka0=getkp("ka")
B=0.47
PDI= getmw("P")/getmn("P")
kan=(ka0*(exp(-B*((1/Vf)-(1/Vf0))))))
ka=kan*((1/PDI)^(x/2))
if ( (ka>0.2) && (ka<5.5e5) ){result1=ka}
else {result1=0.2}

//volumen libre
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
Mo=getcoini("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon=V*Mo*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")
E=(Dm-DP)/DP
ABo=getcoini("AB")
WAB=getmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB=V*(ABo*WAB)/DAB
Vpol=V-(Vmon+VAB)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
vf0=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB/(Vmon+Vpol+VAB)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol/(Vmon+Vpol+VAB))))
Mt=getmass("RR1")
D=getdensity("RR1")
V=Mt/D
M=getco("M")
x=getx("M")
Wm=getmmlow("M")
Dm=getdensitylow("M")
Vmon1=V*M*(Wm/Dm)
DP=getdensityhigh("P")

```



```

E=(Dm-DP)/DP
Vreal=V*(1+(E*x))
AB=getco("AB")
WAB=getmmmlow("AB")
DAB=getdensitylow("AB")
VAB1=V*(AB*WAB)/DAB
Vpol1=Vreal-(Vmon1+VAB1)
Top=gettemp("RR1")
Tgmon = -100
TgAB = -100
Tgpol = 105
Amon= 0.001
AAB = 0.001
Apol= 0.001
Vf=(0.025+(Amon*(Top-Tgmon)*(Vmon1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(AAB*(Top-TgAB)*(VAB1/(Vmon1+Vpol1+VAB1)))+
(Apol*(Top-Tgpol)*(Vpol1/(Vmon1+Vpol1+VAB1))))
//efectos difusionales para krs
krs0=getkp("krs")
B=0.81
PDI= getmw("P")/getmn("P")
krsn=(krs0*(exp(-B*((1/Vf)-(1/Vf0))))))
krs=krsn*((1/PDI)^(x/2))
//if ( (krs>0.002) && (krs<3.3) ){result1=krs}
//else {result1=0.002}

```

## Apéndice B

### Nomenclatura

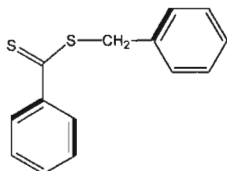
$k_d$	Constante cinética de disociación del iniciador, $s^{-1}$
$k_{dim}$	Constante cinética de dimerización, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{thi}$	Constante cinética de iniciación térmica, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_i$	Constante cinética de iniciación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_p^\circ$	Constante cinética de propgación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_p$	Constante difusional cinética de propgación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fc}$	Constante cinética de transferencia de cadena a otra especie, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fm}$	Constante cinética de transferencia a monómero, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fs}$	Constante cinética de transferencia radical al solvente, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tc}$	Constante cinética de terminación por combinación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{td}$	Constante cinética de terminación por desproporción, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tjn}$	Constante cinética difusional de terminación en número, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tjw}$	Constante cinética difusional de terminación en peso, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tp}$	Constante cinética difusional de terminación durmiente, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{act}$	Constante cinética de activación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{desact}$	Constante cinética de desactivación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{\beta}^\circ$	Constante cinética de adición al equilibrio, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{\beta}^\circ$	Constante cinética de fragmentación al equilibrio, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{\beta n}$	Constante cinética difusional de fragmentación al equilibrio en número, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{\beta w}$	Constante cinética difusional de fragmentación al equilibrio en peso, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{\beta n}$	Constante cinética difusional de adición al equilibrio en número, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{\beta w}$	Constante cinética difusional de adición al equilibrio en peso, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_b$	Constante cinética de fragmentación de polímero durmiente, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{\cdot b}$	Constante cinética de adición de polímero durmiente, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tr}^\circ$	Constante cinética de transferencia al agente RAFT, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tr}$	Constante cinética difusional de transferencia al agente RAFT, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

$k_i$	Constante cinética de terminación intermedia, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$V_{fo}$	Volumen libre inicial, L
$V_f$	Volumen libre, L
$V_i$	Volumen libre del componente i, L
$V_t$	Volumen total del sistema, L
$B_p$	Parámetro de volumen libre en la reacción de propagación, adimensional
$B_t$	Parámetro de volumen libre en la reacción de terminación, adimensional
$B_{tr}$	Parámetro de volumen libre en la reacción de transferencia de cadena al agente RAFT, adimensional
$B_\beta$	Parámetro de volumen libre en la reacción del equilibrio de adición-fragmentación, adimensional
$B_{-\beta}$	Parámetro de volumen libre en la reacción del equilibrio de adición-fragmentación, adimensional
$T$	Temperatura de reacción
$T_{gi}$	Temperatura de transición vítrea del componente i
$\alpha_i$	Coefficiente de expansión volumétrica de las especies i.

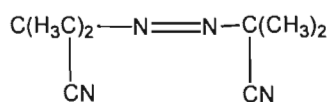
## Apéndice C

### Estructuras Químicas

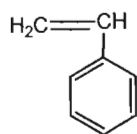
Ditiobenzoato de bencilo – Agente RAFT



2,2-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) - Iniciador



Estireno - Monómero



Poliestireno – Polímero

