

00580

UNAM
POSGRADO



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

**DESARROLLO DE UN MODELO DETALLADO Y
ANÁLISIS DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN
RADICÁLICA CONTROLADA POR TRANSFERENCIA
DE ADICIÓN - FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE
(RAFT)**

TESIS:

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :
MAESTRO EN INGENIERÍA**

**INGENIERÍA QUÍMICA
-POLÍMEROS-**

**PRESENTA
I. Q. JHONATAN PALLARES DÍAZ**

TUTOR: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

MÉXICO, D. F..

2005

0350925





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: **Dra. Martha Albores Velasco.**

Vocal: **Dra. Judith Cardoso Martínez**

Secretario: **Dr. Rafael Herrera Nájera.**

1er. Suplente: **Dr. Francisco López-Serrano Ramos**

2do. Suplente: **M. en C. Carlos Guzmán de las Casas.**

Desarrollado en:

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

Asesor



Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Sustentante



Jhonatan Pallares Díaz

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

NOMBRE: Jhonatan Pallares Díaz

FECHA: 10 Noviembre 2005

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

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

Agradecimientos Personales

A Pilar y David por todo el amor que me dan.

A mi familia y amigos por el apoyo incondicional.

A Gabriel y al Dr. Eduardo Vivaldo por ayudarme a cumplir este sueño.

Índice

	Página.
1. Introducción.	
1.1 Motivación.	9
1.2 Objetivos.	11
1.3 Estructura.	12
2. Marco teórico.	
2.1 Antecedentes	14
2.2 Polimerización Controlada	17
2.2.1 Requerimientos básicos para llevar a cabo la polimerización controlada / “viviente”.	17
2.2.2 Clasificación de los procesos CRP.	20
2.3 Cinética de la polimerización controlada.	24
2.4 Proceso RAFT.	25
2.5 Modelo cinético de la reacción Irreversible propuesto por Wang y Zhu.	27
2.6 Terminación intermedia a través de radicales como mecanismo para el retraso en la polimerización RAFT.	29
2.7 Implementación del mecanismo de reacción RAFT en el paquete PREDICI.	31
3. Desarrollo del modelo matemático.	
3.1 Mecanismo de reacción.	32
3.2 Ecuaciones de balance.	35
3.3 Ecuaciones de momentos.	40
4. Resultados y Discusión.	
4.1 Aspectos generales sobre la realización del simulador.	49
4.2 Comparaciones entre distintos modelos cinéticos.	50
4.2.1 Mecanismo irreversible.	51

4.2.2 Resultados obtenidos con PREDICI.	57
4.2.3 Modelo simplificado.	63
4.2.3.1 Equilibrio en la adición.	64
4.2.3.2 Estado estacionario por el aducto.	65
4.2.4 Modelo completo.	70
5. Conclusiones y Recomendaciones.	
5.1 Conclusiones sobre los objetivos propuestos en la tesis.	80
5.2 Recomendaciones.	82
6. Bibliografía.	84.
7. Apéndice.	89.

Glosario.

ATC	agente de transferencia de cadena.
ATRP	polimerización de transferencia de átomo catalizada por metales.
CRP	polimerización radicalica controlada.
DP	grado de polimerización.
NMP	polimerización mediada por nitroxidos.
PDI	índice de polidispersidad.
RAFT	polimerización reversible por adición – fragmentación de transferencia de cadena.
RMN	resonancia magnética nuclear.
SFRP	polimerización estable por radicales libres.

Simbología.

I	iniciador.
I*	radical primario.
M	monómero.
M*	radical monomérico.
D	dímero.
D*	radical del dímero.
S	disolvente.
S*	radical del disolvente.
AB	agente de transferencia.
AB*	radical del agente de transferencia.
B*	radical proveniente del agente de transferencia.
R_n^*	cadena crecientes.
R_n^*AB	aducto de un brazo.
$R_nA^*R_m$	aducto de dos brazos.
R_nA	cadena durmiente.
P_n	cadena muerta.
$R_nR_mAR_q$	cadena muerta de tres brazos.
Y_s	momento s del polímero radical creciente.

E_s	momento s del aducto de un brazo.
F_{rs}	momento rs del aducto de dos brazos.
Z_s	momento s de la cadena durmiente.
W_s	momento s de la cadena muerta.
G_{rst}	momento r s t del aducto de tres brazos.
k_d	constante cinética de descomposición del iniciador.
f	eficiencia del iniciador.
r	subíndice r que representa el número de unidades monoméricas que han sido incorporadas a la cadena.
s	subíndice s que representa el número de unidades monoméricas que han sido incorporadas a la cadena.
t	subíndice t que representa el número de unidades monoméricas que han sido incorporadas a la cadena.
k_p	constante cinética de propagación.
k_a	constante cinética de adición.
k_f	constante cinética de fragmentación.
k_{tc}	constante cinética de terminación por combinación.
k_{td}	constante cinética de terminación por desproporción.
k_{tir}	constante cinética de terminación cruzada.
k_d	constante cinética de descomposición del iniciador.
k_i	constante cinética de formación del radical primario.
k_{dim}	constante cinética de dimerización del monómero.
k_{thi}	constante cinética de formación de los radicales D^* y M^* .
k_{trm}	constante cinética de transferencia al monómero.
k_{ap}	constante cinética de adición a la cadena creciente.
k_{fp}	constante cinética de fragmentación con la cadena creciente.
k_{tdi}	constante cinética de terminación con el dímero.
k_{tm}	constante cinética de terminación con el monómero.
k_{ts}	constante cinética de terminación con el disolvente.
k_{TAB}	constante cinética de terminación con el radical del controlador.
k_{tB}	constante cinética de terminación con el radical fragmentado.
k_{tD}	constante cinética de reiniciación con el dímero.

k_{im}	constante cinética de reiniciación con el monómero.
K_{is}	constante cinética de reiniciación con el disolvente.
k_{iAB}	constante cinética de reiniciación con el radical del controlador.
k_{iB}	constante cinética de reiniciación con el radical fragmentado.
$P_{N,prop}$	promedio en número para la cadena creciente.
$P_{W,prop}$	promedio de tamaño de cadena para la cadena creciente.
$P_{N,add}$	promedio en número para el aducto.
$P_{W,add}$	promedio de tamaño de cadena para el aducto.
$P_{N,dor}$	promedio en número para la cadena durmiente.
$P_{W,dor}$	promedio de tamaño de cadena para la cadena durmiente.
$P_{N,dor}$	promedio en número para la cadena durmiente.
$P_{W,dor}$	promedio de tamaño de cadena para la cadena durmiente.

1. Introducción.

1.1 Motivación.

La reciente carrera tecnológica en áreas como las telecomunicaciones, la medicina, la biotecnología, la nanotecnología, por mencionar algunas, ha originado la necesidad de desarrollar nuevos materiales que cumplan con mayores requerimientos de desempeño y calidad, buscando que la relación costo / beneficio se vea impactada de manera favorable. Los materiales poliméricos con estructuras específicas y bien definidas han sido de los más utilizados para satisfacer esta creciente demanda.

El método comercial de producción de estos materiales es la polimerización iónica, la cual presenta algunas desventajas frente a la polimerización por radicales libres, como lo son mayor costo que representa, la mayor sensibilidad a impurezas y disolventes, además de que la polimerización por radicales libres tiene mayor versatilidad en cuanto a los monómeros que pueden ser utilizados, etc. Es por este motivo, que se han enfocado esfuerzos de diversos grupos de trabajo para desarrollar sistemas de polimerización controlada por radicales libres (CRP por sus siglas en inglés), con especies controladoras eficaces, y el desarrollo de otras herramientas de diseño, como simuladores de proceso que permitan validar y proponer nuevos esquemas cinéticos de reacción.

Los procesos de polimerización radicalica controlada mas utilizados son en primera instancia, la polimerización por radicales libres estables (SFRP), donde la polimerización radicalica mediada con nitróxidos (NMP ó NMRP) es el mejor ejemplo, la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), catalizada con metales, y los procesos de transferencia degenerativos, en donde encontramos como el más importante a la polimerización radicalica por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT). Estos procesos de polimerización son alternativas atractivas para generar arquitecturas moleculares complejas, como lo son las estructuras de estrella, peine y copolímeros en bloque, con distribuciones estrechas de tamaños de cadena.

Muchos grupos de investigación han intentado obtener mayor información sobre el mecanismo de reacción y la cinética del proceso RAFT, mediante la interpretación de la rapidez de polimerización y de la evolución pesos moleculares. El debate científico se ha enfocado en los radicales intermediarios que se forman en la fase previa al equilibrio y en el equilibrio en sí mismo. Parte del debate se enfoca en si los radicales tienen o no, una vida relativamente larga, del orden de segundos en algunos casos. Por lo tanto, el modelado ayuda en esa discusión, porque permite entender las interacciones individuales de las especies y sus consecuencias.

Durante el reciente debate, surgieron dudas por parte del grupo encabezado por Davis¹, con respecto a la implementación del mecanismo RAFT, usando PREDICI. Wang y Zhu, por su parte, presentaron un modelo basado en el método de momentos, donde se presentan discrepancias con respecto al modelo anterior. Este trabajo de tesis de maestría tiene como objetivo principal analizar, desde el punto de vista del modelado cinético, las analogías y discrepancias que pudieran existir entre estos modelos, así como la obtención de un modelo que reúna las características más relevantes de los modelos publicados en literatura. De lo anterior, se desprenden los siguientes objetivos de tesis.

1.2 Objetivos.

- 1) Proponer un mecanismo de reacción general para el proceso RAFT, a partir de los mecanismos propuestos en la literatura.

- 2) Obtener un programa de simulación en lenguaje FORTRAN en el cual se engloben los mecanismos de reacción propuestos por Zhang y Ray (2001), Monteiro y Fukuda (2003) y Wulkow et al. (2003), mediante la implementación del mecanismo propuesto en (1).

- 3) Realizar una comparación de los mecanismos estudiados en (2), con un mecanismo más sencillo que no considera la formación de una especie aducto intermediaria en las reacciones de adición – fragmentación, usando un programa de simulación generado en esta tesis (simulador propio).

- 4) Realizar simulaciones con el programa PREDICI, para validar y comparar los resultados obtenidos y los publicados en literatura.

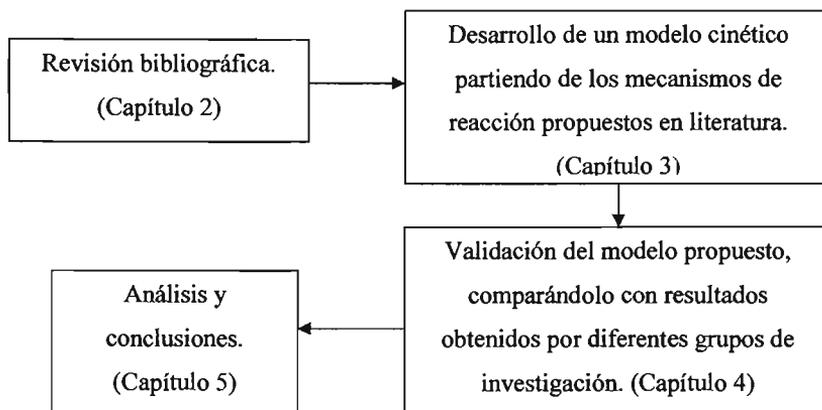
1.3 Estructura.

El presente trabajo de tesis de maestría se desprende de un trabajo de investigación mucho más ambicioso que comprende la síntesis y caracterización de copolímeros aleatorios, reticulados y en bloque, mediante polimerización radicalica controlada en emulsión y dispersión, usando RAFT y NMRP.

Es por tal motivo que surge la necesidad de realizar estudios que permitan asimilar los conocimientos básicos para sentar las bases de estos procesos de polimerización. Uno de esos estudios es este trabajo.

Como primera etapa, se necesita entender los procesos de polimerización radicalica controlada en sistemas homogéneos, para un solo controlador, y crear herramientas para estos sistemas, como lo son los simuladores.

La estructura de este trabajo se puede resumir de la siguiente manera:



Capítulo 1.

La revisión bibliográfica sienta las bases sobre los procesos de polimerización controlada, pero más específicamente sobre el proceso de polimerización de adición fragmentación vía agente de transferencia RAFT. Se hace hincapié en aspectos importantes como son la reversibilidad en las reacciones de los agentes de transferencia y el efecto de las especies intermedias sobre estas reacciones.

El desarrollo del modelo cinético se presenta en el capítulo tres, planteando las ecuaciones de balance de reacción y las ecuaciones de momentos que generan el sistema de ecuaciones diferenciales por resolver.

En el capítulo 4 se realizan comparaciones con resultados de simulaciones reportados en la literatura y se valida el simulador propio realizando simulaciones con un simulador comercial.

Finalmente, en el capítulo 5 se establecen las conclusiones generales y se dan recomendaciones para el trabajo futuro en esta área.

Marco teórico.

2.1 Antecedentes

El primer proceso de polimerización radicalica controlada (CRP por sus siglas en inglés) fue propuesto por Otsu y Yoshida³ usando una molécula de INIFERTER (molécula que cumple simultáneamente las funciones de iniciador, agente de transferencia y terminador) y el concepto de desactivación reversible de radicales poliméricos como una forma de reducir la rapidez de terminación bimolecular.

Aunque la química de los procesos CRP ha sido estudiada extensamente (ver por ejemplo, Matyjaszewski⁴, y Matyjaszewski y Davis⁵), el modelado matemático de este tipo de procesos se ha rezagado, en lo que a esfuerzos de investigación se refiere. No obstante, ya existen publicaciones importantes en esta línea de investigación, las cuales se resumen en la Tabla 1.

Tabla 2.1 Modelado y Cinética de CRP.

Mecanismo	Método de solución y comentarios	Autores
NMP	Solución numérica de todas las ecuaciones de balance	Jhonson et al., 1990
CRP	Momentos	Yan et al ⁶ ., 1996
NMP	Predici	Greszta and Matyjaszewski ⁷ , 1996
ATRP (copolimerización)	Solución analítica de la cinética	Heuts et al ⁸ ., 1998
ATRP	Predici, considerando efectos difusionales en terminación con ecuación empírica	Shipp and Matyjaszewski ⁹ , 1999
CRP	Momentos, iniciación térmica, sin terminación bimolecular	Shi et al ¹⁰ ., 1999
ATRP	Momentos	Zhu ¹¹ , 1999(a)

NMP	Momentos	Zhu ¹² , 1999(b)
NMP, ATRP	Solución analítica para la polidispersidad.	Zhu et al ^{11y 12} ., 1999
NMP, ATRP	Momentos, ecuación empírica para efectos difusionales en terminación bimolecular	Butté et al ¹³ ., 1999
CRP	Momentos	Chang et al ¹⁴ ., 1999
ATRP	Predici, cinética compleja (órdenes de reacción fraccionarios) y polimerización en fase dispersa	Shipp and Matyjaszewski ¹⁵ , 2000
NMP, ATRP	Modelos simples, iniciación térmica, SSH	Fukuda et al ¹⁶ ., 2000
NMP	Monte Carlo para cinética y MWD	He et al ¹⁷ ., 2000
NMP	Minimización del tiempo de reacción, manteniendo PDI constante, con técnicas de control óptimo	Faliks et al ¹⁸ ., 2000
Iniferter	Teoría de percolación para formación de redes en copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos	Ward and Peppas ¹⁹ , 2000
Iniferter	Momentos	Krajnc et al ²⁰ ., 2001
CRP	Técnica de discretización para MWD en CRP en emulsión	Butté et al ²¹ ., 2002
ATRP	Momentos, incluyendo efectos difusionales con teoría de volumen libre	Delgadillo-Velázquez et al ²² ., 2002
Iniferter	Momentos, incluyendo efectos difusionales con teoría de volumen libre	Vivaldo-Lima and Mendoza-Fuentes ²³ , 2002
NMP	Momentos, mecanismo de reacción detallado	Bonilla et al ²⁴ ., 2002
ATRP	Predici	Lutz et al., 2002

NMP, ATRP	Momentos	Zhang et al., 2002
-----------	----------	--------------------

Debido al interés específico que se tiene por los procesos de polimerización de adición transferencia RAFT la tabla 2.2 presenta únicamente la información relativa al tema.

Tabla 2.2 Modelado y Cinética del proceso de polimerización RAFT.

Método de solución y comentarios	Autores
Monte Carlo para cinética y MWD	Li et al. ²³ , 2000
Momentos, reactores batch, semi-batch y continuos	Zhang and Ray ²⁴ , 2001
Predici	Barner-Kowollik et al. ²⁵ , 2001
Momentos, mecanismo que no muestra reversibilidad del aducto en las reacciones de adición y fragmentación	Wang and Zhu ²⁶ , 2003(a)
Momentos, efectos difusionales, mecanismo sin reversibilidad del aducto en adición-fragmentación	Wang and Zhu ²⁷ , 2003(b)
Monte Carlo, etapa inicial de polimerización en emulsión sembrada	Luo et al. ²⁸ , 2003
Monte Carlo, agentes de cadena reversibles.	Prescott, S. W. ²⁹ , 2003
Momentos, mecanismo que toma en cuenta la reversibilidad de las especies aducto.	Wang and Zhu ³¹ , 2003
Énfasis en la magnitud del coeficiente de fragmentación, PREDICI.	Barner-Kowollik et al. ³² , 2003
PREDICI	Wulkow et al. ³³ , 2004

2.2 Polimerización Controlada.

Existen muchos desarrollos enfocados a controlar la polimerización por radicales libres eliminando las contribuciones debidas a la reacción de terminación bimolecular y asegurándose de tener una iniciación cuantitativa. Todos estos desarrollos proponen un equilibrio dinámico entre los radicales libres crecientes y diversos tipos de especies durmientes. Esta polimerización es conocida como polimerización radicalica controlada (CRP, por sus siglas en inglés), o polimerización controlada / “viviente”, que a diferencia de la polimerización viviente, cuenta con una inevitable reacción de terminación, la cual es incompatible con el concepto de polimerización viviente. Por lo tanto, es posible que se lleguen a realizar polimerizaciones en las cuales no exista terminación o donde las constantes cinéticas de terminación sean mínimas, en comparación con las constantes cinéticas de las polimerizaciones por radicales libres convencionales.

El proceso de intercambio entre una especie durmiente y el radical libre es el “corazón” de los procesos CRP, y puede producirse de distintas maneras, dependiendo de los controladores y de las estructuras de las especies durmientes; la presencia de un catalizador, la química particular del sistema, y el mecanismo de intercambio. Hoy en día, tres mecanismos parecen ser los más eficientes y pueden ser aplicados exitosamente a un gran número de monómeros: a) polimerización por radicales libres estables (SFRP), mejor representada por la polimerización mediada por nitroxidos (NMP), b) polimerización de transferencia de átomo, catalizada con metales (ATRP) y polimerización por transferencia reversible por adición – fragmentación (RAFT).

2.1.1 Requerimientos básicos para llevar a cabo la polimerización controlada / “viviente”.

Tal vez la diferencia más importante entre la polimerización radicalica convencional y la polimerización controlada / “viviente” es el tiempo de vida media de las cadenas. En sistemas convencionales una cadena nace, crece y muere en aproximadamente un segundo; durante este tiempo, no es posible realizar ninguna manipulación sintética, como alargar las

cadenas, terminaciones con funcionalización de los extremos, variar la alimentación del monómero, etc. Por otra parte, bajo condiciones controladas, las cadenas crecen durante varias horas, permitiendo una ingeniería macromolecular de alta precisión.

Para lograr una larga vida de las cadenas se requieren concentraciones bajas de macrorradicales y una alta concentración de cadenas durmientes. Esto se puede lograr por un equilibrio entre los radicales libres activos y las cadenas durmientes, que favorezca la formación de polímero durmiente e intercambio rápido. En muchos sistemas controlados, la concentración de los radicales libres es similar a los sistemas convencionales, por lo que la mayoría de las constantes cinéticas son semejantes, y la concentración absoluta de cadenas muertas es prácticamente igual. Sin embargo, la porción de cadenas muertas en los sistemas controlados es mucho más baja (usualmente de 10%). Finalmente, debido a que la mayoría de las cadenas activas permanecen a bajas concentraciones, es posible iniciar todas las cadenas a aproximadamente el mismo tiempo y obtener un crecimiento en varias direcciones, formando estrellas bien definidas, estructuras de cepillo, así como polímeros con extremos funcionalizados y copolímeros en bloque.

Por lo tanto, hay tres requerimientos generales que se deben cumplir para un sistema CRP: i) un intercambio rápido entre las especies durmientes y las especies radicales, ii) una proporción pequeña de cadenas involucradas en las reacciones de terminación y iii) una iniciación rápida.

- i) Intercambio. Es tal vez el requerimiento más instructivo para analizar la dinámica activación / desactivación, dado que todos los procesos controlados utilizan este concepto, de una u otra forma. Aquí uno de los parámetros más importantes es el número de moléculas de monómero agregadas a la cadena creciente durante la activación. Si este número es muy bajo, se obtienen polímeros con una baja polidispersidad y un buen control de los pesos moleculares. Por el contrario, si este número es muy alto, sobrepasando el grado de polimerización deseado, se obtiene un control pobre y la polimerización puede ser parecida a la convencional.

- ii) Terminación. La terminación ocurre tanto en los sistemas comunes como en los sistemas controlados. En el primer caso, la concentración de las cadenas muertas depende solamente de las constantes cinéticas de la polimerización; sin embargo, la relación entre las cadenas muertas y la suma de las cadenas activas y durmientes, puede ser dramáticamente diferente entre ambos sistemas. En la polimerización normal, casi todas las cadenas terminan (con excepción de una pequeña fracción). En los sistemas controlados, la proporción de las cadenas muertas puede ser del 10%. Es importante conocer la cantidad de estas cadenas, ya que éstas no pueden ser funcionalizadas o extendidas para formar copolímeros en bloque. Las constantes cinéticas de terminación son muy grandes ($k_t > 10^7$ l/mol s).

- iii) Iniciación. Algunas características de la polimerización controlada incluyen la evolución lineal de los pesos moleculares con la conversión, y la formación de polímero con baja polidispersidad y un alto grado de funcionalidad en los extremos, así como una eficiente formación de copolímeros en bloque. Todas estas circunstancias requieren de una iniciación rápida. En los sistemas controlados, esto se traduce en un número constante de cadenas crecientes. En la mayoría de los sistemas controlados, las polidispersidades más altas para sistemas con una iniciación lenta, están definidas por la relación M_w / M_n son menores de 1.35. Sin embargo, en los sistemas CRP, una iniciación lenta también está acompañada con una concentración baja de radicales persistentes formados espontáneamente y, por lo tanto, hay un intercambio lento. Como consecuencia, se pueden obtener polidispersidades altas.

Los sistemas basados en transferencia degenerativa, incluyendo los procesos RAFT, pertenecen a un caso especial donde la iniciación es muy lenta y de hecho, nunca se completa. Sin embargo, la gran mayoría de las cadenas se forman con anterioridad, a causa de la eficiencia del agente de transferencia, el cual está

presente en exceso, en comparación con el iniciador. Por lo tanto, una pequeña cantidad de cadenas continuamente generadas no contribuyen significativamente al número total de cadenas y se obtiene un buen control sobre los pesos moleculares y las polidispersidades.

2.1.2 Clasificación de los procesos CRP.

Operacionalmente, todas las polimerizaciones controladas emplean el principio de equilibrio dinámico entre las especies durmientes y las activas. La dinámica de este equilibrio define las constantes cinéticas observadas y además afecta los pesos moleculares de los polímeros y su distribución. Es posible agrupar a las polimerizaciones controladas en muchas categorías, dependiendo de la química de intercambio y de la estructura de la especie durmiente, aunque resulta más sencillo dividir los procesos CRP basándose en la estructura de la especie durmiente, dado que permite establecer una mejor relación entre los pesos moleculares y las polidispersidades de los polímeros obtenidos con la concentración de los agentes involucrados. De esta manera, los procesos se clasifican en 4 casos.

En todos los casos, las especies durmientes son activadas reversiblemente con la constante de activación k_a , para formar la especie radical P_n^* , la cual reacciona con el monómero M , con la constante de propagación, k_p . Los radicales poliméricos pueden desactivarse con la constante de desactivación, k_d , o pueden terminar con otros radicales en crecimiento con la constante de terminación, k_t . Dado que en todos los procesos la concentración de radicales se mantiene baja, la reacción de terminación, puede ignorarse en algunas ocasiones, dado que no afecta significativamente las propiedades del polímero. Sin embargo, en los casos 1-3, descritos a continuación, cada proceso de terminación libera radicales atrapantes irreversiblemente (X^* , $X - Y^*$ y Z respectivamente), por lo que la terminación ejerce un gran efecto sobre la cinética de polimerización.

Caso 1. *Polimerización radicalica estable*. El mejor ejemplo de este caso es la polimerización mediada por nitroxidos.

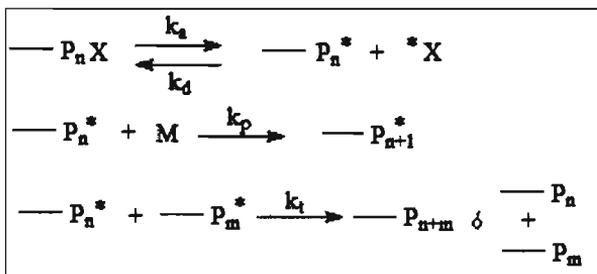


Figura 2.1. Caso 1. Polimerización radicalica estable.

Caso 2. *Polimerización de transferencia de átomo catalizada por metales.* Un caso especial del 1, dado que está basado en un proceso catalítico, donde el enlace covalente de la especie durmiente es atacado reversiblemente vía oxido-reducción. Dado que el paso clave de la polimerización controlada es la transferencia de un átomo (ó de un grupo) entre las cadenas crecientes y el catalizador, este proceso recibe el nombre de polimerización de transferencia de átomo catalizada por metales (ATRP) y es catalizado por Ru, Cu, Fe y otros derivados de metales de transición (Y).

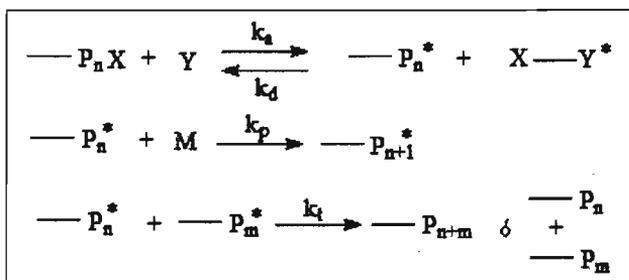


Figura 2.2. Caso 2. Polimerización de transferencia de átomo catalizada por metales.

Caso 3. *Formación de radicales persistentes.* Este caso no ha sido tan exitoso como los dos casos anteriores. Este proceso involucra la formación reversible de radicales persistentes por reacción de radicales crecientes con especies que tiene un número igual de electrones. Los radicales persistentes no reaccionan con monómeros. En este caso, las especies controladoras pueden ser alquenos no polimerizables o, en su defecto, compuestos metálicos. Se sabe que algunas polimerizaciones de transferencia de adición -

fragmentación reversible se comportan de manera similar, especialmente cuando disminuye fuertemente la rapidez de polimerización.

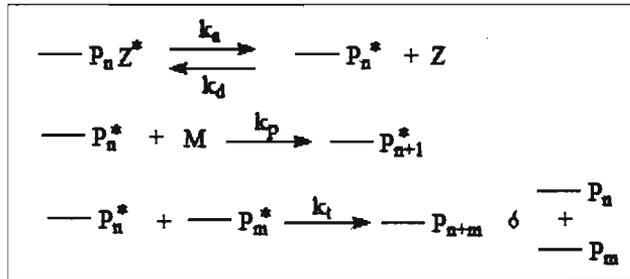


Figura 2.3. Caso 3. Formación de radicales persistentes.

Caso 4. *Proceso de transferencia degenerativa.* El caso 4 se basa en un proceso de intercambio entre los radicales crecientes, presentes en bajas concentraciones, y las especies durmientes, presentes en mayor concentración (al menos tres o cuatro órdenes más de magnitud).

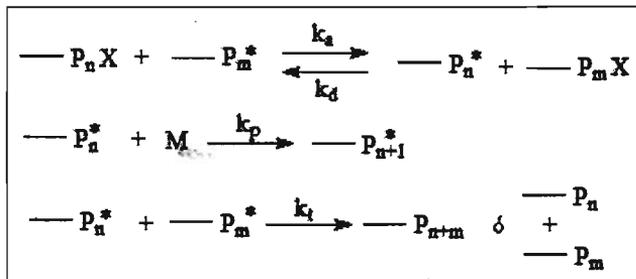


Figura 2.4. Caso 4. Proceso de transferencia degenerativa.

En los primeros tres casos, el equilibrio se inclina hacia la especie durmiente no propagante y las constantes cinéticas dependen de la concentración de las especies de radicales persistentes, tales como X . La única diferencia entre los primeros dos casos es la activación bimolecular y la particularidad de tratarse de una reacción catalizada en el segundo sistema. La especie X - Y^* hace las veces de un radical persistente. El caso 3 es prácticamente igual al caso 1; la única diferencia es que en caso 3, la especie durmiente

tiene un número inusual de electrones y la especie atrapante no es un radical. El caso 4 es muy diferente de los primeros tres; no hay una especie persistente propiamente dicha y los grados de polimerización y la polidispersidad se acercan a los sistemas convencionales por radicales libre, con una diferencia: se utiliza la mitad del iniciador radical.

Tabla 2.3 Expresiones cinéticas típicas y dependencia del grado de polimerización y polidispersidad en la conversión para los sistemas de polimerización radicalica controlada.

Caso	Ley Cinética	DP _n	Polidispersidad
1	$R_p = \frac{k_p K_{eq} [I]_o}{[X^*]}$	$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_o}$	$M_w / M_n = 1 + \frac{(2/p-1)(k_p[I]_o)}{(kd[X^*])}$
2	$R_p = \frac{k_p K_{eq} [I]_o [Y]}{[XY^*]}$	$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_o}$	$M_w / M_n = 1 + \frac{(2/p-1)(k_p[I]_o)}{(kd[XY^*])}$
3	$R_p = \frac{k_p K_{eq} [I]_o}{[Z]}$	$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_o}$	$M_w / M_n = 1 + \frac{(2/p-1)(k_p[I]_o)}{(kd[Z^*])}$
4	$R_p = \frac{k_p f k_d ([I]_o)^{1/2}}{(kt)^{1/2}}$	$DP_n = \frac{\Delta[M]}{([TA]_o + \Delta[I])}$	$M_w / M_n = 1 + (2/p-1)(k_p / kd)$

Como se muestra en la tabla 2.3 para los casos 1 a 3, el grado de polimerización (DP) o promedio en número de tamaño de cadena, aumenta linealmente con la conversión y depende inversamente de la concentración del iniciador. El DP puede ser mayor de lo previsto, si los radicales primarios terminan antes de propagarse, lo que resulta en una menor eficiencia en el iniciador. En la transferencia degenerativa el número de cadenas es la suma del agente de transferencia y el iniciador consumidos.

El índice de polidispersidad, M_w / M_n , disminuye con la conversión y longitud de cadena, por lo que depende en forma inversa de la concentración del iniciador utilizado. La

polidispersidad también depende de la relación entre las constantes cinéticas de propagación y desactivación, ésto por ser un producto directo entre la constante de desactivación y la concentración de la especie atrapante. Sin embargo, en el caso 4, el intercambio (desactivación) procede a través de una reacción con el agente de transferencia, la cual define la longitud de cadena. Por lo tanto, en este sistema en particular, la influencia del iniciador sobre la polidispersidad es mucho menor, en comparación con el agente de transferencia de cadena.

2.3 Cinética de la polimerización controlada.

Como se describió en la sección anterior, todos los tipos de polimerización controlada se distinguen de la polimerización convencional por involucrar un proceso de activación (ó desactivación) reversible. Figura 2.5.

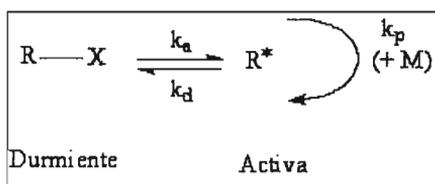


Figura 2.5. Activación reversible. (Esquema general)

El polímero desactivado (“tapado” en un extremo) R—X, denominado “cadena durmiente”, es activado (“destapado”) para dar R*, por vía térmica, fotoquímica o por un estímulo químico. En presencia de un monómero M, R* se propagará nuevamente hasta que sea desactivada, para dar R—X. Aunque no esté explícitamente indicado en el ejemplo, la longitud de cadena de R—X generalmente se vuelve mas larga después de cada ciclo de activación – desactivación. Si la activación reversible ocurre lo suficientemente frecuente en un periodo de tiempo de polimerización, todas las cadenas dormidas tendrán una oportunidad casi igual de crecer, y en consecuencia, se obtendrían polímeros con bajas polidispersidades. Por lo anterior, el principal problema de la cinética de los procesos controlados está asociado con el mecanismo y frecuencia del proceso de activación.

La constante cinética de activación, k_a , es de primer orden y la constante de desactivación, k_d , está definida como una constante de pseudo primer orden, con unidades s^{-1} . En estas definiciones, todas las cadenas durmientes son activadas cada k_a^{-1} s y desactivadas nuevamente después de un “tiempo de vida de transición” de k_d^{-1} s, en promedio. Tomando ejemplos típicos de polimerizaciones controladas exitosas, $k_a^{-1} = 10$ a 103 s y $k_d^{-1} = 0.1$ a 10 ms. Dado que la estabilidad de la polimerización requiere que se mantenga el siguiente cuasi - equilibrio

$$k_a[R - X] = k_d[R^*], \quad (2.1)$$

la concentración en equilibrio de cadenas radicales es alrededor de 10^{-5} veces la concentración de cadenas durmientes. Específicamente, la mayoría de las cadenas potencialmente activas, que llamaremos “cadenas vivientes”, están en estado durmiente.

2.4 Proceso RAFT.

La limitación de los sistemas controlados por nitroxidos es que los monómeros están casi restringidos al estireno y sus derivados, mientras que para otros monómeros, el control de la polimerización es limitado. El mecanismo de transferencia de átomo utiliza monómeros o iniciadores con funcionalidades ácidas que dejan productos poliméricos con residuos de iones metálicos. Recientemente, Rizzardo y colaboradores¹⁴ reportaron que la polimerización por transferencia reversible por adición fragmentación presenta eficiencia y flexibilidad excepcionales, tanto en el aspecto viviente como en la flexibilidad de lograr la polimerización con diversos monómeros.

La realización de esta polimerización se da gracias a una reacción de equilibrio donde el doble enlace del agente de transferencia es atacado por un radical libre para formar un aducto intermedio que tiene una estructura simétrica y a su vez inestable. El mecanismo de esta reacción se muestra en la figura 2.6.

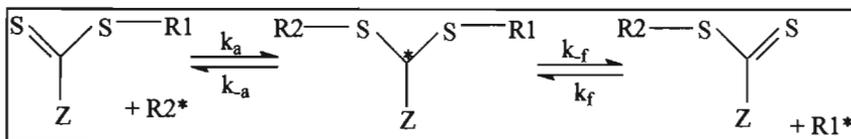


Figura 2.6. Mecanismo de la polimerización por transferencia reversible por adición - fragmentación. (RAFT)

Los ditióésteres actúan como agentes de transferencia degenerativa eficientes en los procesos RAFT. La estructura general de los ditióésteres se muestra en la figura 2.7.

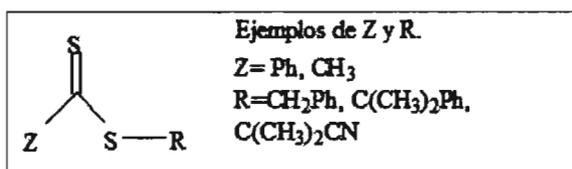


Figura 2.7. Estructura general de los Ditióésteres

En principio, la química de la adición - fragmentación puede describirse como un proceso reversible de transferencia de grupo, como se aprecia en la figura 2.8.

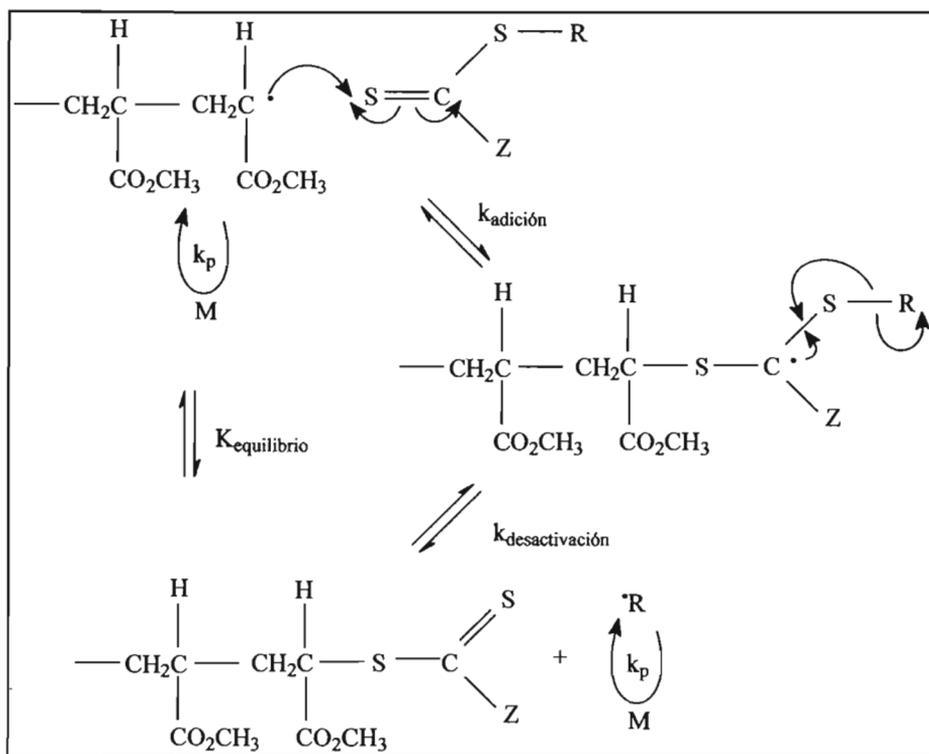


Figura 2.8. Ejemplo del proceso de adición fragmentación. (RAFT)

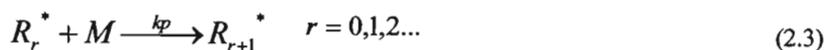
2.5 Modelo cinético de la reacción Irreversible propuesto por Wang y Zhu².

El modelo se basa en el siguiente esquema de polimerización:

Iniciación.



Propagación.



Adición – fragmentación.



Terminación por desproporción.



Terminación por combinación.



Donde la ecuación 2.2 es la generación de radicales, con k_d como la constante cinética de descomposición del iniciador y con f como la eficiencia del iniciador. El proceso RAFT normalmente utiliza compuestos azo o peróxidos como iniciadores de radicales libres. El factor 2 toma en cuenta que una molécula de iniciador da como resultado dos radicales libres. El subíndice r en la ecuación 2.3 representa el número de unidades monoméricas que han sido incorporadas a la cadena. Se asigna una constante cinética de propagación, k_p , sin importar la longitud de la cadena. Las cadenas cortas, particularmente los radicales iniciales ($r = 0$), pueden tener diferentes velocidades de reacción. Esta simplificación puede eliminarse introduciendo constantes cinéticas de reacción para estas especies radicales, sin embargo, esto complica significativamente el modelo. En un sistema RAFT, hay muchos tipos de radicales primarios generados a partir del iniciador y de las moléculas del agente de transferencia de cadena. La ecuación 2.4 es la reacción de adición fragmentación. T representa a la unidad del agente de transferencia de cadena; k_a y k_f son las constantes cinéticas de adición y fragmentación respectivamente. Las ecuaciones 2.5 y 2.6 son la terminación bimolecular a través de radicales por desproporción y combinación respectivamente.

También se toma en consideración la terminación intermedia propuesta por Monteiro y Fukuda^{39 40}. La ecuación 2.7 representa la terminación cruzada con k_{tr} como constante cinética de reacción.

Terminación cruzada



2.6 Terminación intermedia a través de radicales como mecanismo para el retraso en la polimerización RAFT.

El mecanismo RAFT mostrado en la figura 2.10 se basa principalmente en la transferencia de cadena de la especie activa R_n^* al agente de transferencia RAFT, seguido de la liberación de un grupo B^* , el cual reinicia la polimerización. Una vez que el agente RAFT ha sido consumido, se alcanza un equilibrio entre las especies durmientes y las activas.

Estudios realizados por Rizzardo y colaboradores³⁸ han proporcionado suficiente evidencia de para respaldar el mecanismo de la Figura 2.10 mediante RMN y espectroscopia UV/Vis, mientras que estudios de ESR mostraron la presencia de un radical intermedio (2.10-d). De acuerdo con este mecanismo, la rapidez de reacción no debería ser afectada por el agente de transferencia RAFT. Las posibles explicaciones pueden ser (I) una fragmentación lenta de las especies (2.10-b) y (2.10-d), (II) una reiniciación lenta del radical expulsado (2.10-c) y (III) una preferencia del radical (2.10-c) a unirse al agente de transferencia, mas que al monómero. Finalmente, se propone un mecanismo alternativo para explicar el retraso, llamado terminación intermedia de los radicales (2.10-b) y (2.10-d) como se muestra en la figura 2.11.

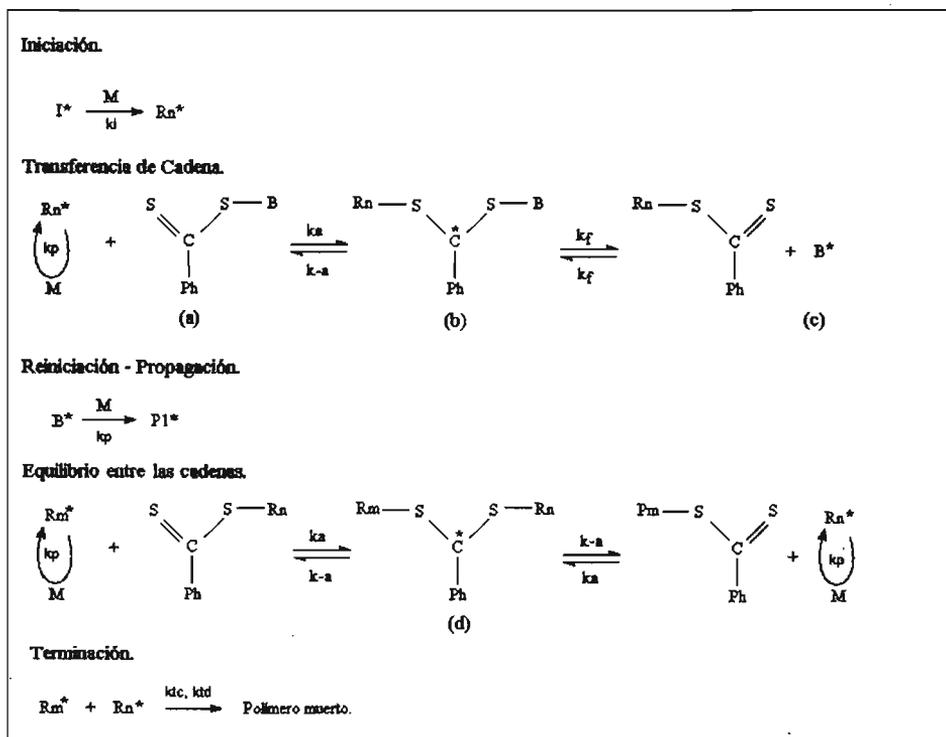


Figura 2.10. Mecanismo del proceso RAFT sin terminación primaria.

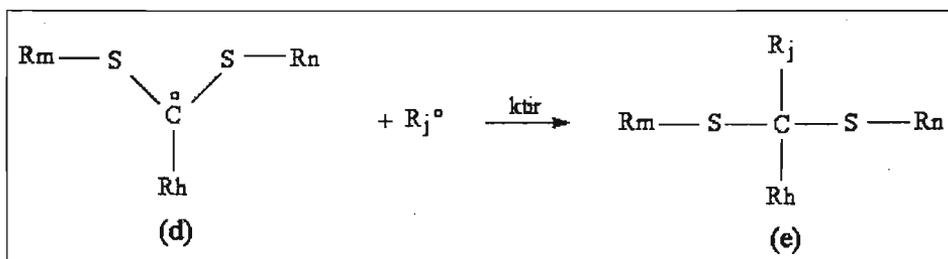


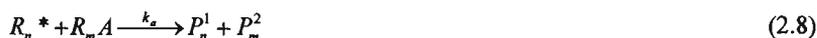
Figura 2.11. Terminación intermedia.

2.7 Implementación del modelo cinético de reacción RAFT en el paquete PREDICI.

El mecanismo de reacción utilizado por Wulkow y colaboradores³³ es básicamente el mismo presentado en la figura 2.10. Dado que Predici no resuelve el método de momentos para especies con dos ó más cadenas crecientes, como los aductos de dos y tres brazos, los autores propusieron el siguiente esquema de reacción.

Las reacciones comunes como lo son las de iniciación, propagación o terminación se programan en PREDICI de manera similar. Para las otras especies se realiza de la siguiente manera.

Adición



Una cadena creciente R_n^* de longitud n reacciona con una cadena dormida $R_m A$ para formar una aducto de dos brazo, solo que para efectos práctico, se programan dos especies P_n^1 y P_m^2 donde, ambas de longitud de cadena diferente n y m. Figura (2.10-d)

Fragmentación



El aducto de dos brazos (figura 2.10-b) tiene dos opciones de fragmentarse. Puede formar una cadena durmiente de longitud n y una cadena creciente de longitud m o una cadena durmiente de longitud m y una cadena creciente de longitud n. Estas posibilidades están expresadas en las ecuaciones 2.9-2.12, con una constante cinética $k/2$ que simboliza que solo se trata de una parte de la reacción.

Terminación cruzada. (Formación de aducto de tres brazos)



Al igual que el caso anterior, una especie aducto de dos brazos (figura 2:10.d), puede reaccionar con otra cadena creciente R_n^* para dar una especie aducto de tres brazos. Con una constante cinética de $k_{tr}/2$.

Rompimiento del aducto de tres brazos.



El mecanismo de reacción anterior implementado en PREDICI se muestra en la Figura 2.12

Name
■ Iniciación
☉ $I \rightarrow R^*, k_d$
☉ $R^* + M \rightarrow P[1], k_i$
■ Propagación
☉ $P[s] + M \rightarrow P[s+1], k_p$
■ Adición primaria
☉ $P[s] + AR \rightarrow PAR[s], k_a$
■ Fragmentación primaria
☉ $PAR[s] \rightarrow PA[s] + R^*, k_f$
■ Adición
☉ $P[s] + PA(r) \rightarrow D(s) + DA(r), k_a$
■ Fragmentación
☉ $D(s) \rightarrow P[s], k_f$
☉ $D(s) \rightarrow PA[s], k_f$
☉ $DA(s) \rightarrow P[s], k_f$
☉ $DA(s) \rightarrow PA[s], k_f$
■ Aducto de tres brazos
☉ $D(s) + P(r) \rightarrow T1(s) + T3(r), k_t$
☉ $DA(s) + P(r) \rightarrow T2(s) + T3(r), k_t$
☉ $D(s) \rightarrow T1(s), k_t$
☉ $DA(s) \rightarrow T2(s), k_t$
■ Terminación
☉ $P[s] + P(r) \rightarrow Q[s+r], k_t, P[s] + P(r) \rightarrow Q[s] + Q(r), k_t$

Figura 2.12 Esquema cinético de la polimerización RAFT programado en PREDICI.

3. Desarrollo del modelo matemático.

3.1 Mecanismo de reacción.

El proceso RAFT involucra tanto la cinética convencional de la polimerización por radicales libres, que incluye la propagación, transferencia de cadena (al monómero, al solvente y al agente de transferencia de cadena (ATC)), terminación y las reacciones que implican el intercambio con el agente de transferencia RAFT. Como resultado se obtiene el siguiente mecanismo.

Iniciación.



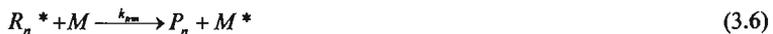
Iniciación térmica.



Propagación



Transferencia de radical al monómero.



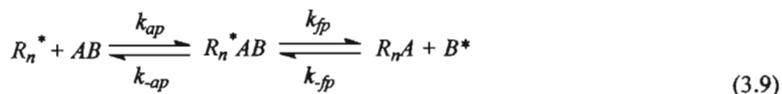
Transferencia de radical al disolvente.



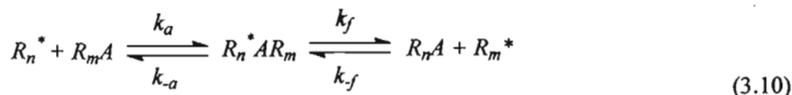
Transferencia de radical al agente de transferencia de cadena RAFT.



Proceso de Adición - Fragmentación con el agente de transferencia de cadena.



Proceso de Adición - Fragmentación con la especie durmiente.



Terminación radical cruzada.



Terminación por desproporción.



Terminación por combinación.



Terminación por combinación con una especie pequeña.

Con el dímero.



Con el radical monomérico.



Con el disolvente.



Con el radical del controlador.



Con el radical fragmentado.



Reiniciación.

A partir del radical del dímero



A partir del radical monomérico



A partir del radical del disolvente.



A partir del radical del controlador.



A partir del radical fragmentado.



3.2 Ecuaciones de balance

Con el esquema cinético disponible, las ecuaciones diferenciales de balance para las especies poliméricas resultan de la siguiente manera

Iniciador.

$$\frac{d(V[I])}{Vdt} = -k_d[I] \quad (3.24)$$

Radical primario.

$$\frac{d(V[I^*])}{Vdt} = 2fk_d[I] - k_t[I^*][M] \quad (3.25)$$

Monómero.

$$\begin{aligned} \frac{d(V[M])}{Vdt} = & -k_t[M][I^*] - k_{dim}[M][M] - k_{thi}[M][D] - k_p[M] \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^*] \\ & - k_{tm}[M] \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^*] - k_{td}[M][D^*] - k_{im}[M][M^*] - k_{is}[M][S^*] \\ & - k_{uB}[M][AB^*] - k_{tB}[M][B^*] \end{aligned} \quad (3.26)$$

Radical monomérico.

$$\frac{d(V[M^*])}{Vdt} = k_{thi}[M][D] + k_{pm}[M] \left[\sum_{n=1}^{\infty} [R_n^*] \right] - k_{im}[M][M^*] - k_{tm} \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^*][M^*] \quad (3.27)$$

Dímero.

$$\frac{d(V[D])}{Vdt} = k_{dim}[M][M] - k_{thi}[M][D] \quad (3.28)$$

Radical de dímero.

$$\frac{d(V[D^*])}{Vdt} = k_{hi}[D][M] - k_{di}[D^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] - k_{id}[D^*][M] \quad (3.29)$$

Disolvente.

$$\frac{d(V[S])}{Vdt} = -k_{rs}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][S] \quad (3.30)$$

Radical del solvente.

$$\frac{d(V[S^*])}{Vdt} = k_{rs}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][S] - k_{rs}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][S^*] - k_{is}[M][S^*] \quad (3.31)$$

Agente de transferencia.

$$\frac{d(V[AB])}{Vdt} = -k_{rAB}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][AB] - k_{ap}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][AB] + k_{-ap}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AB] \quad (3.32)$$

Radical de agente de transferencia.

$$\frac{d(V[AB^*])}{Vdt} = k_{rAB}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][AB] - k_{iAB}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][AB^*] - k_{iAB}[M][AB^*] \quad (3.33)$$

Radical proveniente del agente de transferencia.

$$\frac{d(V[B^*])}{Vdt} = k_{fp}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AB] - k_{-fp}\sum_{n=1}^{\infty}[P_nA][B^*] - k_{ib}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][B^*] - k_{iB}[M][B^*] \quad (3.34)$$

Cadenas crecientes.

$$\begin{aligned}
 \frac{d\left(V\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\right)}{Vdt} &= k_l[M][I^*] + k_p[M]\left\{\sum_{n=1}^{\infty}[R_{n-1}^*] - \sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\right\} - k_{rm}[M]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] \\
 &- k_{rs}[S]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] - k_{rAB}[AB]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] - k_{ap}[AB]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{-ap}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AB] \\
 &- k_a\sum_{n=1}^{\infty}[P_n]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{-a}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m] - k_f\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m] - k_{-f}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{n=1}^{\infty}[P_n] \\
 &- k_{lr}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{-lr}\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m] - k_{ld}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{m=1}^{\infty}[R_m^*] \\
 &- k_{lc}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{m=1}^{\infty}[R_m^*] - k_{ld}[D^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] - k_m[M^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] - k_g[S^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] \\
 &- k_{AB}[AB^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] - k_{B^*}[B^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{ID}[M][D^*] + k_{IM}[M][M^*] + k_{IS}[M][S^*] \\
 &+ k_{AB}[M][AB^*] + k_{IB}[M][B^*] \tag{3.35}
 \end{aligned}$$

Aducto de un brazo.

$$\frac{d\left(V\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AB]\right)}{Vdt} = k_{ap}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*][AB] - k_{-ap}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AB] - k_{fp}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AB] + k_{-fp}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AB][B^*] \tag{3.36}$$

Momentos del aducto de dos brazos.

$$\begin{aligned}
 \frac{d\left(V\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m]\right)}{Vdt} &= k_a\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{n=1}^{\infty}[P_n] - k_{-a}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m] - k_f\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m] \\
 &+ k_{-f}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{n=1}^{\infty}[P_n] - k_{lr}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{-lr}\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*AR_m] \tag{3.37}
 \end{aligned}$$

Cadena durmiente.

$$\begin{aligned} \frac{d\left(V\sum_{n=1}^{\infty}[R_n A]\right)}{Vdt} &= k_{fp}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n AB] - k_{-fp}[B^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n A] - k_a\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n A] \\ &- k_{-f}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n A] - k_{-f}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n A] - k_a\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n AR_m] + k_f\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n AR_m] \end{aligned} \quad (3.38)$$

Cadena muerta.

$$\begin{aligned} \frac{d\left(V\sum_{n=1}^{\infty}[P_n]\right)}{Vdt} &= k_{rm}[M]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{rs}[S]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{rAB}[AB]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] \\ &+ k_{rd}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{m=1}^{\infty}[R_m^*] + 0.5k_{ic}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*]\sum_{m=1}^{\infty}[R_m^*] + k_{rd}[D^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{rm}[M^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] \\ &+ k_{is}[S^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{rAB}[AB^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] + k_{rB}[B^*]\sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] \end{aligned} \quad (3.39)$$

Cadena muerta de tres brazos.

$$\frac{d\left(V\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n AR_m]^{R_q}\right)}{Vdt} = k_{nr}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n AR_m] \sum_{n=1}^{\infty}[R_n^*] - k_{-nr}\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[R_n AR_m]^{R_q} \quad (3.40)$$

El resumen de las especies poliméricas se muestra en la figura 3.1 y los momentos correspondientes se muestran en la tabla 1. Los momentos Y_s , E_s , Z_s y W_s representan las concentraciones de las cadenas crecientes de polímero, polímero aducto de un brazo, cadena durmiente y polímero muerto respectivamente. Hay que resaltar que el significado físico de F_B y G_{Tst} es diferente de la definición tradicional debido a la simetría de la especie durmiente y de la estructura de tres brazos, respectivamente.

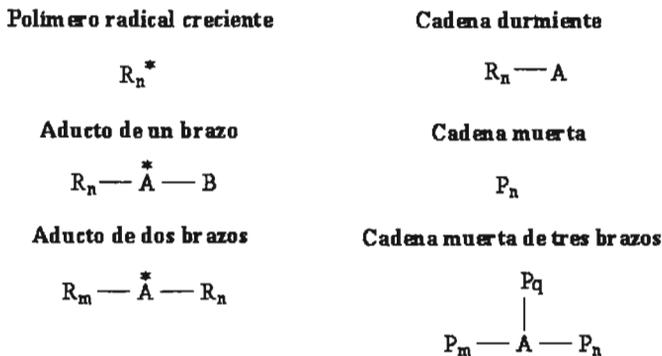


Figura 3.1. Especies poliméricas del proceso RAFT.

Tabla 3.1. Definición de los momentos en el proceso RAFT.	
Polímero radical creciente.	$Y_s = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [R_n^*]$
Aducto de un brazo.	$E_s = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [R_n^* AB]$
Aducto de dos brazos.	$F_{rs} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^r n^s [R_m^* AR_n]$
Cadena durmiente.	$Z_s = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [R_n A]$
Cadena muerta.	$W_s = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [P_n]$
Cadena muerta de tres brazos.	$G_{rst} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} m^r n^s q^t [P_m^* AP_n]$

3.3 Ecuaciones de momentos

Aplicando el método de momentos a las ecuaciones de balance para las distintas especies poliméricas obtenemos las ecuaciones de momentos.

Iniciador.

$$\frac{d(V[I])}{Vdt} = -k_d[I] \quad (3.41)$$

Radical primario.

$$\frac{d(V[I^*])}{Vdt} = 2fk_d[I] - k_i[I^*][M] \quad (3.42)$$

Monómero.

$$\begin{aligned} \frac{d(V[M])}{Vdt} = & -k_i[M][I^*] - k_{dim}[M][M] - k_{thi}[M][D] - k_p[M]Y_0 \\ & - k_{rm}[M]Y_0 - k_{id}[M][D^*] - k_{im}[M][M^*] - k_{is}[M][S^*] \\ & - k_{AB}[M][AB^*] - k_{B}[M][B^*] \end{aligned} \quad (3.43)$$

Radical monomérico.

$$\frac{d(V[M^*])}{Vdt} = k_{thi}[M][D] + k_{rm}[M][Y_0] - k_{im}[M][M^*] - k_{im}Y_0[M^*] \quad (3.44)$$

Dímero.

$$\frac{d(V[D])}{Vdt} = k_{dim}[M][M] - k_{thi}[M][D] \quad (3.45)$$

Radical de dímero.

$$\frac{d(V[D^*])}{Vdt} = k_{thi}[D][M] - k_{id}[D^*]Y_0 - k_{id}[D^*][M] \quad (3.46)$$

Disolvente.

$$\frac{d(V[S])}{Vdt} = -k_{rs}Y_0[S] \quad (3.47)$$

Radical del solvente.

$$\frac{d(V[S^*])}{Vdt} = k_{rs}Y_0[S] - k_{is}Y_0[S^*] - k_{is}[M][S^*] \quad (3.48)$$

Agente de transferencia.

$$\frac{d(V[AB])}{Vdt} = -k_{rAB}Y_0[AB] - k_{ap}Y_0[AB] + k_{-ap}E_0 \quad (3.49)$$

Radical de agente de transferencia.

$$\frac{d(V[AB^*])}{Vdt} = k_{rAB}Y_0[AB] - k_{iAB}Y_0[AB^*] - k_{iAB}[M][AB^*] \quad (3.50)$$

Radical proveniente del agente de transferencia.

$$\frac{d(V[B^*])}{Vdt} = k_{fp}E_0 - k_{-fp}Z_0[B^*] - k_{ib}Y_0[B^*] - k_{ib}[M][B^*] \quad (3.51)$$

Momento cero de la cadena creciente.

$$\begin{aligned} \frac{d(VY_0)}{Vdt} = & k_i[M][I^*] + k_{id}[M][D^*] + k_{im}[M][M^*] + k_{is}[M][S^*] + k_{iAB}[M][AB^*] + k_{ib}[M][B^*] \\ & - k_{irm}[M]Y_0 - k_{irs}[S]Y_0 - k_{rAB}[AB]Y_0 - k_{ap}[AB]Y_0 - k_aZ_0Y_0 - k_{-f}Z_0Y_0 - k_{ir}F_{00}Y_0 \\ & - k_{id}Y_0^2 - k_{ic}Y_0^2 - k_{idi}[D^*]Y_0 - k_{im}[M^*]Y_0 - k_{is}[S^*]Y_0 - k_{iAB}[AB^*]Y_0 - k_{ib}[B^*]Y_0 \\ & + k_{-a}F_{00} - k_fF_{00} + k_{-ir}G_{000} + k_{-ap}E_0 \end{aligned} \quad (3.52)$$

Primer momento de la cadena creciente.

$$\begin{aligned}
 \frac{d(VY_1)}{Vdt} &= k_i[M][I^*] + k_{id}[M][D^*] + k_{im}[M][M^*] + k_{is}[M][S^*] + k_{iAB}[M][AB^*] + k_{iB}[M][B^*] \\
 &- k_{irm}[M]Y_1 - k_{irs}[S]Y_1 - k_{irAB}[AB]Y_1 - k_{ap}[AB]Y_1 - k_a Z_0 Y_1 - k_f Z_0 Y_1 - k_{ir} F_{00} Y_1 - k_{id} Y_0 Y_1 \\
 &- k_{ic} Y_0 Y_1 - k_{idi}[D^*]Y_1 - k_{im}[M^*]Y_1 - k_{is}[S^*]Y_1 - k_{iAB}[AB^*]Y_1 - k_{iB}[B^*]Y_1 + 0.5k_{-a}F_{10} \\
 &- 0.5k_f F_{10} + \frac{k_{-ir}}{3}G_{100} + k_{-ap}E_1 + k_p[M]Y_0
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

Segundo momento de la cadena creciente.

$$\begin{aligned}
 \frac{d(VY_2)}{Vdt} &= k_i[M][I^*] + k_{id}[M][D^*] + k_{im}[M][M^*] + k_{is}[M][S^*] + k_{iAB}[M][AB^*] + k_{iB}[M][B^*] \\
 &- k_{irm}[M]Y_2 - k_{irs}[S]Y_2 - k_{irAB}[AB]Y_2 - k_{ap}[AB]Y_2 - k_a Z_0 Y_2 - k_f Z_0 Y_2 - k_{ir} F_{00} Y_2 - k_{id} Y_0 Y_2 \\
 &- k_{ic} Y_0 Y_2 - k_{idi}[D^*]Y_2 - k_{im}[M^*]Y_2 - k_{is}[S^*]Y_2 - k_{iAB}[AB^*]Y_2 - k_{iB}[B^*]Y_2 + 0.5k_{-a}F_{20} \\
 &- 0.5k_f F_{20} + \frac{k_{-ir}}{3}G_{200} + k_{-ap}E_2 + 2k_p[M]Y_1
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

Momento cero del aducto de un brazo.

$$\frac{d(VE_0)}{Vdt} = k_{ap}Y_0[AB] - k_{-ap}E_0 - k_{fp}E_0 + k_{-fp}Z_0[B^*] \tag{3.55}$$

Primer momento del aducto de un brazo.

$$\frac{d(VE_1)}{Vdt} = k_{ap}Y_1[AB] - k_{-ap}E_1 - k_{fp}E_1 + k_{-fp}Z_1[B^*] \tag{3.56}$$

Segundo momento del aducto de un brazo.

$$\frac{d(VE_2)}{Vdt} = k_{ap}Y_2[AB] - k_{-ap}E_2 - k_{fp}E_2 + k_{-fp}Z_2[B^*] \tag{3.57}$$

Momentos del aducto de dos brazos.

$$\frac{d(VF_{00})}{Vdt} = k_a Y_0 Z_0 - k_a F_{00} - k_f F_{00} + k_{-f} Y_0 Z_0 - k_{nr} F_{00} Y_0 + k_{-nr} G_{000} \quad (3.58)$$

$$\frac{d(VF_{10})}{Vdt} = k_a Y_1 Z_0 + k_a Y_0 Z_1 - k_a F_{10} - k_f F_{10} + k_{-f} Y_1 Z_0 + k_{-f} Y_0 Z_1 - k_{nr} F_{10} Y_0 + k_{-nr} G_{100} \quad (3.59)$$

$$\frac{d(VF_{01})}{Vdt} = k_a Y_0 Z_1 + k_a Y_1 Z_0 - k_a F_{01} - k_f F_{01} + k_{-f} Y_0 Z_1 + k_{-f} Y_1 Z_0 - k_{nr} F_{01} Y_0 + k_{-nr} G_{010} \quad (3.60)$$

$$\frac{d(VF_{11})}{Vdt} = k_a Y_1 Z_1 - k_a F_{11} - k_f F_{11} + k_{-f} Y_1 Z_1 - k_{nr} F_{11} Y_0 + k_{-nr} G_{110} \quad (3.61)$$

$$\frac{d(VF_{20})}{Vdt} = k_a Y_2 Z_0 + k_a Y_0 Z_2 - k_a F_{20} - k_f F_{20} + k_{-f} Y_2 Z_0 + k_{-f} Y_0 Z_2 - k_{nr} F_{20} Y_0 + k_{-nr} G_{200} \quad (3.62)$$

$$\frac{d(VF_{02})}{Vdt} = k_a Y_0 Z_2 + k_a Y_2 Z_0 - k_a F_{02} - k_f F_{02} + k_{-f} Y_0 Z_2 + k_{-f} Y_2 Z_0 - k_{nr} F_{02} Y_0 + k_{-nr} G_{020} \quad (3.63)$$

$$\frac{d(VF_{22})}{Vdt} = k_a Y_2 Z_2 - k_a F_{22} - k_f F_{22} + k_{-f} Y_2 Z_2 - k_{nr} F_{22} Y_0 + k_{-nr} G_{220} \quad (3.64)$$

Primer momento de cadena durmiente.

$$\frac{d(VZ_0)}{Vdt} = k_{\beta} E_0 - k_{-\beta} [B^*] Z_0 - k_a Y_0 Z_0 - k_{-f} Y_0 Z_0 - k_a F_{00} + k_f F_{00} \quad (3.65)$$

Segundo momento de cadena durmiente.

$$\frac{d(VZ_1)}{Vdt} = k_{\beta} E_1 - k_{-\beta} [B^*] Z_1 - k_a Y_0 Z_1 - k_{-f} Y_0 Z_1 - 0.5k_a F_{10} + 0.5k_f F_{10} \quad (3.66)$$

Tercer momento de cadena durmiente.

$$\frac{d(VZ_2)}{Vdt} = k_{\beta}E_2 - k_{-\beta}[B^*]Z_2 - k_oY_oZ_2 - k_{-f}Y_oZ_2 - 0.5k_{-a}F_{20} + 0.5k_fF_{20} \quad (3.67)$$

Primer momento de cadena muerta.

$$\begin{aligned} \frac{d(VW_0)}{Vdt} = & k_{rm}[M]Y_0 + k_{rs}[S]Y_0 + k_{rAB}[AB]Y_0 + k_{id}Y_0^2 + 0.5k_{ic}Y_0^2 + k_{id}[D^*]Y_0 \\ & + k_{im}[M^*]Y_0 + k_{is}[S^*]Y_0 + k_{iAB}[AB^*]Y_0 + k_{iB}[B^*]Y_0 \end{aligned} \quad (3.68)$$

Segundo momento de cadena muerta.

$$\begin{aligned} \frac{d(VW_1)}{Vdt} = & k_{rm}[M]Y_1 + k_{rs}[S]Y_1 + k_{rAB}[AB]Y_1 + k_{id}Y_0Y_1 + k_{ic}Y_0Y_1 + k_{id}[D^*]Y_1 \\ & + k_{im}[M^*]Y_1 + k_{is}[S^*]Y_1 + k_{iAB}[AB^*]Y_1 + k_{iB}[B^*]Y_1 \end{aligned} \quad (3.69)$$

Tercer momento de cadena muerta.

$$\begin{aligned} \frac{d(VW_2)}{Vdt} = & k_{rm}[M]Y_2 + k_{rs}[S]Y_2 + k_{rAB}[AB]Y_2 + k_{id}Y_0Y_2 + k_{ic}(Y_0Y_2 + Y_1^2) \\ & + k_{id}[D^*]Y_2 + k_{im}[M^*]Y_2 + k_{is}[S^*]Y_2 + k_{iAB}[AB^*]Y_2 + k_{iB}[B^*]Y_2 \end{aligned} \quad (3.70)$$

Momentos de cadena muerta de tres brazos.

$$\frac{d(VG_{000})}{Vdt} = k_{ir}F_{00}Y_0 - k_{-ir}G_{000} \quad (3.71)$$

$$\frac{d(VG_{100})}{Vdt} = k_{ir}F_{10}Y_0 - k_{-ir}G_{100} \quad (3.72)$$

$$\frac{d(VG_{010})}{Vdt} = k_{ir}F_{01}Y_0 - k_{-ir}G_{010} \quad (3.73)$$

$$\frac{d(VG_{001})}{Vdt} = k_{nr}F_{00}Y_1 - k_{-nr}G_{001} \quad (3.74)$$

$$\frac{d(VG_{110})}{Vdt} = k_{nr}F_{11}Y_0 - k_{-nr}G_{110} \quad (3.75)$$

$$\frac{d(VG_{101})}{Vdt} = k_{nr}F_{10}Y_1 - k_{-nr}G_{101} \quad (3.76)$$

$$\frac{d(VG_{011})}{Vdt} = k_{nr}F_{01}Y_1 - k_{-nr}G_{011} \quad (3.77)$$

$$\frac{d(VG_{111})}{Vdt} = k_{nr}F_{11}Y_1 - k_{-nr}G_{111} \quad (3.78)$$

$$\frac{d(VG_{200})}{Vdt} = k_{nr}F_{20}Y_0 - k_{-nr}G_{200} \quad (3.79)$$

$$\frac{d(VG_{020})}{Vdt} = k_{nr}F_{02}Y_0 - k_{-nr}G_{020} \quad (3.80)$$

$$\frac{d(VG_{002})}{Vdt} = k_{nr}F_{00}Y_2 - k_{-nr}G_{002} \quad (3.81)$$

$$\frac{d(VG_{220})}{Vdt} = k_{nr}F_{22}Y_0 - k_{-nr}G_{220} \quad (3.82)$$

$$\frac{d(VG_{202})}{Vdt} = k_{nr}F_{20}Y_2 - k_{-nr}G_{202} \quad (3.83)$$

$$\frac{d(VG_{022})}{Vdt} = k_{nr}F_{02}Y_2 - k_{-nr}G_{022} \quad (3.84)$$

Propiedades como los promedios en número y promedio de tamaño de cadena se calculan para las cadenas propagantes, radical aducto, durmiente y cadenas muertas.

Cadena radical propagante.

$$\overline{P_{N,prop}} = \frac{Y_1}{Y_0} \quad \text{y} \quad \overline{P_{W,prop}} = \frac{Y_2}{Y_1} \quad (3.85)$$

Radical aducto.

$$\overline{P_{N,add}} = \frac{E_1 + F_{10}}{E_0 + F_{00}} \quad \text{y} \quad \overline{P_{W,add}} = \frac{E_2 + F_{20} + 2 * F_{11}}{E_1 + F_{10}} \quad (3.86)$$

Cadena durmiente.

$$\overline{P_{N,dor}} = \frac{Z_1}{Z_0} \quad \text{y} \quad \overline{P_{W,dor}} = \frac{Z_2}{Z_1} \quad (3.87)$$

Cadena muerta.

$$\overline{P_{N,dead}} = \frac{W_1 + G_{100} + G_{001}}{W_0 + G_{000}} \quad \text{y} \quad \overline{P_{W,dead}} = \frac{W_2 + G_{200} + G_{002} + 2 * (G_{110} + G_{011})}{W_1 + G_{100} + G_{001}} \quad (3.88)$$

Promedio en número de tamaño de cadena de cadena para la población global de polímero.

$$P_{N,tot} = \frac{Y_1 + E_1 + F_{10} + Z_1 + W_1 + G_{100} + G_{001}}{Y_0 + E_0 + F_{00} + Z_0 + W_0 + G_{000}} \quad (3.89)$$

Promedio en peso de tamaño de cadena de cadena para la población global de polímero.

$$P_{W,tot} = \frac{Y_2 + E_2 + F_{20} + 2 * F_{11} + Z_1 + W_2 + G_{200} + G_{002} + 2 * (G_{110} + G_{011})}{Y_1 + E_1 + F_{10} + Z_1 + W_1 + G_{100} + G_{001}} \quad (3.90)$$

Polidispersidad.

$$PDI = \frac{P_{W,tot}}{P_{N,tot}} \quad (3.80)$$

4. Resultados y Discusión.

4.1 Aspectos generales sobre la creación del programa de simulación.

El sistema de ecuaciones diferenciales se resuelve con una subrutina de uso común llamado LSODE. Éste resuelve problemas de valor inicial para sistemas rígidos o no rígidos de primer orden

$$\frac{DY}{DT} = F(T, Y)$$

$$\frac{DYPRIME(I)}{DT} = F(I) = F(I, T, Y(1), Y(2), \dots, Y(Neg)) \quad (I = 1, \dots, Neg).$$

Hay que suministrar una subrutina de la forma

```
SUBROUTINE F (Neg, T, Y, YPRIME)
  DIMENSION Y(Neg), YPRIME(Neg)
```

Donde *Neg* representa el número de ecuaciones, *T* es el tiempo de integración, *YPRIME* es el valor inicial del vector de variables a resolver y *Y* es el vector de variables que se resuelve.

Hay que determinar (o adivinar) si el problema es rígido. La rigidez ocurre cuando el jacobiano de la matriz DF/DY tiene un eigenvalor cuya parte real sea negativa y grande en magnitud.

Posteriormente se debe escribir un programa que llame a la subrutina LSODE, cada que se requiera obtener su valor, al tiempo *t*.

El diagrama de programación se presenta en la figura 4.1.

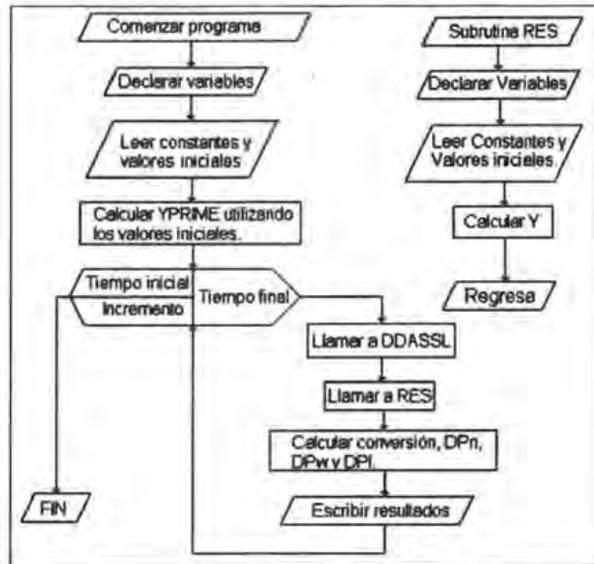


Figure 4.1. Diagrama de programación.

4.2 Comparaciones entre distintos modelos cinéticos.

Como se mencionó anteriormente, la intención de este trabajo es realizar comparaciones entre distintos modelos cinéticos del mecanismo RAFT, tratando de reproducir, cuando es posible, resultados publicados en la literatura. Presentamos cuatro análisis en el siguiente orden:

- a) *Mecanismo Irreversible.* Comparación del modelo detallado implementado en nuestro simulador considerando la adición fragmentación irreversible a través de los valores de constantes cinéticas de y Predici, contra simulaciones de Wang y Zhu..
- b) *Resultados obtenidos con PREDICI.* Reproducción de los resultados de Wulcow, con el mecanismo completo..
- c) *Mecanismo simplificado.* Mecanismo propuesto por Matyjaszewski¹³.

d) *Modelo completo.* Comparación de todos los modelos utilizando las constantes cinéticas reportadas por Barner-Kowollik et al.²⁵.

4.2.1 Mecanismo irreversible.

En literatura se presentan resultados utilizando un esquema cinético con reacciones no reversibles usando el método de momentos. Se presenta una comparación con el modelo propuesto en este trabajo en la tabla 4.1. La reproducción de sus resultados se llevó a cabo utilizando parámetros reportados en la tabla 4.2.

Tabla 4.1. Comparación con el modelo irreversible.

Número de ecuación	Tipo	Comentario
(3.1) & (3.2).	Iniciación	Igual
(3.5)	Propagación	Igual
(3.9) & (3.10)	Adición – fragmentación	Reacciones irreversibles
(3.11)	Terminación radical intermedia	Reacción irreversible
(3.12)	Terminación por desproporción	Igual
(3.13)	Terminación por combinación	Igual

Tabla 4.2 Parámetros reportados.

Coefficiente	Valor
Monómero	$[M]_0 = 5 \text{ mol/l}$
Iniciador	$[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
Agente RAFT	$[CTA]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.
Descomposición del iniciador	$k_d = 1 \times 10^{-5} / \text{s}$
Eficiencia del iniciador	$f = 0.5$
Propagación	$k_p = 1 \times 10^3 \text{ l/mol s}$
Terminación	$k_{td} = k_{tc} = k_{tir} = 1 \times 10^7 \text{ l/mol s}$.
Adición	$k_a = 1 \times 10^6 \text{ l/mol s}$.
Fragmentación	$k_f = 1 \times 10^4 / \text{s}$
*Todas los demás constantes cinéticas de reacción y valores iniciales son cero.	

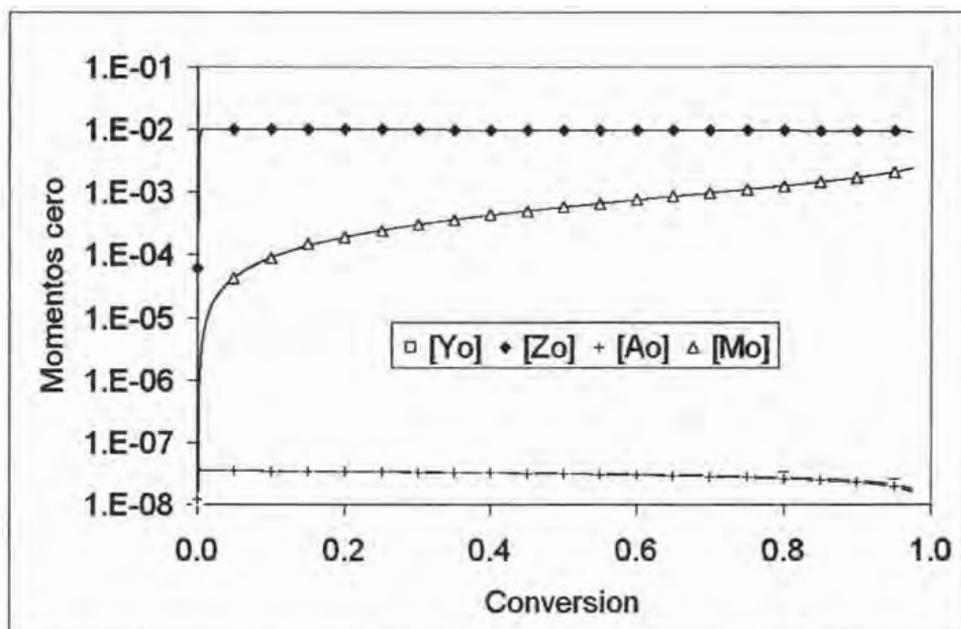


Figura 4.1 Momentos cero de la cadena propagante $[Y_0]$ □, de la cadena durmiente $[Z_0]$ ♦, de la cadena aducto $[A_0]$ +, y de la cadena muerta $[M_0]$ Δ.

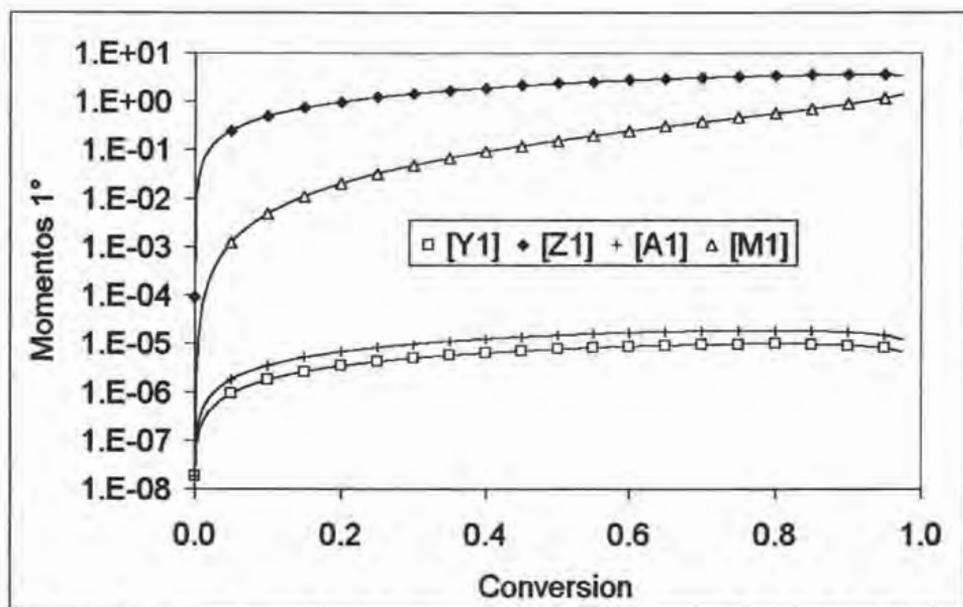


Figura 4.2 Momentos uno de la cadena propagante $[Y_1]$ □, de la cadena durmiente $[Z_1]$ ♦, de la cadena aducto $[A_1]$ +, y de la cadena muerta $[M_1]$ Δ.

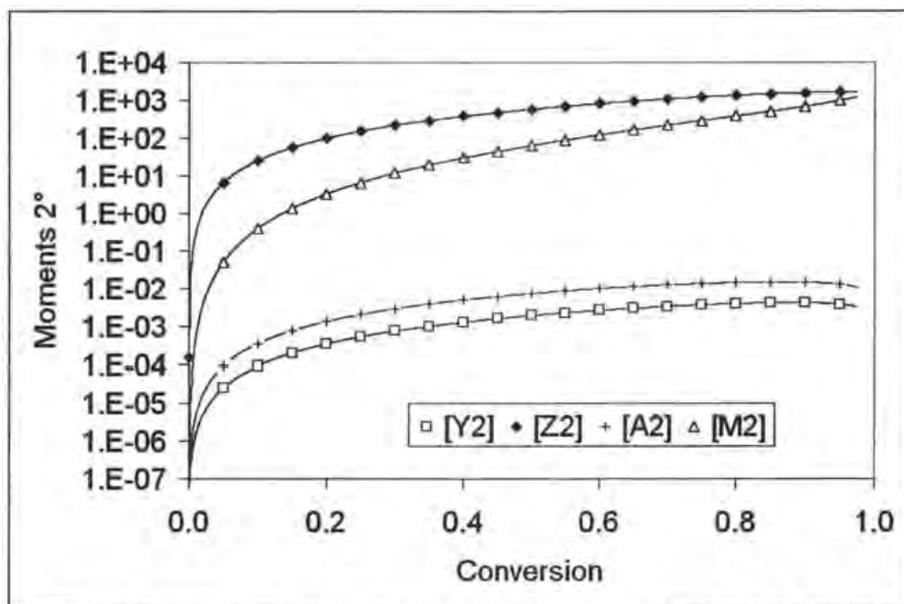


Figura 4.3 Momentos dos de la cadena propagante [Y₂] \square , de la cadena durmiente [Z₂] \blacklozenge , de la cadena aducto [A₂] \blacktriangle , y de la cadena muerta [M₂] \blacklozenge .

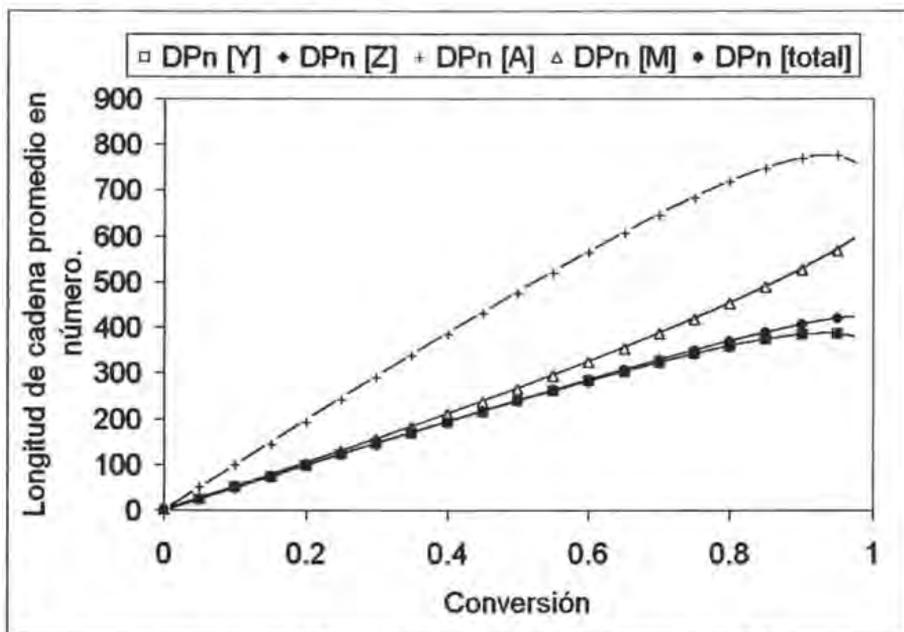


Figura 4.4 Longitud de cadena promedio en número de la cadena propagante [Y] \square , de la cadena durmiente [Z] \blacklozenge , de la cadena aducto [A] \blacktriangle , de la cadena muerta [M] \blacklozenge y de la suma total de las cadenas [T] \blacklozenge .

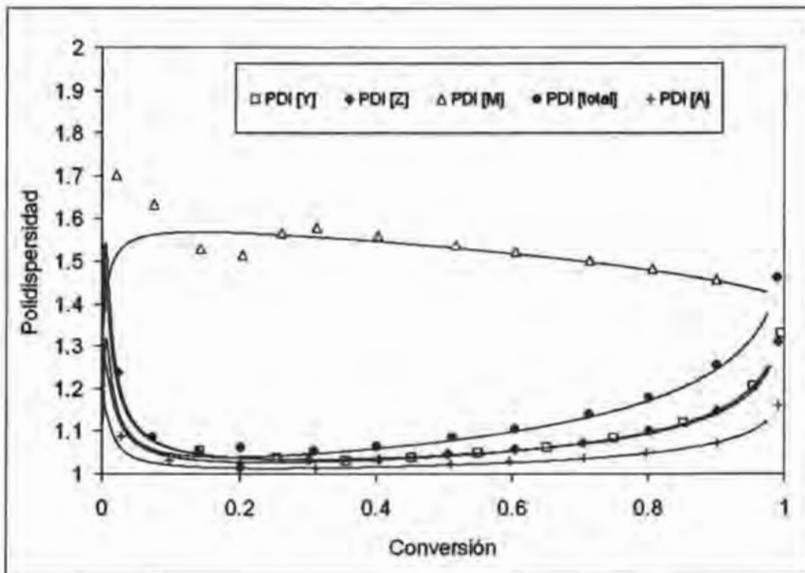


Figura 4.5 Polidispersidad de la cadena propagante [Y] □, de la cadena durmiente [Z] *, de la cadena aducto [A] +, de la cadena muerta [M] Δ y de la suma total de las cadenas [T] •.

Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 representan los momentos cero, uno y dos respectivamente para las cadenas vivas (radicales libres poliméricos) durmientes, aducto y muertas, mientras que las figuras 4.4 y 4.5 corresponden a la longitud de cadena promedio en número y polidispersidad, para las mismas especies, incluyendo una representación de la suma total de las cadenas. En todos los casos, las líneas continuas fueron producidas utilizando nuestro modelo, haciendo que las constantes de “regreso” de las reacciones reversibles fueran cero, mientras que las viñetas representan valores simulados por Wang y Zhu². Como podemos ver en las figuras 4.1 a 4.5, la reproducción de los resultados reportados por Wang y Zhu² son idénticos, con excepción de la gráfica 4.5 donde se presenta una pequeña diferencia entre los resultados, a bajas conversiones. Es importante señalar que los autores solo presentan una cantidad mínima de datos en la primera zona de la gráfica (zona comprendida entre 0.1 y 0.4 de conversión), por lo que podría ser acertado suponer que en esta zona, el paso de integración es muy grande y por lo tanto los valores reportados son poco precisos. Esta pequeña diferencia se ve reflejada a su vez en la curva que representa la suma de las cadenas, pero no representa una gran diferencia.

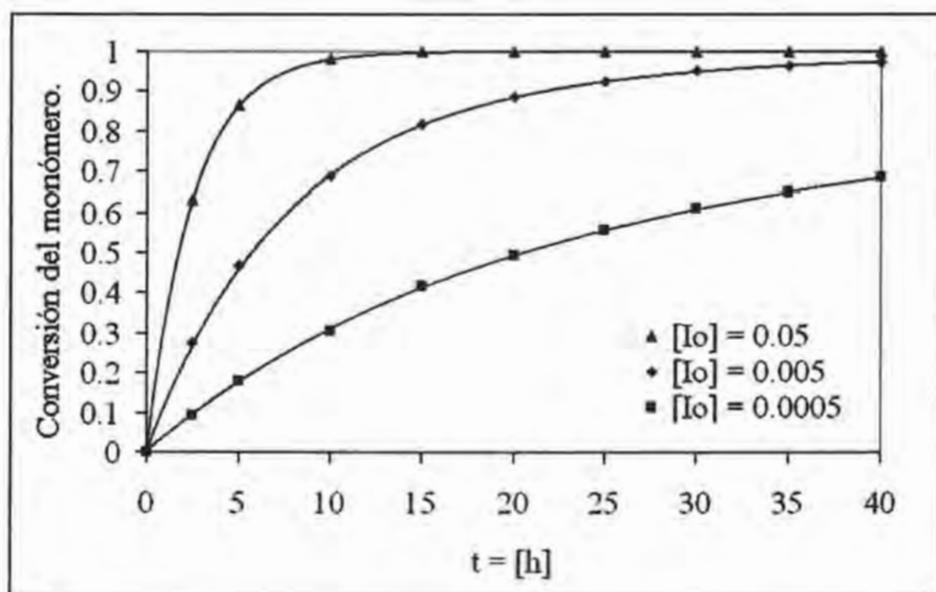


Figura 4.6 Efecto de la concentración del iniciador sobre la conversión del monómero.

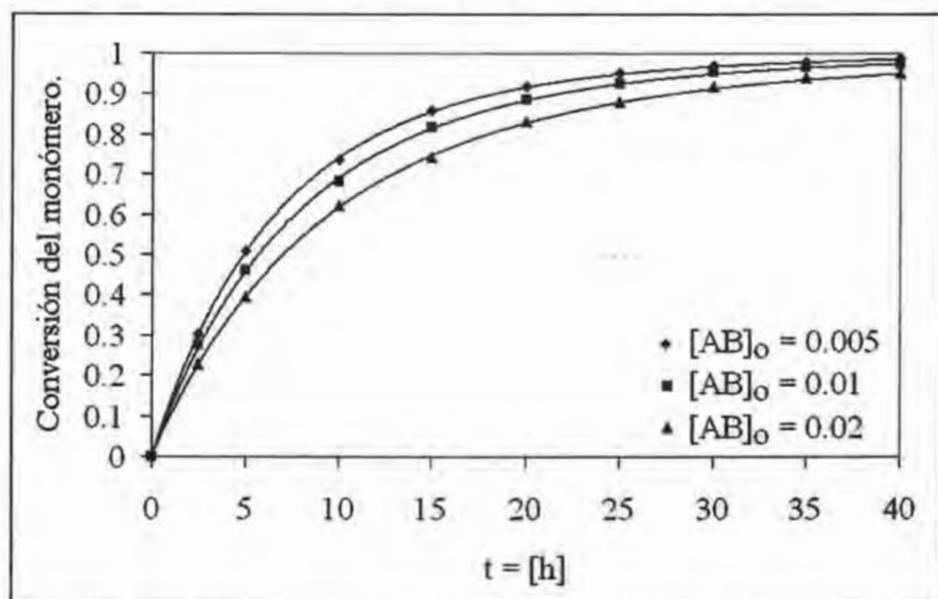
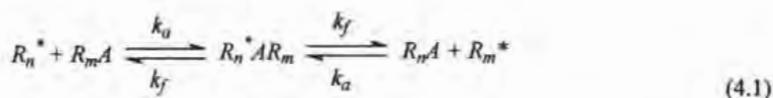
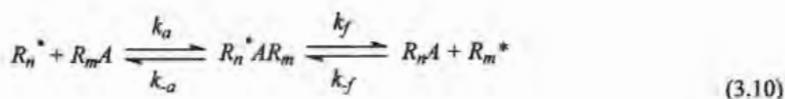


Figura 4.7 Efecto de la concentración del agente de transferencia sobre la conversión del monómero.

Las Figuras 4.6 y 4.7 son un par de análisis de sensibilidad donde se presenta el efecto en el aumento y disminución de la concentración del iniciador y del agente de cadena respectivamente sobre la conversión del monómero a lo largo de la reacción. Como podemos apreciar, al aumentar la concentración del iniciador, la rapidez de polimerización aumenta, lo cual es esperado. Por otro lado, la figura 4.7 indica que al aumentar la concentración del agente de transferencia RAFT, la rapidez de polimerización disminuye, lo cual es también esperado, ya que al usar controladores de CRP, las cadenas activas pasan mucho tiempo “dormidas”, lo que hace más lento el proceso de polimerización.

4.2.2 Resultados obtenidos con PREDICI.

Wulkow et al³³, reportaron un mecanismo reversible para reproducir el proceso de polimerización vía RAFT utilizando PREDICI como herramienta de modelado. El mecanismo utilizado por Wulkow et al³³, es el mismo que el usado en esta tesis. La única diferencia es que en esta tesis se considera que las constantes cinéticas asociadas a la adición y las dos asociadas a la fragmentación, por un mismo conjunto de radicales y moléculas durmientes que sufren transferencia degenerativa, pueden ser diferentes, mientras que Wulkow et al³³, suponen que las constantes cinéticas de adición son iguales entre sí, al igual que las dos constantes de fragmentación.



Reacción de adición – fragmentación convencional y reacción de equilibrio propuesta por Wulkow.

Tabla 4.3. Comparación con el modelo Wulkow.

Número de ecuación.	Tipo.	Comentarios
(3.1) & (3.2).	Iniciación	Igual
(3.5)	Propagación	Igual
(3.9)	Adición – fragmentación	Igual
(3.10)	Adición – fragmentación	$k_{-a} = k_f$ and $k_{-f} = k_a$
(3.11)	Terminación radical intermedia	Igual
(3.12)	Terminación por desproporción	Igual
(3.13)	Terminación por combinación	Igual

La figura 4.8 presenta las reacciones programadas en PREDICI por el autor de esta tesis para simular el proceso de polimerización RAFT. Para poder comparar ambos modelos, los mismos parámetros y constantes cinéticas listadas en la tabla 4.2 se utilizaron para realizar la simulación.

Nombre	Reacción	Constante
Iniciación	$I \rightarrow R^*$	k_d
Propagación	$R^* + M \rightarrow P[1]$	k_i
Adición primaria	$P[s] + M \rightarrow P[s+1]$	k_p
Fragmentación primaria	$P[s] + AR \rightarrow PAR[s]$	k_a
Adición	$PAR[s] \rightarrow PA[s] + R^*$	k_f
Fragmentación	$P[s] + PA[i] \rightarrow D[s] + DA[i]$	k_a
Aducto de tres brazos	$D[s] \rightarrow P[s]$	k_f
	$D[s] \rightarrow PA[s]$	k_f
	$DA[s] \rightarrow P[s]$	k_f
	$DA[s] \rightarrow PA[s]$	k_f
Terminación	$P[s] + P[r] \rightarrow Q[s+r]$	k_t
	$P[s] + P[r] \rightarrow Q[s] + Q[r]$	k_t

Figura 4.8 Esquema cinético de la polimerización RAFT programado en PREDICI.

Las Figuras 4.9 a 4.12 son gráficas que comparan directamente los resultados obtenidos por cada especie usando ambas metodologías de programación. Las líneas continuas se obtuvieron implementando el modelo en FORTRAN, y las líneas discontinuas con PREDICI. La finalidad de esta sección es la de validar los resultados obtenidos en FORTRAN con un paquete comercial de simulación especializado, como lo es el PREDICI, el cual es utilizado por otros grupos de investigación para modelar estos procesos. Dado que los resultados son prácticamente idénticos, podemos afirmar que el modelo matemático propuesto en esta tesis está bien implementado y es funcional para simular procesos de polimerización RAFT.

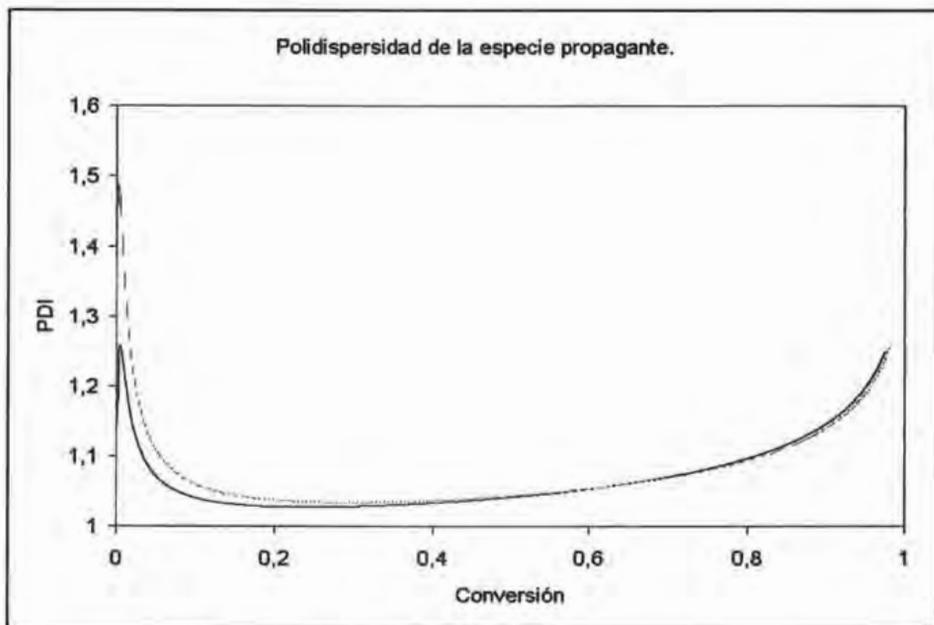


Figura 4.9 Polidispersidad de la especie propagante [Y].

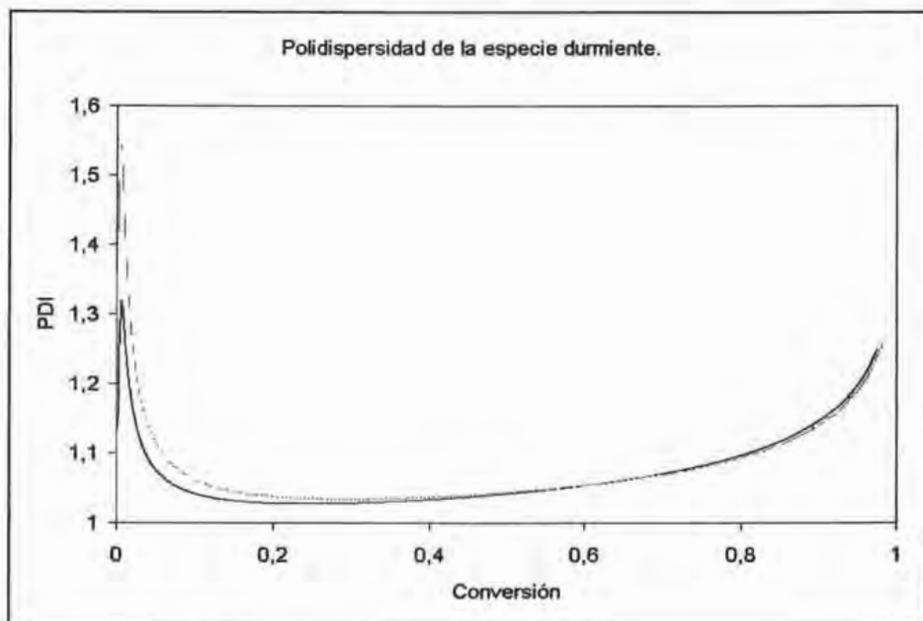


Figura 4.10 Polidispersidad de la cadena durmiente [Z].

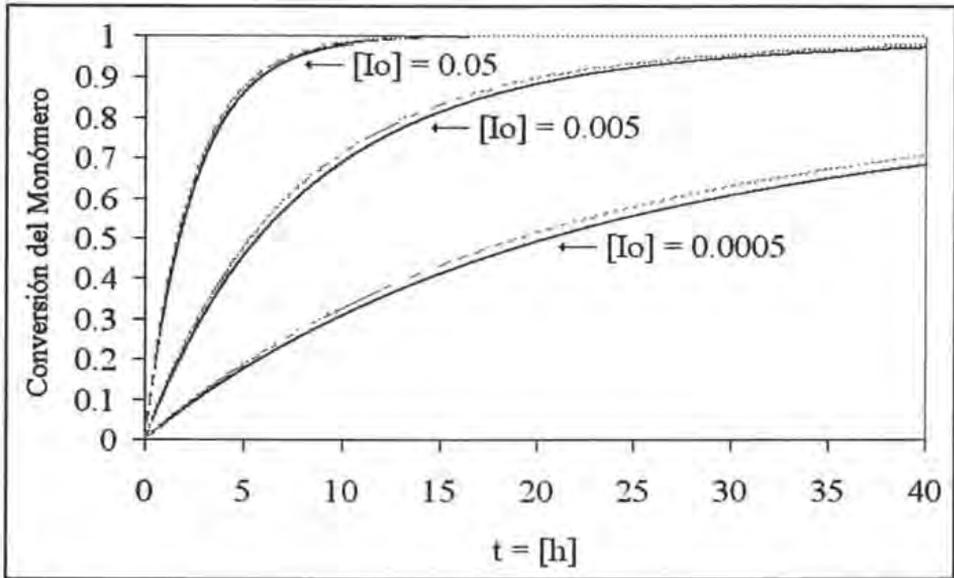


Figura 4.11 Efecto de la concentración del iniciador sobre la conversión del monómero.

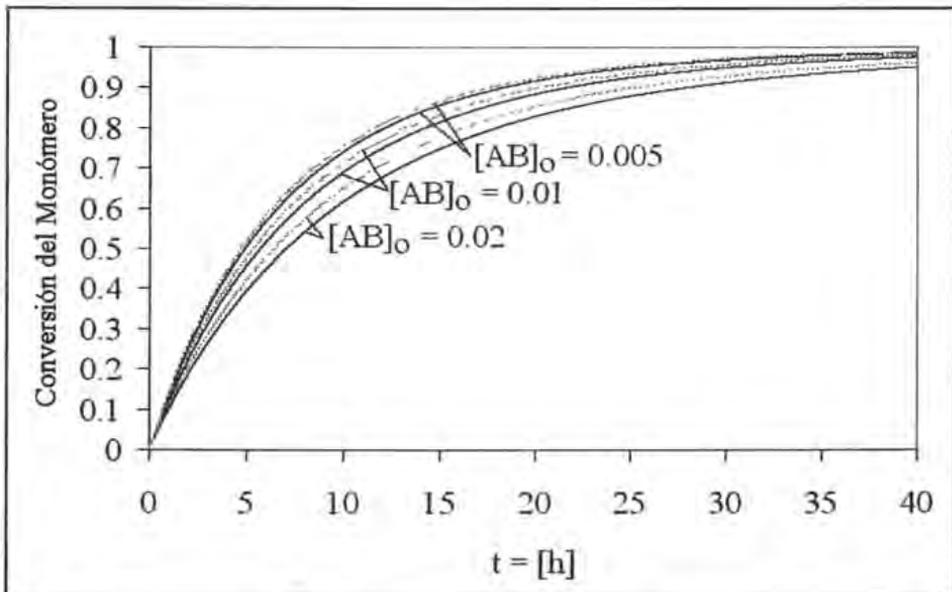


Figura 4.12 Efecto de la concentración del agente de transferencia RAFT sobre la conversión del monómero.

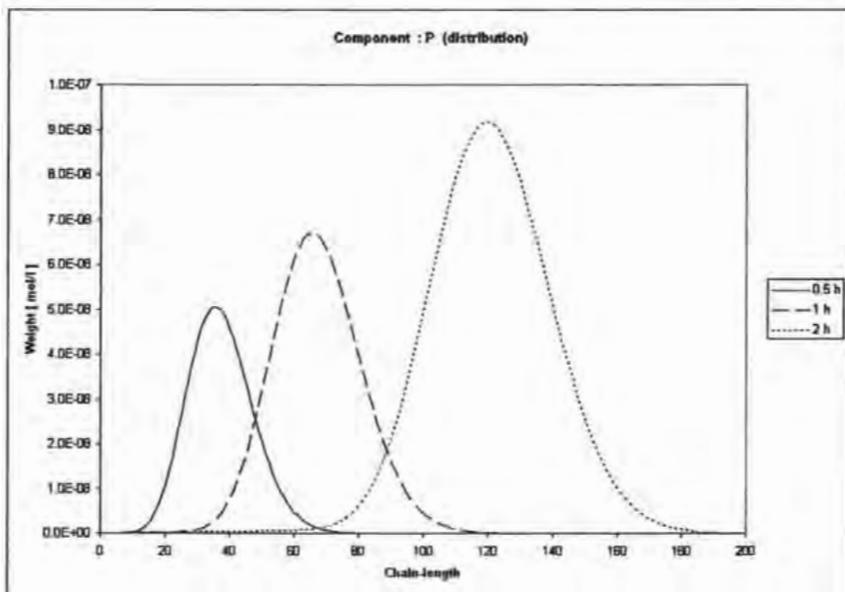


Figura 4.13 Distribuciones de pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción de la especie reactiva.

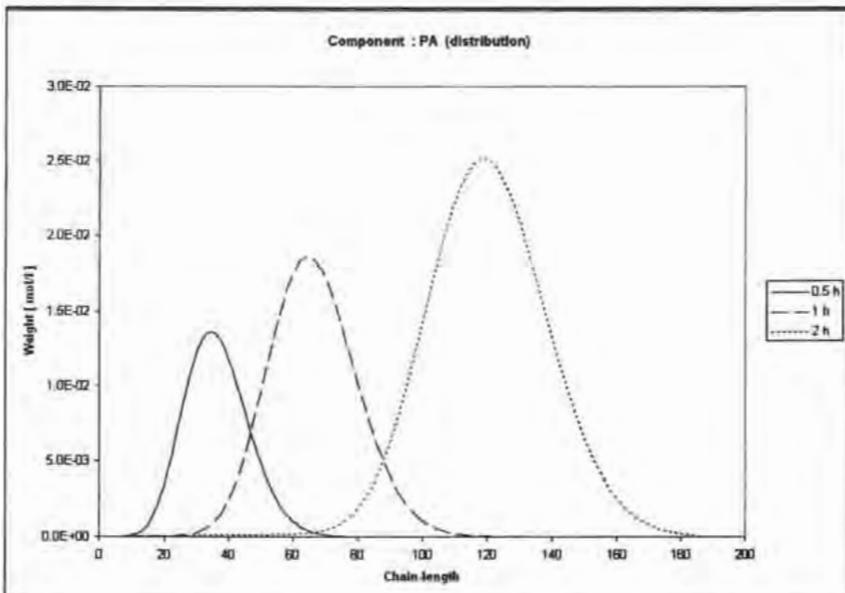


Figura 4.14 Distribuciones de pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción de la especie durmiente.

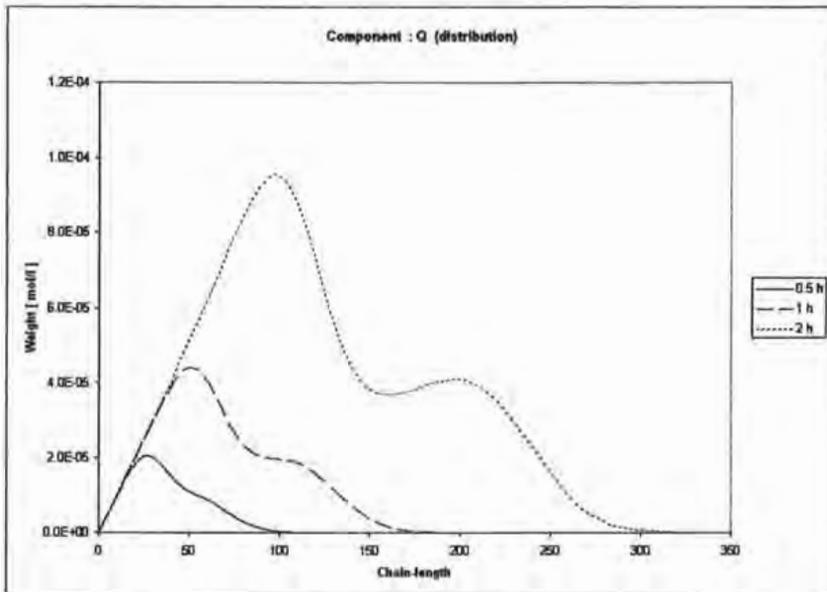
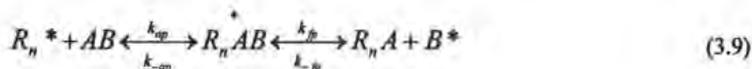


Figura 4.15 Distribuciones de pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción de la especie muerta.

Las distribuciones de pesos moleculares de las tres especies fueron obtenidas utilizando el paquete de simulación PREDICI. Como podemos observar y tal y como se espera, a mayores tiempo de reacción existe un aumento en la distribución de pesos moleculares. Para el caso particular de la especie muerta, se distingue dos gibas en las distribuciones y esto se debe a os dos tipos de mecanismos de terminación que están involucrados para este modelo, combinación y desproporción.

4.2.3 Modelo simplificado.

Matyjaszewski⁷ propuso un equilibrio de intercambio (Ecuaciones 4.3 y 4.4) donde la principal diferencia respecto al mecanismo detallado es la ausencia de la especie aducto. En la tabla 4.4 se realiza una comparación entre los modelos que representan ambos mecanismos.



Las reacciones (3.9) y (4.2) ilustran las reacciones de transferencia al agente RAFT con el mecanismo convencional y con el mecanismo simplificado, propuesto por Matyjaszewski⁷ respectivamente.

Tabla 4.4. Comparación con el modelo simplificado.

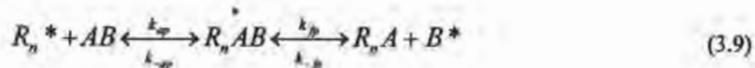
Número de ecuación	Hipo.	Comentarios
(3.1) & (3.2).	Iniciación	Igual
(3.5)	Propagación	Igual
(3.9)	Adición – fragmentación	Sin especie aducto
(3.10)	Adición – fragmentación	Sin especie aducto
(3.11)	Terminación radical intermedia	Igual
(3.12)	Terminación por desproporción	Igual
(3.13)	Terminación por combinación	Igual

Para poder comparar ambos mecanismos, utilizando los mismos parámetros cinéticos que hasta ahora se han utilizado, se propusieron un par de aproximaciones para obtener las constantes cinéticas equivalentes. La primera aproximación supone

equilibrio en la primera parte de la reacción de adición - fragmentación (3.9 y 3.10), y el segundo presume estado estacionario de la especie aducto de estas mismas reacciones.

4.2.3.1 Equilibrio en la adición.

Partiendo de la reacción reversible de adición – fragmentación con el agente RAFT, Ecuación (3.9), se supone equilibrio en la primera parte de la reacción, con lo que se obtiene la ecuación (4.3).



$$k_{ap}[R_n^*][AB] = k_{-ap}[R_n^*AB] \quad (4.3)$$

Resolviendo la ecuación (4.3) para la especie aducto, se obtiene la ecuación (4.4).

$$[R_n^*AB] = \frac{k_{ap}}{k_{-ap}} [R_n^*][AB] \quad (4.4)$$

Retomando la ecuación diferencial para la especie durmiente (ecuación 3.9).

$$\frac{d(V[R_nA])}{Vdt} = k_{fp}[R_n^*AB] - k_{-fp}[R_nA][B^*] \quad (4.5)$$

Substituyendo la especie aducto, ecuación (4.4), en (4.5):

$$\frac{d(V[R_nA])}{Vdt} = k_{fp} \frac{k_{ap}}{k_{-ap}} [R_n^*][AB] - k_{-fp}[R_nA][B^*] \quad (4.6)$$

Considerando la ecuación diferencial que determina el balance de materia para la especie durmiente, partiendo del mecanismo simplificado ilustrado en la ecuación (4.2), se obtiene la ecuación (4.7).

$$\frac{d(V[R_n A])}{V dt} = k_1[R_n^*][AB] - k_2[R_n A][B^*] \quad (4.7)$$

Comparando término a término las ecuaciones (4.7) y (4.6), se obtiene que:

$$k_1 = k_{fp} \frac{k_{ap}}{k_{-ap}} \text{ y } k_2 = k_{-fp} \quad (4.8)$$

De la misma manera para la ecuación (3.10) obtenemos.

$$k_3 = k_f \frac{k_a}{k_{-a}} \text{ y } k_4 = k_{-f} \quad (4.9)$$

4.2.3.2 Estado estacionario por el aducto.

Assumiendo estado estacionario para la especie aducto en la ecuación (3.9) obtenemos,

$$\frac{d\left(V\left[R_n^* AB\right]\right)}{V dt} = k_{ap}[R_n^*][AB] - k_{-ap}[R_n^* AB] - k_{-fp}[R_n^* AB] + k_{-fp}[R_n A][B^*] = 0 \quad (4.10)$$

Resolviendo para la especie aducto.

$$[R_n^* AB] = \frac{k_{ap}}{k_{-ap} + k_{fp}} [R_n^*][AB] + \frac{k_{-fp}}{k_{-ap} + k_{fp}} [R_n A][B^*] \quad (4.11)$$

Substituyendo la especie aducto en la ecuación (4.5).

$$\frac{d(V[R_n A])}{V dt} = \frac{k_{fp} k_{ap}}{k_{-ap} + k_{fp}} [R_n^*][AB] + \frac{k_{fp} k_{-fp}}{k_{-ap} + k_{fp}} [R_n A][B^*] - k_{-fp} [R_n A][B^*] \quad (4.12)$$

Reagrupando los dos últimos términos.

$$\frac{d(V[R_n A])}{V dt} = \frac{k_{fp} k_{ap}}{k_{-ap} + k_{fp}} [R_n^*] [AB] + \left(\frac{k_{fp} k_{-fp}}{k_{-ap} + k_{fp}} - k_{-fp} \right) [R_n A] [B^*] \quad (4.13)$$

Comparando las ecuaciones (4.5) y (4.13).

$$k_1 = \frac{k_{fp} k_{ap}}{k_{-ap} + k_{fp}} \quad y \quad k_2 = \frac{k_{fp} k_{-fp}}{k_{-ap} + k_{fp}} - k_{-fp} \quad (4.14)$$

Repetiendo el procedimiento para la ecuación (3.10)

$$k_3 = \frac{k_f k_a}{k_{-a} + k_f} \quad y \quad k_2 = \frac{k_f k_{-f}}{k_{-a} + k_f} - k_{-f} \quad (4.15)$$

Las Figuras 4.16 a 4.20 muestran la comparación de estos modelos. Las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18 son representaciones de los momentos cero, uno y dos, respectivamente, para las especies radical, aducto, durmiente y muerta. La Figura 4.19 muestra las polidispersidades de las mismas especies, incluyendo una representación de la polidispersidad total, englobando todas las cadenas. De la misma forma, se realiza nuevamente una comparación del efecto de la concentración del iniciador sobre la conversión del monómero, a lo largo del tiempo de reacción (Figura 4.20). Las líneas continuas se obtuvieron utilizando el modelo detallado que sí calcula la concentración de la especie aducto, mientras que los puntos se obtuvieron con los mecanismos simplificados propuestos en esta sección.

Las figuras 4.16 a 4.19 indican que no hay diferencia entre la ruta escogida para estimar las constantes cinéticas del modelo simplificado, en términos del modelo detallado; es decir, que el suponer equilibrio o estado estacionario de la especie aducto, arroja parámetros equivalentes. Las figuras 4.16 a 4.19 indican que las predicciones de los momentos cero uno y dos, para las especies vivas, durmientes, muertas y total, obtenidas con los modelos simplificado y detallado, son aparentemente iguales.

No obstante, las figuras 4.19 y 4.20, para poldispersidades y rapidez de polimerización, respectivamente, indican que hay diferencias significativas entre ambos modelos que no pueden despreciarse en particular a medias y altas conversiones.

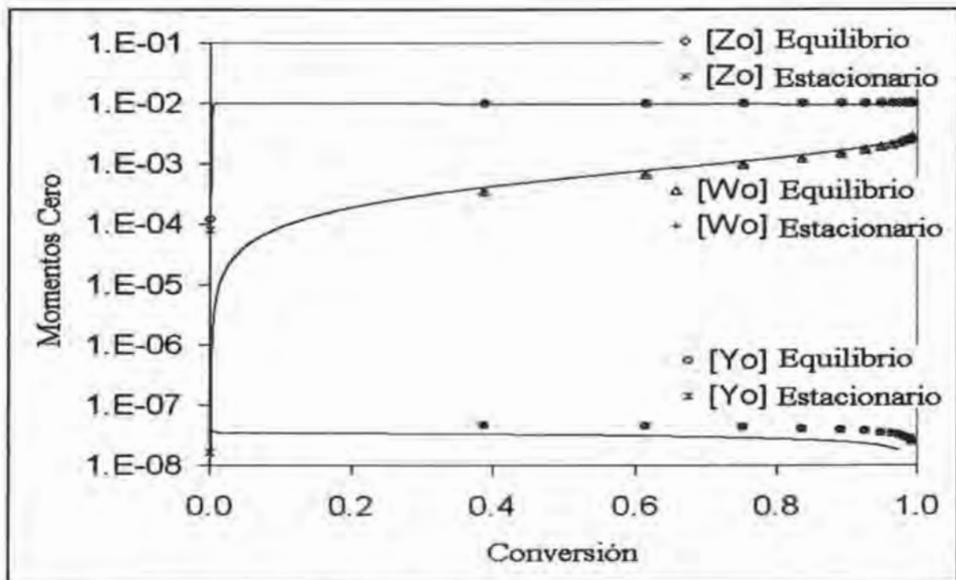


Figura 4.16. Momento cero para la especie propagante [Yo], para la especie durmiente [Zo] y para la cadena muerta. [Wo].

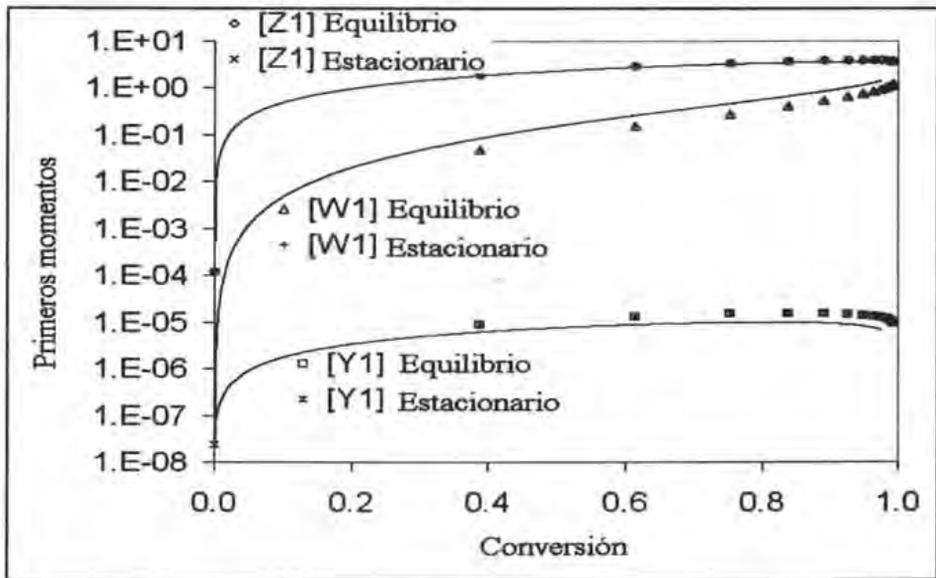


Figura 4.17. Momento uno para la especie propagante [Y1], para la especie durmiente [Z1] y para la cadena muerta. [W1].

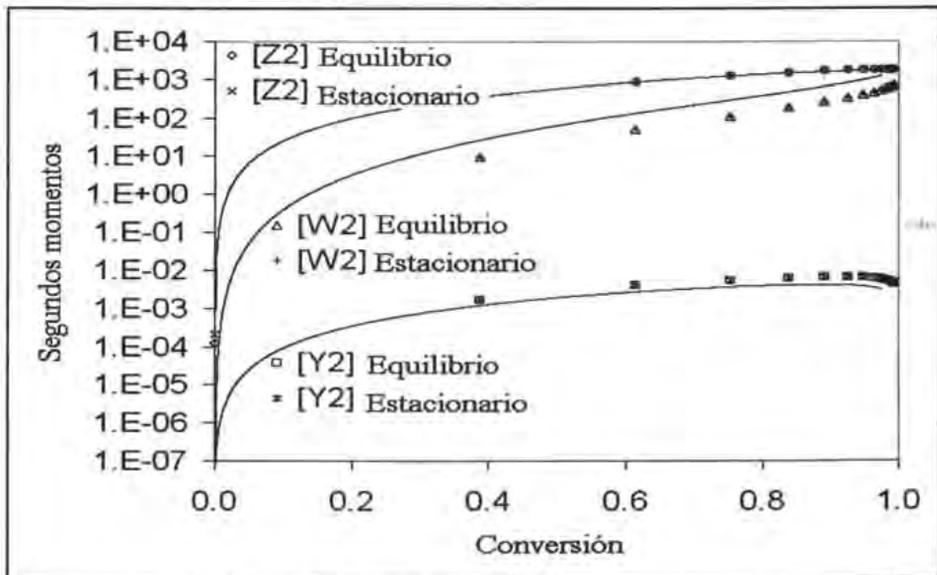


Figure 4.18. Momento dos para la especie propagante [Y2], para la especie durmiente [Z2] y para la cadena muerta. [W2].

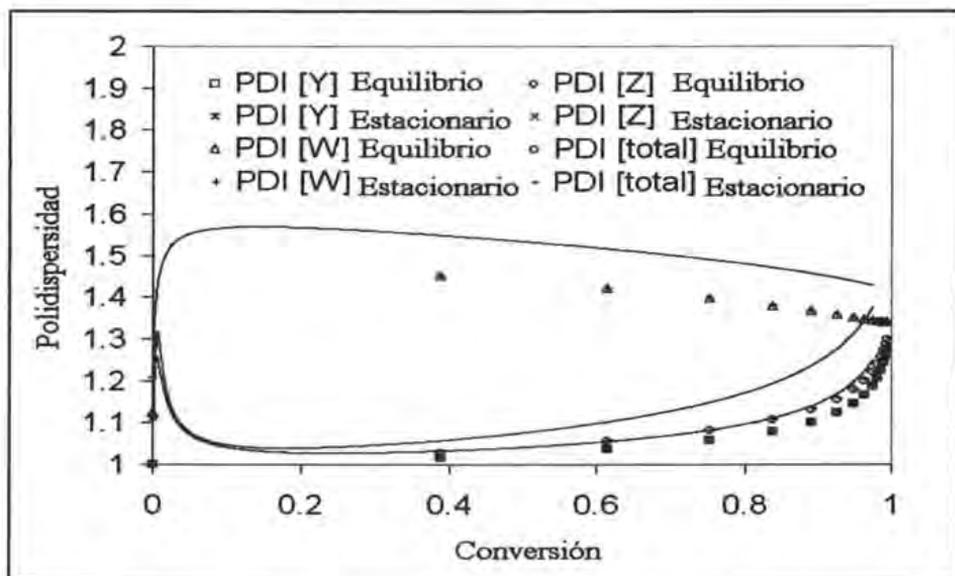


Figure 4.19. Polidispersidad para: la especie propagante [Y], especie durmiente [Z], cadena muerta. [W] y para la suma total de las cadenas [total].

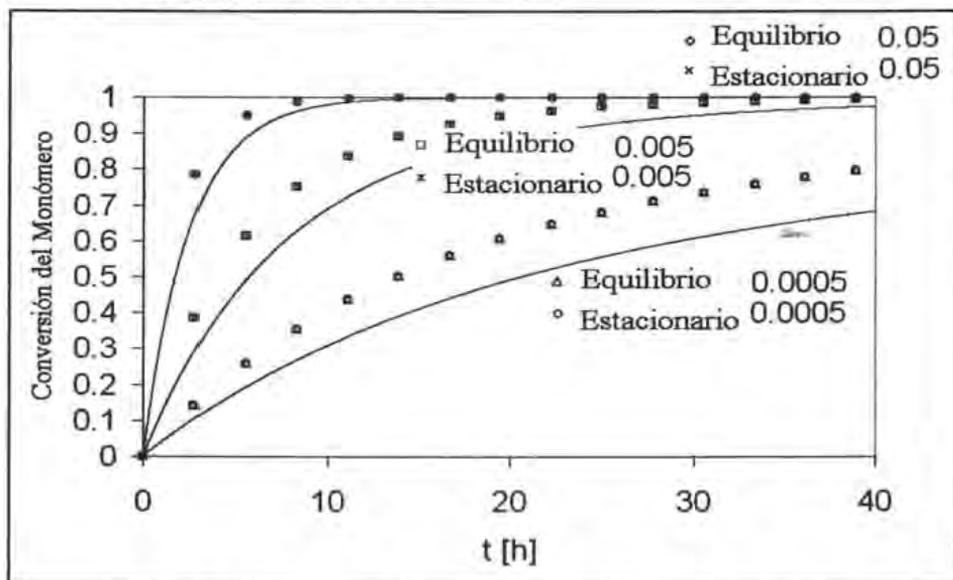


Figura 4.20. Efecto de la concentración del iniciador sobre la conversión del monómero.

4.2.4 Modelo completo.

También es intención de este trabajo presentar una comparación de los tres modelos aplicados anteriormente, utilizando constantes cinéticas de reacción reportadas en literatura. Para el proceso de homopolimerización de estireno, usando ditiobenzoato de cumilo como agente RAFT. Las condiciones de reacción y las constantes cinéticas utilizadas se resumen en la Tabla 4.5

Hay que puntualizar que los resultados reportados se obtuvieron haciendo la siguiente consideración: $k_a = k_f$, por lo que para efectos de reproducción se seguirá esta suposición aplicada en la ecuación número 3.9.

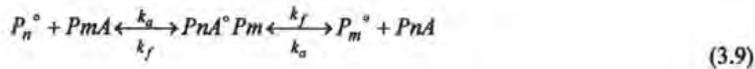


Tabla 4.5 Valores reportados @ 60° C.

	Valor
Monómero	$[M]_0 = 5 \text{ mol/l}$
Iniciador	$[I]_0 = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
Agente RAFT	$[CTA]_0 = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.
Descomposición del iniciador	$k_d = 9.53 \times 10^{-6} / \text{s}$
Eficiencia del iniciador	$f = 0.64$
Propagación	$k_p = 3.39 \times 10^2 \text{ L/mol s}$
Terminación	$k_{td} = k_{tc} = 1.2 \times 10^8 \text{ L/mol s}$.
Agente de transferencia	$k_{tr} = 3.5 \times 10^5 \text{ L/mol s}$.
Adición	$k_a = 5.4 \times 10^3 \text{ L/mol s}$.
Fragmentación	$k_f = 3.3 \times 10^{-2} / \text{s}$
*Todos los demás coeficientes de reacción y valores iniciales son cero.	

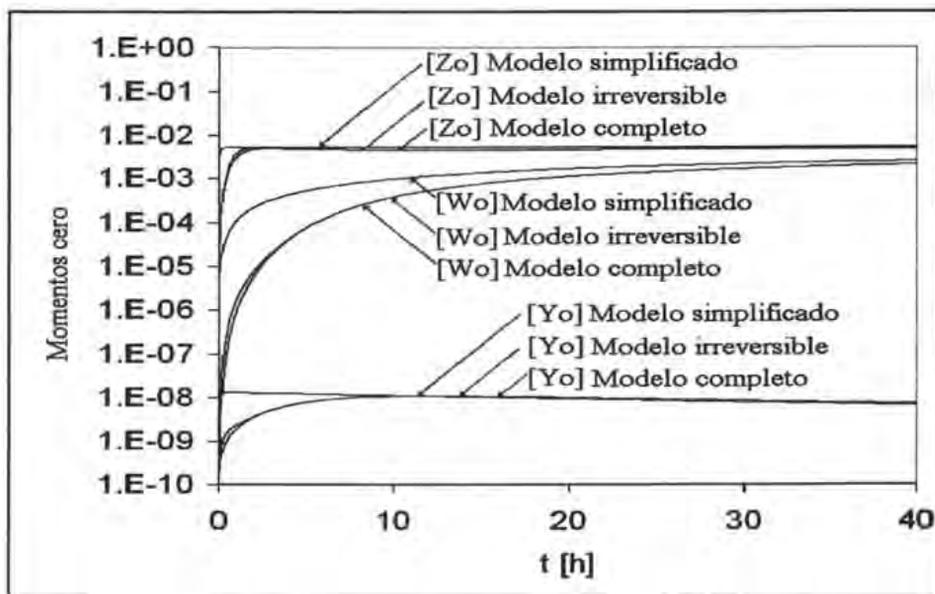


Figura 4.21. Momento cero para la cadena propagante [Y], cadena durmiente [Z], y cadena muerta [W].

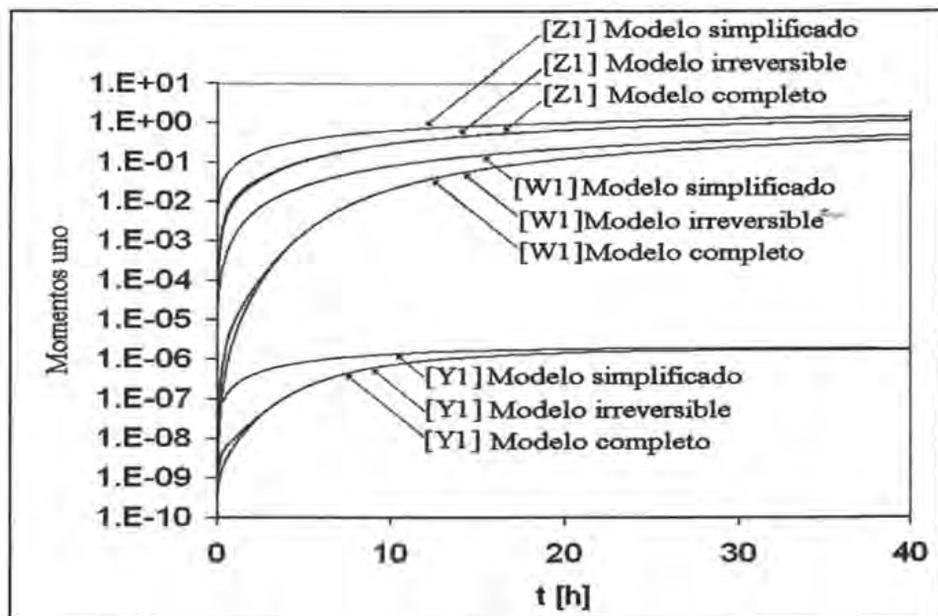


Figura 4.22. Primer momento para la cadena propagante [Y], cadena durmiente [Z], y cadena muerta [W].

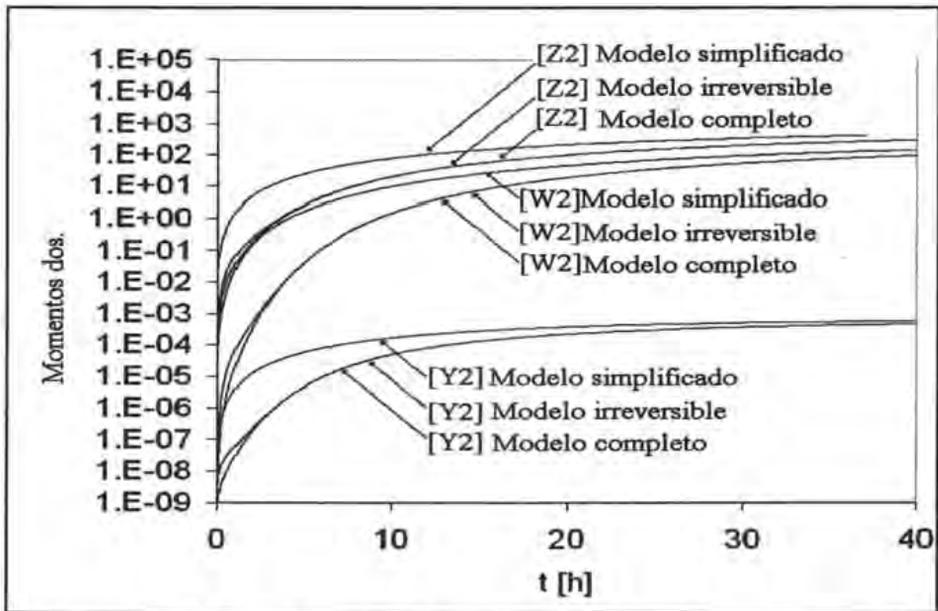


Figura 4.23. Segundo momento para la cadena propagante [Y], cadena dormiente [Z], y cadena muerta [W].

En las figuras 4.24 a 4.26 se representan conversiones del monómero a diversas concentraciones del agente de transferencia RAFT. Las figuras 4.27 a 4.30 representan a las longitudes de cadena promedio en número para las especies propagante, dormida, muerta y para la suma de todas las especies. Las figuras 4.31 a 4.34 presentan polidispersidades para las especies propagante, dormida, muerta y para la suma de todas las especies. Se puede observar que las predicciones de los modelos completos, reversible e irreversible, son prácticamente idénticos, y reproducen en forma adecuada los datos experimentales de conversión contra tiempo a distintas concentraciones del agente RAFT. No obstante, el modelo simplificado, produce valores de rapidez de polimerización, promedio en número de tamaño de cadena, y polidispersidad, significativamente mayor que los obtenidos en el modelo completo, y que los datos experimentales de Davis et al.

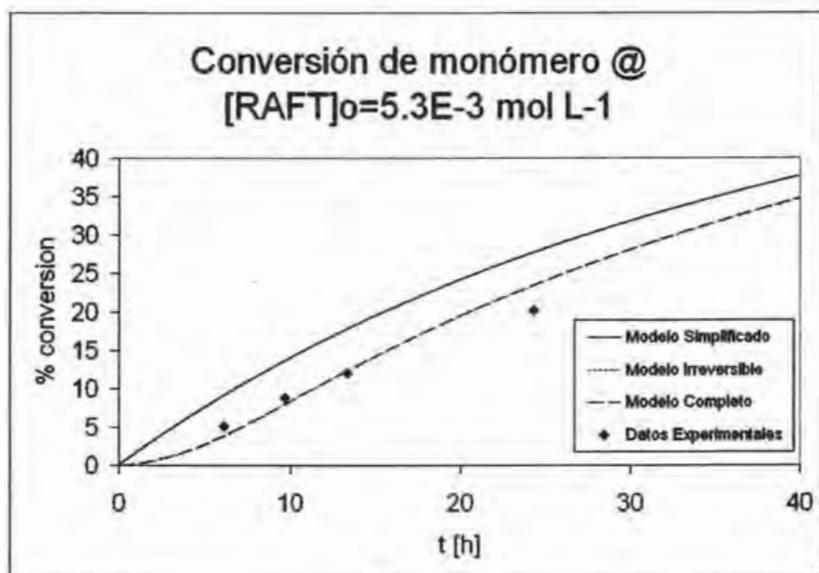


Figura 4.24 Conversión del monómero con una concentración inicial del agente de transferencia de 5.3E-3 mol / L.

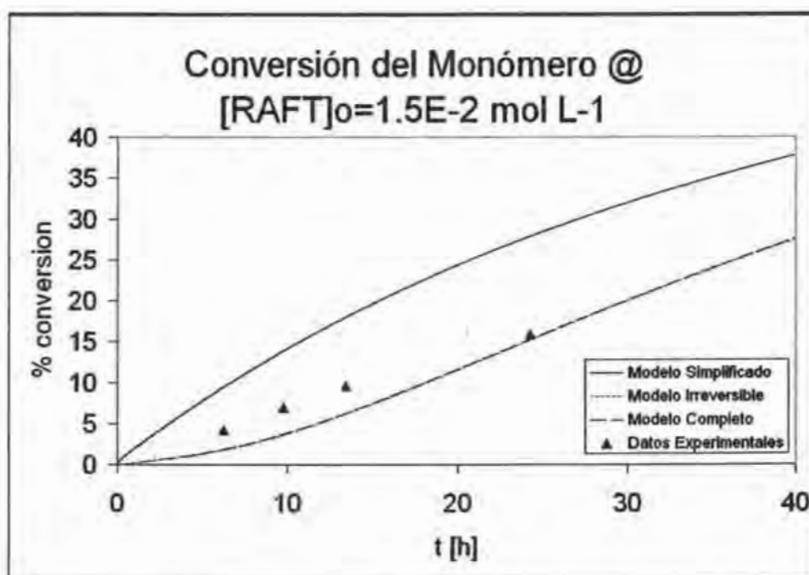


Figura 4.25 Conversión del monómero con una concentración inicial del agente de transferencia de 1.5E-2 mol / L.

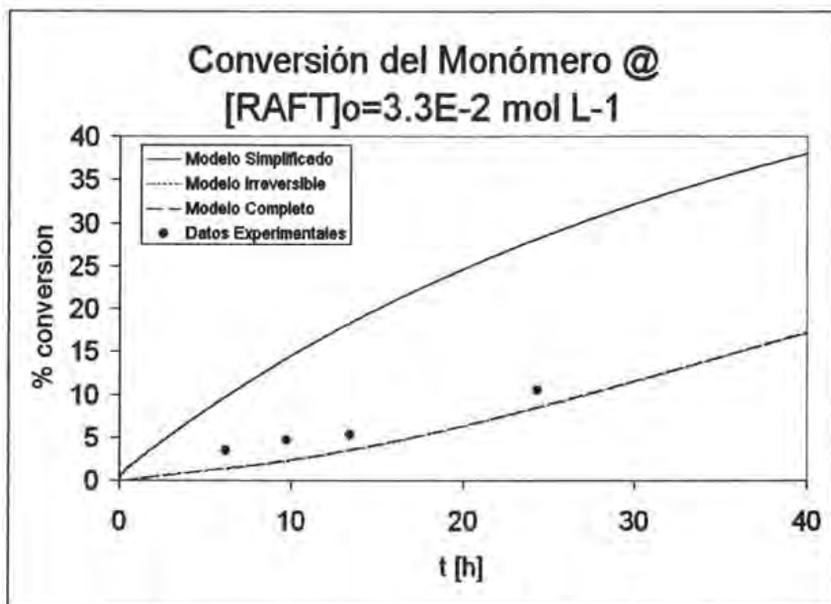


Figura 4.26 Conversión del monómero con una concentración inicial del agente de transferencia de 3.3E-2 mol / L.

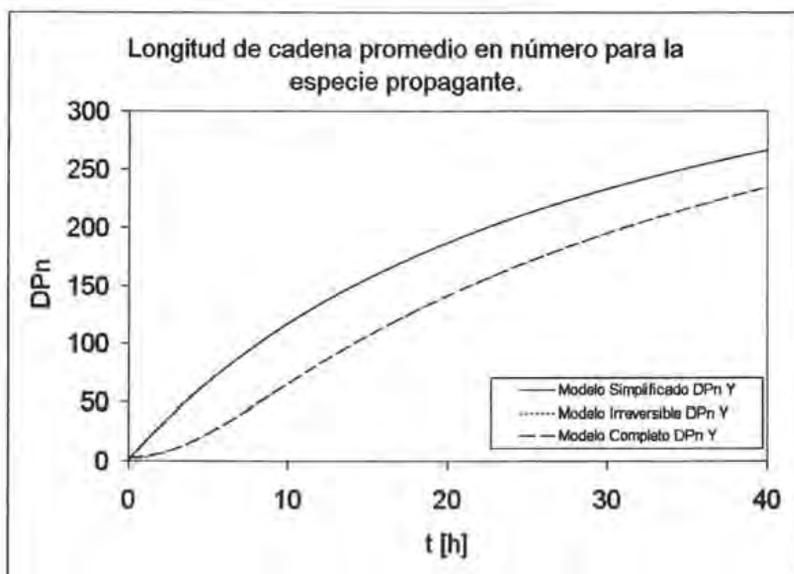


Figura 4.27 Longitud de cadena promedio en número para la especie propagante.

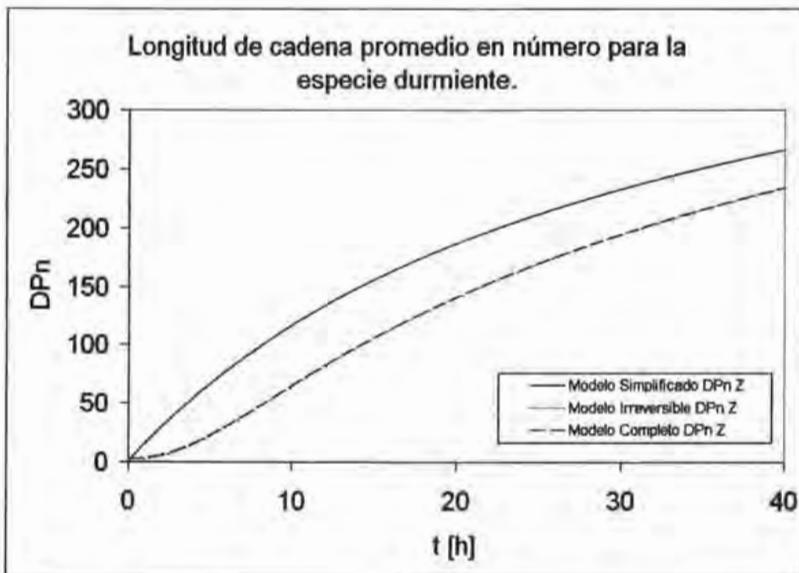


Figura 4.28 Longitud de cadena promedio en número para la especie durmiente.

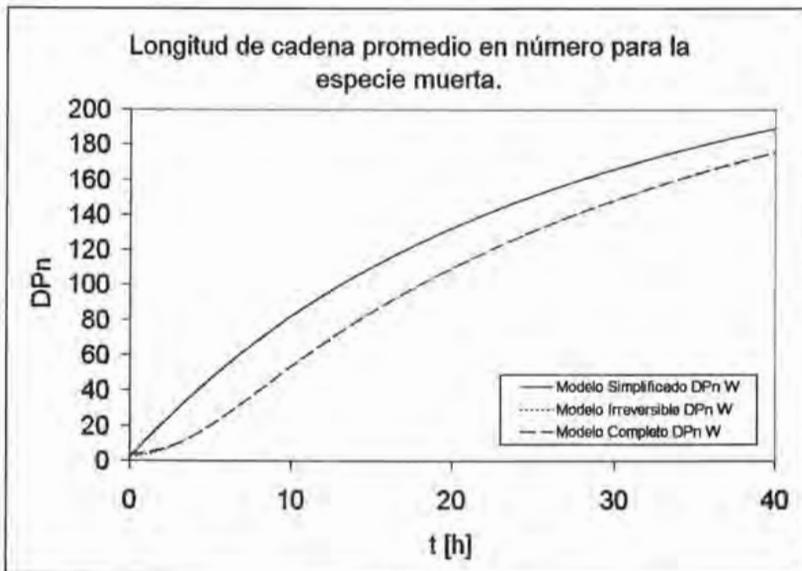


Figura 4.29 Longitud de cadena promedio en número para la especie muerta.

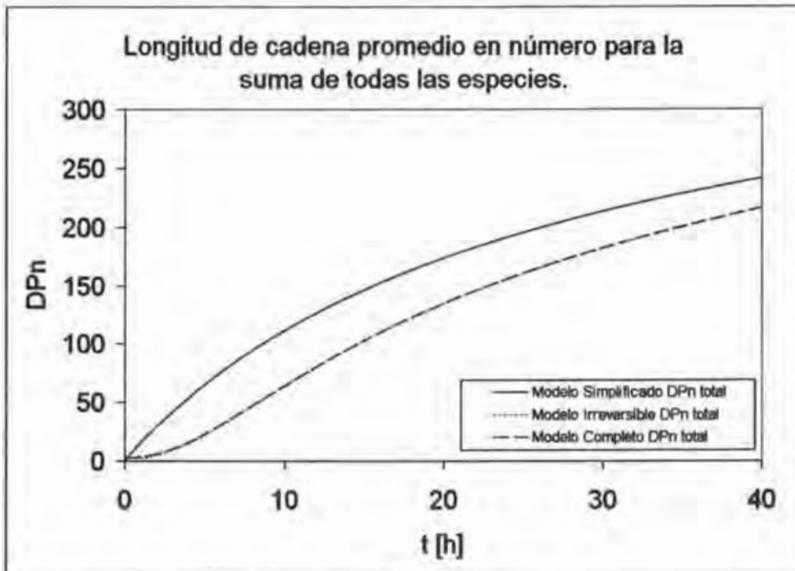


Figura 4.30 Longitud de cadena promedio en número para la suma de todas las especies.



Figura 4.31 Polidispersidad de las especies propagantes

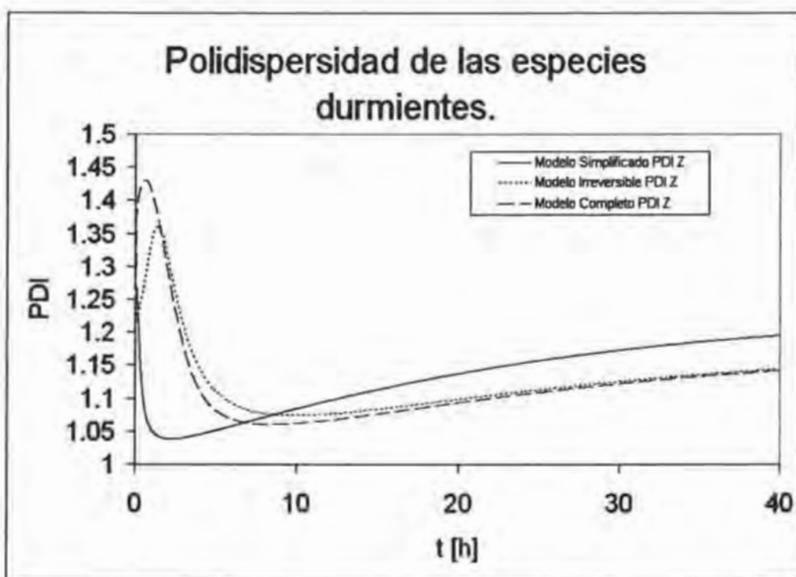


Figura 4.32 Polidispersidad de las especies durmientes.

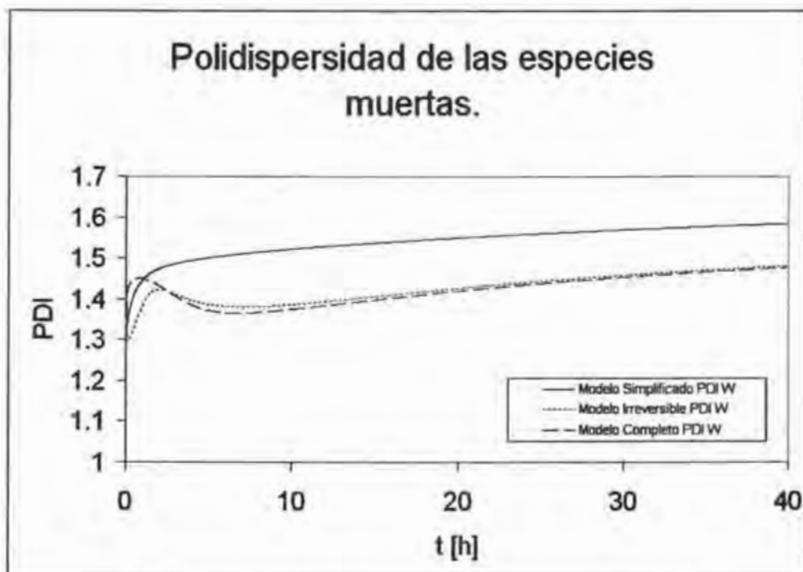


Figura 4.33 Polidispersidad de las especies muertas.

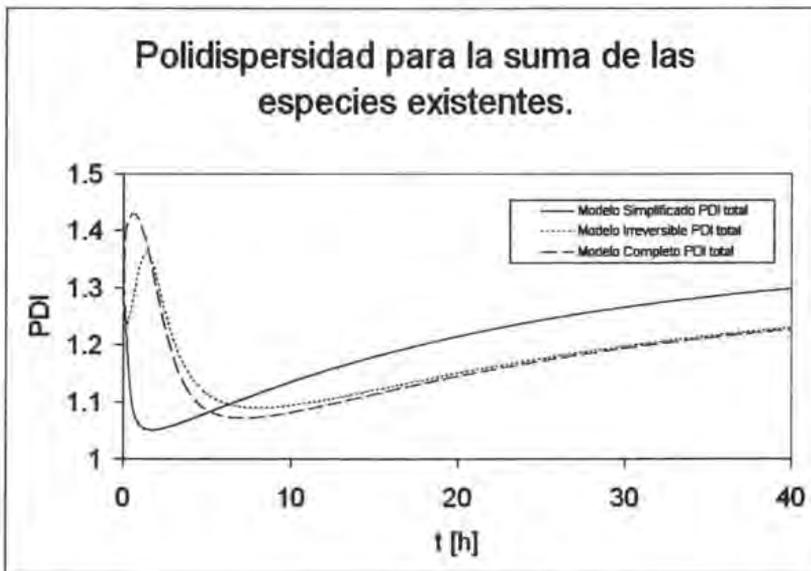


Figura 4.34 Polidispersidad para la suma de las especies.

Dado que no se realizó una estimación de parámetros en este trabajo, solo se obtuvo una aproximación, pero el objetivo de esta sección es solamente realizar simulaciones con parámetros característicos de las polimerizaciones, para verificar su funcionamiento. Por esta razón podemos afirmar que la implementación se realizó de manera correcta.

Tabla 4.6 Resultados experimentales obtenidos de la homopolimerización en masa del estireno mediado por el Cumil Ditiobenzoato @ 60 °C y con una concentración inicial de AIBN del 3.5 mol L⁻¹

Concentración inicial del agente de transferencia RAFT (mol L ⁻¹)	Tiempo (h)	Conversión (%)	
		Primera corrida	Segunda Corrida
2.50E-03	4	4.1	4.2
	8	6.6	6.6
	12	10.4	9.6
	24	22.9	23.8
5.30E-03	4	2.9	3.5
	8	6.7	6.3
	12	11.2	10.7
	24	18.7	19
1.50E-02	4	1.8	1.9
	8	4.6	3.7
	12	7.9	8.9
	24	13.2	14.5
3.30E-02	4	1.3	1.4
	8	2.5	2.2
	12	2.9	3.4
	24	8.1	9.2

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

5. Conclusiones y recomendaciones.

5.1 Conclusiones sobre los objetivos propuestos en la tesis.

Concluiremos punto por punto sobre los objetivos planteados en esta tesis.

- 1) Proponer un mecanismo de reacción general para el proceso RAFT, a partir de los mecanismos propuestos en la literatura.

Para la realización de este trabajo de tesis se preparó una revisión bibliográfica que comprendía trabajos reportados en la literatura hasta el año del 2004. De los artículos revisados se escogieron tres en especial por las siguientes características.

Zhang y Ray ² presentan un modelo sencillo de polimerización controlada por RAFT. Esto otorgaba la oportunidad tanto de validar la implantación de nuestro modelo utilizando el suyo, como de comprobar la correcta asimilación del paquete comercial. En la sección 4.2.1 se presentaron las gráficas que corroboraban esta hipótesis, obteniendo curvas idénticas en todos los casos, por lo que se decidió proseguir con otros mecanismo propuestos por diferentes grupos de trabajo una vez que ya se contaba con la confianza suficiente de una adecuada implementación matemática del nuestro modelo.

Monteiro y Fukuda proponen una variante interesante al modelo cinético de reacción: “la especie aducto de tres brazos”. Debido a la naturaleza química de esta especie, se decidió incluirla en un modelo completo intentando dar peso de ser posible a esta especie para poder analizar su influencia en el sistema completo de polimerización controlada RAFT.

Finalmente, Wulkow^{34, 36} et al.¹ presentaron la manera de modelar mediante el programa PREDICI las especies aducto de dos y tres brazos y también presentan datos experimentales, que podían ser utilizados para realizar comparaciones y de ser necesario estimación de parámetros cinéticos.

2) Obtener un programa de simulación en lenguaje FORTRAN en el cual se engloben los mecanismos de reacción propuestos por Zhang y Ray (2001), Monteiro y Fukuda (2003) y Wulkow et al. (2003), mediante la implementación del mecanismo propuesto en (1).

Todo el capítulo 4 se realizó comparando el programa obtenido en FORTRAN con modelos presentados en la literatura. En la mayoría de los casos, se obtuvieron buenas reproducciones de los modelos reportados por diferentes grupos de trabajo, por lo que se puede considerar cumplido el objetivo de crear un simulador sencillo para el proceso de polimerización controlada por RAFT. Cabe apuntar que la cinética de reacción de las polimerizaciones radicalicas controladas es mucho mas compleja experimentalmente de lo que se presenta en este estudio, dependiendo siempre del tipo de sistema del que se trate, pero se quiere hacer hincapié que este trabajo justifica solo una parte del estudio necesario para obtener un simulador mas complejo de polimerización radicalica controlada.

3) Realizar una comparación de los mecanismos estudiados en (2), con un mecanismo más sencillo que no considera la formación de una especie aducto intermedia en las reacciones de adición –fragmentación, usando un programa de simulación generado en esta tesis (simulador propio).

Durante el desarrollo del simulador, se llegó a postular una hipótesis que justificaba el objetivo número tres de esta tesis, ¿Qué pasa con la especie aducto? ¿Podemos considerar su existencia despreciable considerando que es una especie poco estable? ¿Qué tipo de comportamiento obedece? Equilibrio o Estado estacionario.

Si observamos los resultados del capítulo 4.2.3, podemos concluir que no importa si se supone equilibrio o estado estacionario (no hay mucha diferencia entre el comportamiento de estas), la consideración de esta especie es importante y esta sustentado en las diferencias que existen entre las líneas continuas (modelo completo) y los puntos discontinuos (modelo haciendo las consideraciones anteriores).

- 4) Realizar simulaciones con el programa PREDICI, para validar y comparar los resultados obtenidos y los publicados en literatura.

Finalmente, es importante para este grupo de trabajo asimilar y utilizar herramientas que se encuentran disponibles como lo es el paquete de simulación de procesos de polimerización PREDICI. Hay que puntualizar que se cuentan con pocas herramientas didácticas para la utilización del mismo, como lo sería el manual del usuario, por lo que su utilización necesita estar respaldada por otros resultados publicados en literatura o por resultados obtenidos por otros medio. Es por esto que se escogió la referencia publicada por Wulkow et al¹ donde se puede comparar una simulación obtenida en PREDICI para un modelo similar al nuestro.

En resumen, es importante puntualizar que los resultados obtenidos durante este trabajo de tesis, otorgan buenas aproximaciones cualitativas y cuantitativas de otros modelos ya publicados en literatura.

5.2 Recomendaciones.

Todos los análisis realizados en este trabajo de tesis se sustentan con datos reportados en literatura por distintos grupos de investigación. Una recomendación importante sería realizar trabajo experimental propio el cual permita obtener valores que ayuden inclusive a ajustar parámetros, con lo que se podría inclusive reportar datos cinéticos con sustento experimental.

Otro punto importante es la brecha que existe por la simple y sencilla razón de no contar con otro punto de vista diferente al teórico. Por lo tanto, no se pueden hacer suposiciones que ayuden a desarrollar buenos simuladores que incluyan consideraciones que se toman por hecho en un proceso práctico.

Con base en lo anterior, se postula solo como base para futuros estudios de polimerizaciones específicas, por ejemplo, la polimerización de polimetilmetacrilato,

donde se presenta situaciones más complicadas como incluir efectos difusionales, operación semi-batch, etc.

Otro punto que podría dar más información, sería la comparación de este modelo de polimerización radicalica controlada por RAFT, con otro tipo de controladores, como nitroxidos, etc. Esto podría dar mucha luz en la efectividad del controlador comparado con otros controladores.

- (1) Christopher Barner-Kowollik, Michelle L. Coote, Thomas P. Davis, Leo Radom, Philipp Vana The reversible addition-fragmentation chain transfer process and the strength and limitations of modeling: Comment on “the magnitude of the fragmentation rate coefficient” *J. Polym. Sci. (A)*. 2003, 41(18). 2828-2832.
- (2) Wang, A. R.; Zhu, S. Modeling the reversible addition-fragmentation transfer polymerization process. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003(a), 41, 1553-1566.
- (3) Otsu , T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. A model for living radical polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*. 1982, 3(2), 133 – 140.
- (4) Matyjaszewski, K. Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations. In *Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 768: Washington, 2000; 2-26.
- (5) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, 2002.
- (6) Yan , D.; Jiang, H.; Fan, X. Kinetic model of living radical polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations*. 1996, 5(2), 333 – 345.
- (7) Greszta, D.; Matyjaszewski, K. Mechanism of Controlled/“Living” Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. *Kinetics and Simulations. Macromolecules* 1996, 29 (24), 7661-7670.
- (8) Heuts, J. P. A.; Davis T. P. Atom transfer radical copolymerization kinetics. *Macromolecular Rapid Communications*. 1998, 19(7), 371 – 375.
- (9) Shipp, D. A.; Matyjaszewski, K. Kinetic Analysis of Controlled/“Living” Radical Polymerizations. 1. The importance of Diffusion-Controlled Reactions. *Macromolecules* 1999, 32 (9), 2948-2955.

Bibliografía.

- (10) Shi, A.-C.; Georges, M. K.; Mahabadi, H. K. Kinetics of Controlled 'Living' Free Radical Polymerization: 1. Ideal Case. *Polym. React. Eng.* 1999, 7 (2), 283-300.
- (11) Zhu, S. Modeling of Molecular Weight Development in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* 1999a, 8, 29-37.
- (12) Zhu, S. Modeling Stable Free-Radical Polymerization. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999b, 37, 2692-2704.
- (13) Butté, A.; Storti, G.; Morbidelli, M. Kinetics of 'Living' Free Radical Polymerization. *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54, 3225-3231.
- (14) Chang, T. P.; Le, G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 1999, 32, 2071.
- (15) Shipp, D. A.; Matyjaszewski, K. Kinetic Analysis of Controlled/"Living" Radical Polymerizations by Simulations. 2. Apparent External Orders of Reactants in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 2000, 33 (5), 1553-1559.
- (16) Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. Mechanism and Kinetics of Living Radical Polymerizations. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21 (4), 151-165.
- (17) He, J.P.; Li, L.; Yang, Y.L. Monte Carlo simulation on rate enhancement of nitroxide-mediated living free-radical polymerization. *Macromol. Theory Simul.* 2000, 9, 463-468.
- (18) Faliks, A.; Yetter, R.A.; Floudas, C.A. Optimization of living polymerization through distributed control of a nitroxide radical. *Polymer* 2000, 42, 2061-2065.
- (19) Ward, J. H.; Peppas, N. A. Kinetic Gelation Modeling of Controlled Radical Polymerizations. *Macromolecules* 2000, 33 (14), 5137-5142.

- (20) Krajnc, M; Poljanšek, I.; Golob, J. Kinetic Modeling of Methyl Methacrylate Free-Radical Polymerization Initiated by Tetraphenyl Biphosphine. *Polymer* 2001, 42, 4153-4162.
- (21) Butté, A.; Storti, G.; Morbidelli, M. Evaluation of the chain length distribution in free-radical polymerization, 2 - Emulsion polymerization. *Macromol. Theory Simul.* 2002, 11, 37-52.
- (22) Delgadillo-Velázquez, O.; Vivaldo-Lima, E.; Quintero-Ortega, I. A.; Zhu, S. Effects of Diffusion-Controlled Reactions on Atom-Transfer Radical Polymerization. *AIChE J.* 2002, 48(11), 2597-2608.
- (23) Vivaldo-Lima, E.; Mendoza-Fuentes, A. de J. Development of a kinetic model for iniferter controlled/"living" free radical polymerization considering diffusion-controlled effects. *Polym. React. Eng.* 2002, 10(4), 193-226.
- (24) Bonilla, J.; Saldívar, E.; Flores-Tlacuahuac, A.; Vivaldo-Lima, E.; Pfaendner, R.; Tiscareño-Lechuga, F. Detailed modeling, simulation, and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. *Polym. React. Eng.* 2002, 10(4), 227-263.
- (25) Li, L.; He, J.P.; Yang, Y.L. Monte Carlo simulation on living radical polymerization with RAFT process. *Chem. J. Chinese Univ.-Chinese* 2000, 21, 1146-1148.
- (26) Zhang, M.; Ray, W. H. Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4336-4352.
- (27) Barner-Kowollik, C.; Quinn, J.F.; Morsley, D.R.; Davis, T.P. Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in Cumyl Dithiobenzoate-Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for the Addition-Fragmentation Equilibrium. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001, 39, 1353-1365. (2001).
- (28) Wang, A. R.; Zhu, S. Effects of Diffusion-Controlled Radical Reactions on RAFT Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* 2003(b), 12, 196-208.

Bibliografia.

- (29) Luo, Y.W. Monte Carlo simulations for the very beginning of RAFT seeded emulsion polymerization, *Chem. J. Chinese U.* 2003, 24(10), 1926-1928.
- (30) Prescott, S. W. Chain-Length Dependence in Living/Controlled Free-Radical Polymerizations: Physical Manifestation and Monte Carlo Simulation of Reversible Transfer Agents; *Macromol.* 2003; 36(25); 9608-9621.
- (31) A. David Peklak, Alessandro Butté, Giuseppe Storti, Massimo Morbidelli., A discretization method for computing chain length distributions. *Macromolecular Symposia.* 2004,206, 1. 481-494.
- (32) Aileen R. Wang, Shiping Zhu, Calculations of Monomer Conversion and Radical Concentration in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* 2003,12, 9.663-668.
- (33) Wulkow, M.; Busch, M.; Davis P. T.; Barner-Kowollik, C. Implementing the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in PREDICI. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 1441-1448 (2004)
- (34) Monteiro, M. J.; de Brouwer, H. *Macromolecules* 2001, 34, 349.
- (35) Monteiro, M. J.; Subramaniam, N.; Taylor, J. R.; Pham, B. T. T.; Tonge, M. P.; Gilbert, R. G. *Polymer* 2001, 42, 2403.
- (36) Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 2001, 34, 402.
- (37) Kwak, Y.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Fukuda, T. *Macromolecules* 2002, 35, 3026.
- (38) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, G.; Moad, C. L.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* 1998, 31, 5559.

Bibliografía.

- (39) Monteiro, M. J.; de Brouwer, H. Intermediate Radical Termination as the Mechanism for Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Macromolecules*. 2001; 34(3); 349-352.
- (40) Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate. *Macromolecules*. 2001; 34(3); 402-408.

APÉNDICE 1

PAQUETE DE SIMULACIÓN PREDICI®

A.1.1 CARACTERÍSTICAS

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

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

El paquete de simulación PREDICI® utiliza el método de Galerkin para variables discretas para el cálculo de las distribuciones completas de tamaño de cadena de macromoléculas.

Este poderoso algoritmo es combinado con la simulación de los componentes adicionales de reacción, así como las variables del reactor.

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

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

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

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

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

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

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

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

A.1.2 MODELADO EN PREDICI

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

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

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

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

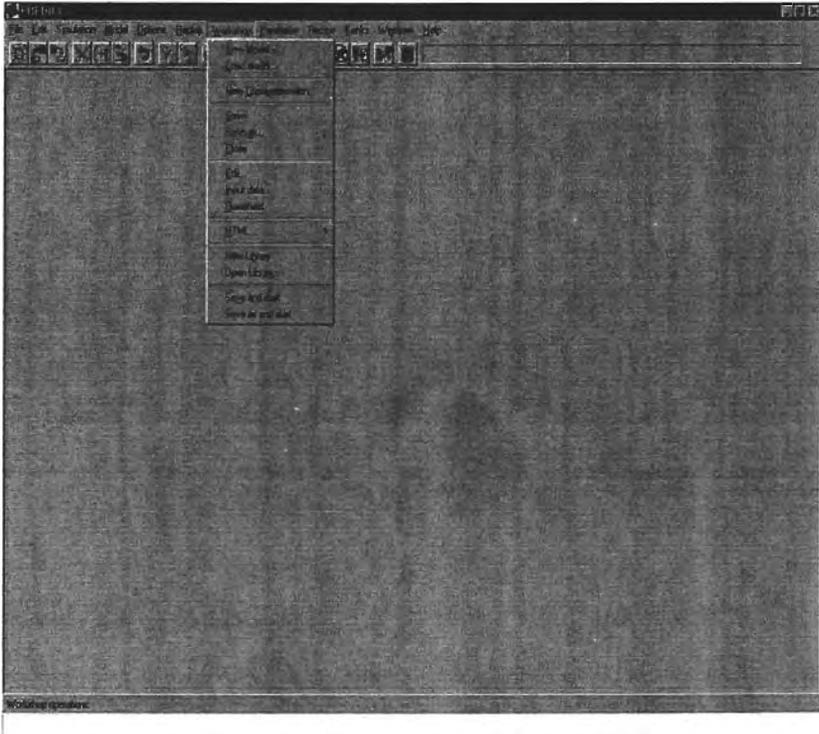


Figura A.1 Pantalla principal del simulador PREDICI®

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

La opción "Simulation mode" es muy importante dentro del simulador ya que se selecciona el tipo de cálculo de la distribución de tamaño de cadena que queremos

utilizar. En el caso de seleccionar “Moments”, la simulación se llevará a cabo en menor tiempo; sin embargo, como se mostrará más adelante, no todos los pasos de reacción predeterminados dentro del paquete pueden construir el sistema completo de ecuaciones diferenciales para el cálculo de momentos. Es importante por lo tanto observar que los pasos de reacción incluidos en el modelo correspondan a la opción de simulación seleccionada.

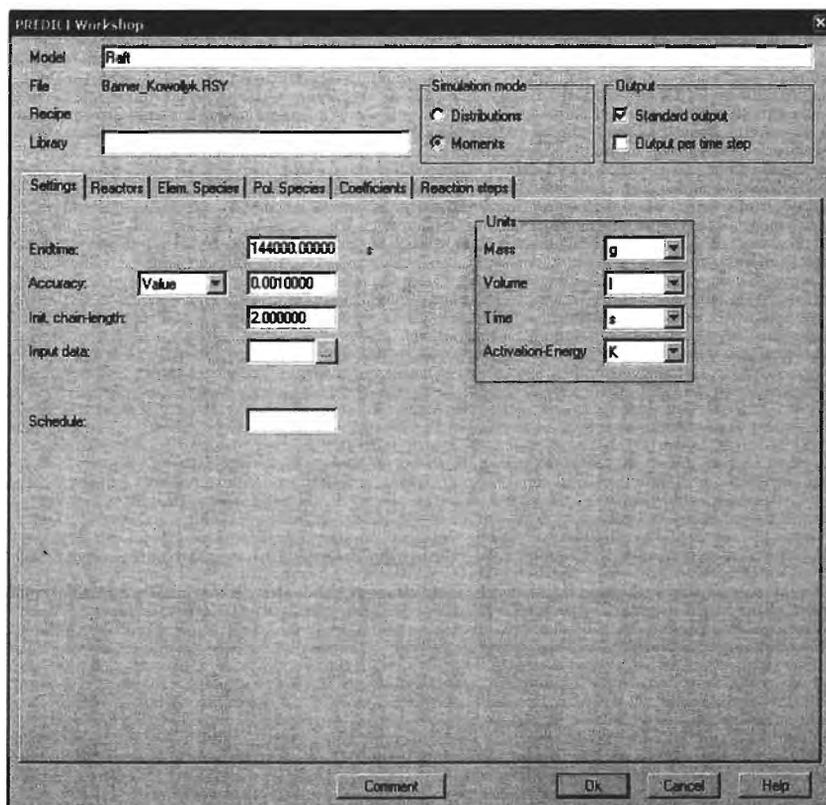


Figura A.2 Pantalla principal para la creación de un modelo de simulación

La opción “Output” nos permite seleccionar entre dos opciones, la “Standard output”, en la cual se reportan los datos para cada reactante de bajo peso molecular, las variables del reactor, los valores promedio y de momentos de los reactantes de alto peso molecular para el tiempo de reacción final o bien la opción “Out per time step” en la

cual se observa la actualización de todas las gráficas durante toda la simulación, esta última es una opción que requiere mayor tiempo para llevarse a cabo.

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

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

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

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

A.1.2.1 REACTORES

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

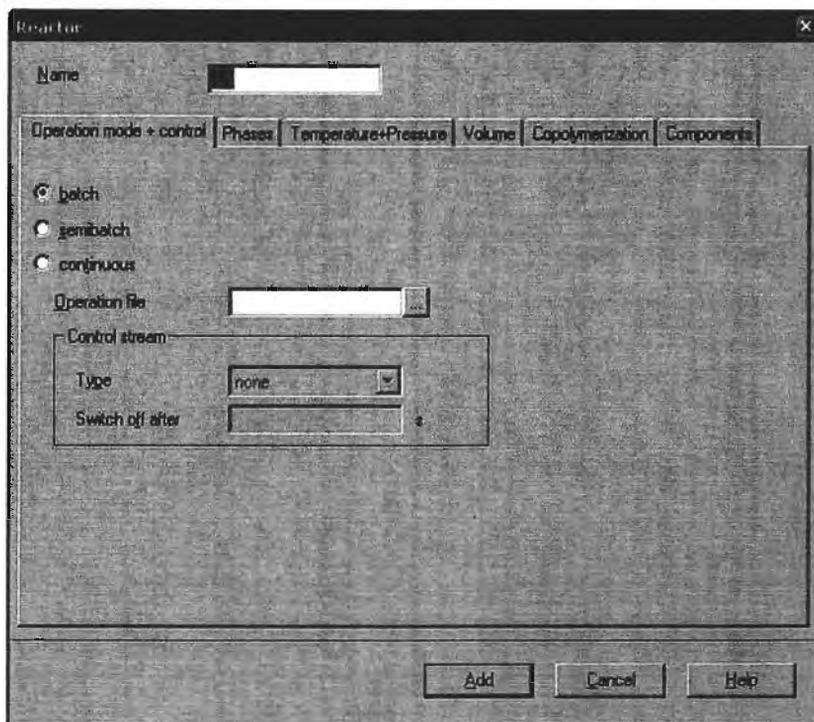


Figura A.3 Pantalla correspondiente al tipo de reactor y las condiciones de operación

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

A.1.2.2 ESPECIES DE BAJO PESO MOLECULAR

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

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

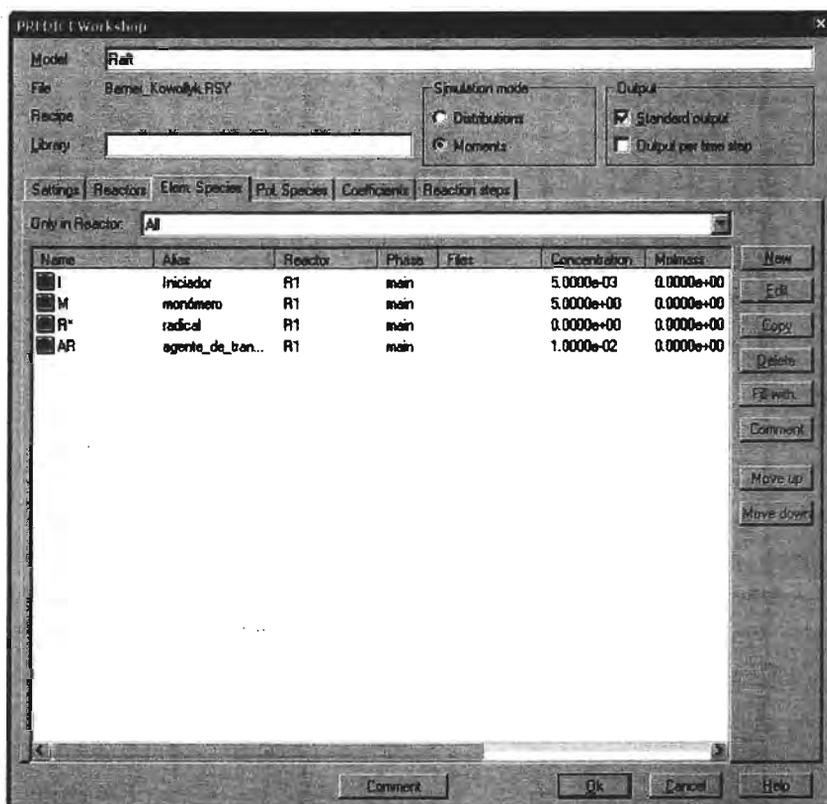


Figura A.4 Especies Moleculares de bajo peso molecular presentes en el modelo

A.1.2.3 ESPECIES DE ALTO PESO MOLECULAR

En la ficha “Pol. Species” se declaran las especies poliméricas presentes en el sistema, declarando el nombre, su concentración inicial, la densidad, el reactor en que se encuentra, su peso molecular, la fase en que se encuentra y las opciones de salida de los

resultados para estas especies (Figura A.5). Es en este apartado donde se declaran las tres especies poliméricas declaradas en el modelo de simulación, el polímero vivo, el muerto y el durmiente.

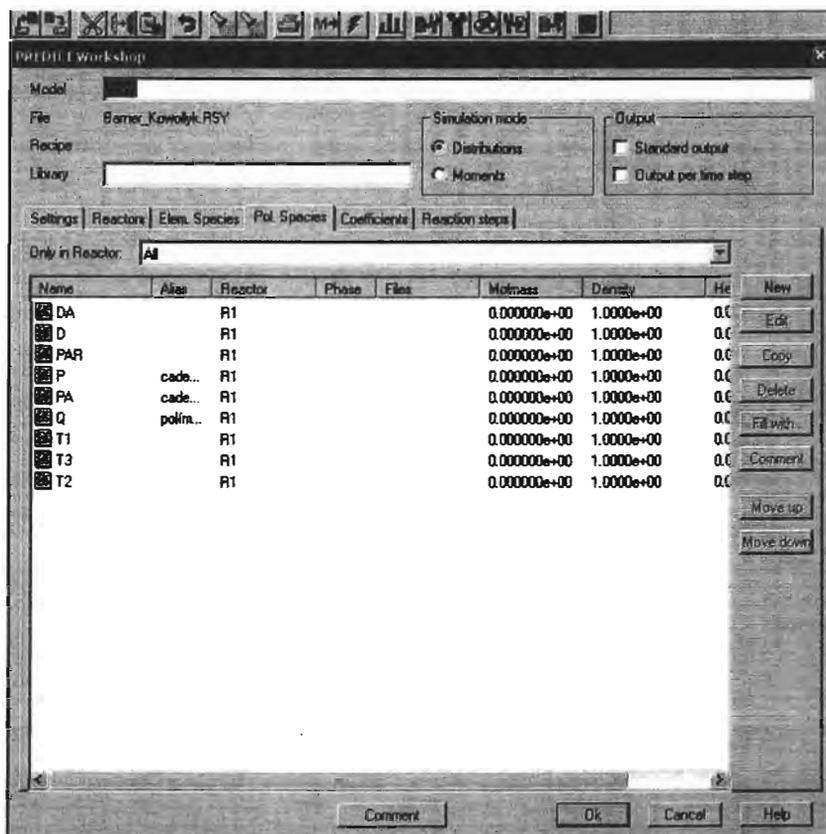


Figura A.5 Especies poliméricas presentes en el modelo

A.1.2.4 COEFICIENTES

En la plantilla “Coefficients” se declaran los coeficientes o parámetros cinéticos que requiere el sistema. Se crean haciendo clic en el botón NEW, donde aparece la ventana de diálogo para poner los datos referentes a cada coeficiente como el nombre, el valor numérico, o la expresión de Arrhenius del coeficiente. Los coeficientes en forma de Arrhenius se deben relacionar con un reactor y su temperatura; además, se alimentan

el factor pre-exponencial y la energía de activación tal y como se aprecia en la *Figura A.6*.

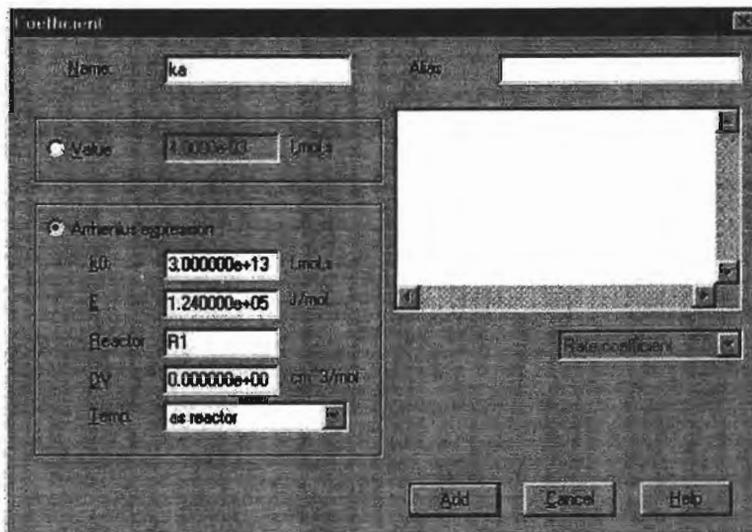


Figura A.6 Ventana que permite introducir los coeficientes presentes en el modelo

A.1.2.5 REACCIONES QUE INTEGRAN EL MODELO

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

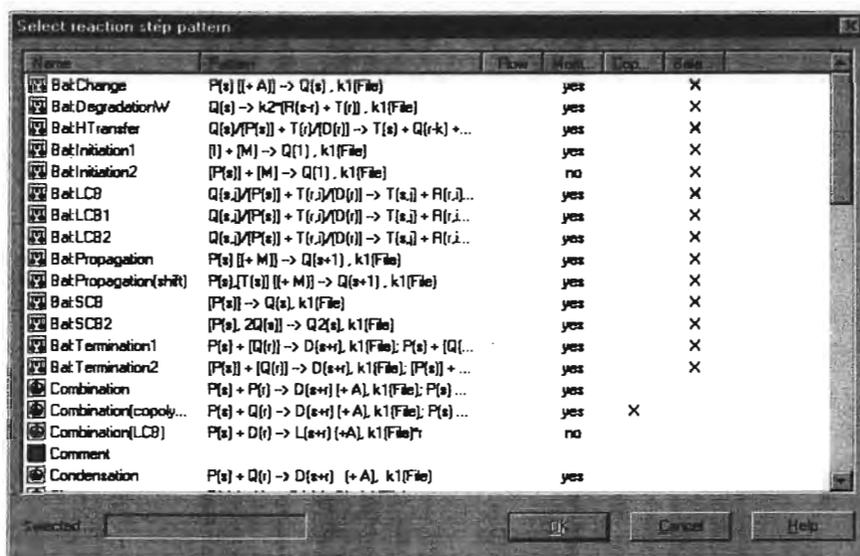


Figura A.7 Menú de reacciones predeterminadas a escoger dentro del simulador

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

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

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

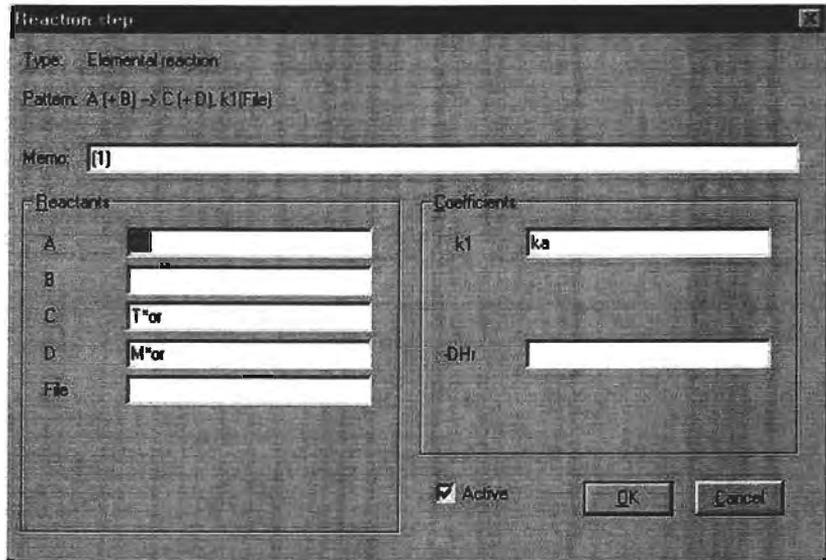


Figura A.8 Ejemplo de una reacción seleccionada dentro del menú predeterminado

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

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

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

para distintos modelos, lo importante es que coincidan los nombres de las variables presentes en el modelo con aquellos de las variables que se utilizan dentro de estos archivos.

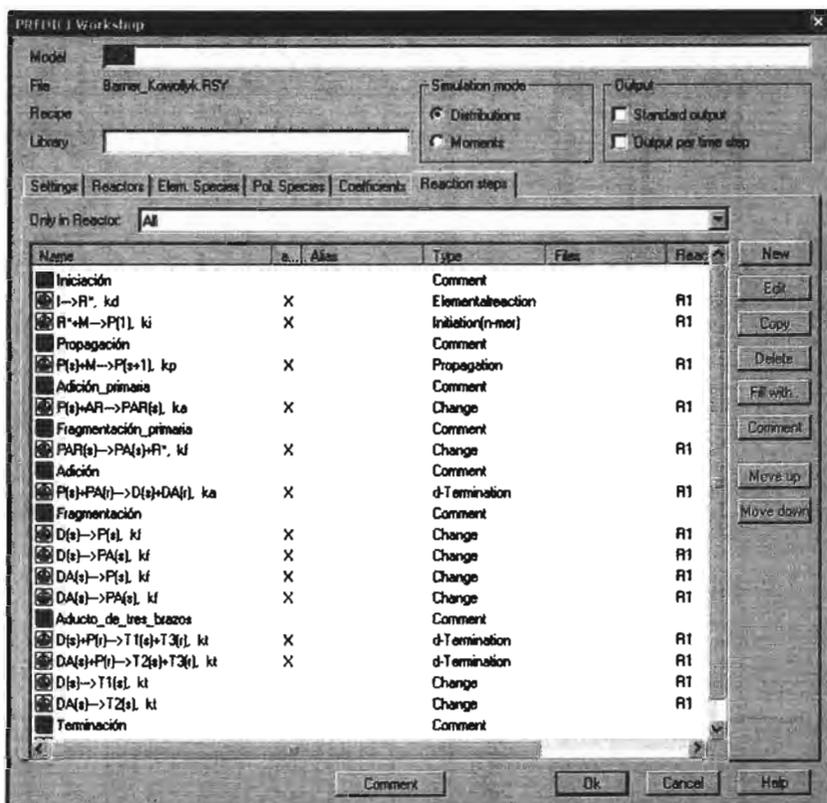


Figura A.9 Esquema Cinético completo dentro del modelo

A.1.2.6 SIMULACIÓN

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

Posteriormente se usa la orden SIMULATION/INTEGRATION para iniciar la simulación.

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

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

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