



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA-POLÍMEROS

MODELACIÓN DE COPOLIMERIZACIONES CONTROLADAS EN DIÓXIDO DE
CARBONO SUPERCRÍTICO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. I. PORFIRIO LÓPEZ DOMÍNGUEZ

TUTOR PRINCIPAL
Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA, FACULTAD DE QUÍMICA
COMITÉ TUTOR
Dr. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE, FACULTAD DE QUÍMICA
Dr. MARTÍN RIVERA TOLEDO, UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

CIUDAD DE MÉXICO (SEPTIEMBRE) 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA

Secretario: Dr. JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR

1 er. Vocal: Dr. MARTÍN RIVERA TOLEDO

2 do. Vocal: Dr. MIKHAIL ZOLOTUKHIN

3 er. Vocal: Dr. FRANCISCO VIDAL CABALLERO
DOMÍNGUEZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Laboratorio de reactores de polimerización D-324B, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA



FIRMA

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de las siguientes instituciones:

- a) Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización de la tesis y por financiación al proyecto CB 239364, “Estudio teórico-experimental sobre síntesis de hidrogeles poliméricos vía polimerización RAFT para la liberación controlada de principios activos”.
- b) Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM), proyectos PAPIIT IG100718, “Procesos de biorefinación a partir de un proceso de deconstrucción ácida en fase gas de materiales lignocelulósicos”, e IV100119, “Desarrollo de nuevas tecnologías de producción de lignosulfonatos, celulosa, ácido láctico, bioetanol y materiales híbridos a partir de residuos agroindustriales”.
- c) Facultad de Química, UNAM, PAIP 5000-9078 y PAIP 5000-9064.
- d) Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC-UNAM), Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC 316.
- e) Posgrado UNAM, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (PMyDI), por apoyo en asistencia a congresos.

Resumen

El objetivo de este proyecto es calcular las propiedades de los materiales poliméricos formados a partir de monómeros vinílicos en la presencia de controladores en dióxido de carbono supercrítico. La polimerización ocurre en dos fases: la fase rica en CO₂ (continua) y la fase rica en polímero (dispersa). Para estudiar el comportamiento cinético, se acoplan modelos cinéticos, monofuncionales o multifuncionales, basados en el método de momentos con modelos de partición de componentes.

Se abordan principalmente las homo- y copolimerizaciones radicáticas por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) de estireno, estireno con divinilbenceno y metacrilato de metilo a diferentes temperaturas y presiones. Las predicciones del modelo se comparan con datos experimentales de conversión de monómero contra tiempo, masa molar contra conversión y dispersidad de masa molar contra conversión. Para el caso de la copolimerización de estireno y divinilbenceno, también se analizan los datos de fracción gel e hinchamiento del material polimérico en función de la conversión.

Se usan tres modelos para la partición del monómero y CO₂. El primer modelo, modelo A, considera ecuaciones semiempíricas basadas en solubilidad de monómero en CO₂. El segundo, modelo B, se desarrolla en el software Predici®, en el cual se usan los pasos de reacción *Phase-Exchange* y *k(s)-Termination*. En el tercer modelo se aplica la ecuación de estado PC-SAFT; los parámetros de interacción binaria se estiman con datos de equilibrios L-L y L-V.

El modelo A se aplica al estudio de la copolimerización de estireno y divinilbenceno, en donde se analiza principalmente el efecto de la cantidad del agente RAFT. Al aumentar la cantidad de agente RAFT disminuye la rapidez de polimerización y se retrasa el punto de gelación.

Se comparan los modelos A y B en el análisis de la polimerización de estireno. Con el modelo A, se observan concentraciones altas del monómero en la fase dispersa que son similares a las obtenidas en polimerizaciones en masa, mientras que las predichas con el modelo B siguen los perfiles típicos de reacciones en solución. La polimerización de MMA se estudió con los modelos A, B y C. La ecuación de estado PC-SAFT se usa para estimar el punto en el que los oligómeros son insolubles en CO₂. Los tres modelos capturan el efecto de la temperatura. En el caso del efecto de la presión, se obtienen los mejores resultados con el modelo C.

Se explora la aplicación del algoritmo estocástico de Gillespie a polimerizaciones controladas de estireno, MMA y acrilonitrilo a varias condiciones experimentales. En especial, se analiza un nuevo tipo de polimerización controlada iniciada por N-hidroxiftalamida (NHPI) y xantona. La eficiencia de NHPI es baja (< 0.2), por lo cual se obtienen distribuciones amplias de longitud de cadena. También se aborda el efecto de la concentración de XT, monómero y tipo de polímero.

Finalmente, se enfatiza la aplicación de la ecuación de estado PC-SAFT en la descripción de sistemas poliméricos. Los modelos desarrollados se pueden acoplar con otras herramientas numéricas de optimización y evaluación económica del proceso.

Contenido

1. Introducción	2
1.1 Antecedentes	5
1.2 Objetivos e Hipótesis	14
2. Polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP): Aplicación del método de los momentos	16
2.1 Modelación de polimerizaciones ATRP	16
2.2 Modelación de polimerizaciones RAFT	19
3. Análisis de polimerizaciones en CO ₂ supercrítico	31
3.1 Modelo A: ecuaciones de Kiparissides	31
3.2 Modelo B: <i>Pasos de reacción</i> en el software Predici®	33
3.3 Modelo C: Aplicación de la ecuación de estado PC-SAFT	35
3.4 Implementación numérica	41
3.5 Aplicación a sistemas en CO ₂ supercrítico	42
4. Aplicación del algoritmo estocástico de Gillespie (AEG) a polimerizaciones RDRP	71
4.1 Aplicación a la polimerización ATRP	73
4.2 Simulación de polimerizaciones RAFT	80
4.3 Aplicación a procesos novedosos	82
5. Conclusiones	88
6. Trabajos derivados de la tesis	89
7. Referencias	90

1. Introducción

En este capítulo se presentan los tipos de polimerizaciones controladas con y sin entrecruzamiento, así como sus principales características y aplicaciones. Después, se describen las herramientas numéricas que se usarán en el análisis de los casos de estudio. Finalmente, se definen los objetivos principales, hipótesis y estrategia para alcanzar los objetivos propuestos.

La polimerización convencional por radicales libres (FRP, por sus siglas en inglés de *free radical polymerization*) es un método muy versátil para la producción de una gran cantidad de materiales poliméricos a gran escala, en reactores homogéneos o heterogéneos [1, 2]. El mecanismo de reacción de las polimerizaciones por radicales libres incluye principalmente tres etapas: iniciación, en la que los radicales libres se generan mediante la descomposición de un compuesto orgánico o inorgánico con grupos funcionales tales como peróxidos y nitrilos; propagación, la cual consiste en la formación de moléculas poliméricas largas mediante la adición de monómero a los radicales libres primarios; terminación, etapa donde las moléculas poliméricas reaccionan para formar moléculas de polímero inactivo o muerto, las cuales no pueden experimentar propagación [3]. La **Tabla 1.1** muestra el esquema de polimerización descrito. Estas reacciones son aleatorias, por lo que se forman moléculas poliméricas de baja y alta masa molar, es decir, se obtiene una distribución de masas molares (ver **Figura 1.1**).

En una FRP la reacción que ocurre con más frecuencia es la propagación, por lo cual desde el inicio de la reacción se obtienen radicales polímeros de gran tamaño. No obstante, en la reacción de terminación pueden reaccionar radicales poliméricos de tamaños diferentes produciendo polímero inactivo de diferentes tamaños, como se observa en la **Figura 1.1**. Por otro lado, si se requiere la producción de polímero con menores masas molares se pueden utilizar los denominados agentes de transferencia de cadena (CTA, *chain transfer agent*), ver última entrada de **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1 Mecanismo de reacción para FRP

Reacción	Representación	Coefficiente cinético	Comentarios
Iniciación	$I \rightarrow 2R_{in}^*$	f, k_d	f es la eficiencia del iniciador
Propagación	$R_{in}^* + M \rightarrow R(1)$ $R(s) + M \rightarrow R(s + 1)$	k_p	Los coeficientes cinéticos se pueden determinar por técnicas de polimerización por láser [4]. $R(s)$ y $P(s)$ se definen como radicales poliméricos y polímero inactivo, respectivamente.
Terminación	$R(s) + R(r) \rightarrow P(s + r)$ $R(s) + R(r) \rightarrow P(s) + P(r)$	k_{tc} k_{td}	
Transferencia de cadena a CTA	$R(s) + CTA \rightarrow P(s) + CTA^*$ $CTA^* + M \rightarrow R(1)$	k_{fCTA}	Limita el tamaño de los radicales poliméricos.

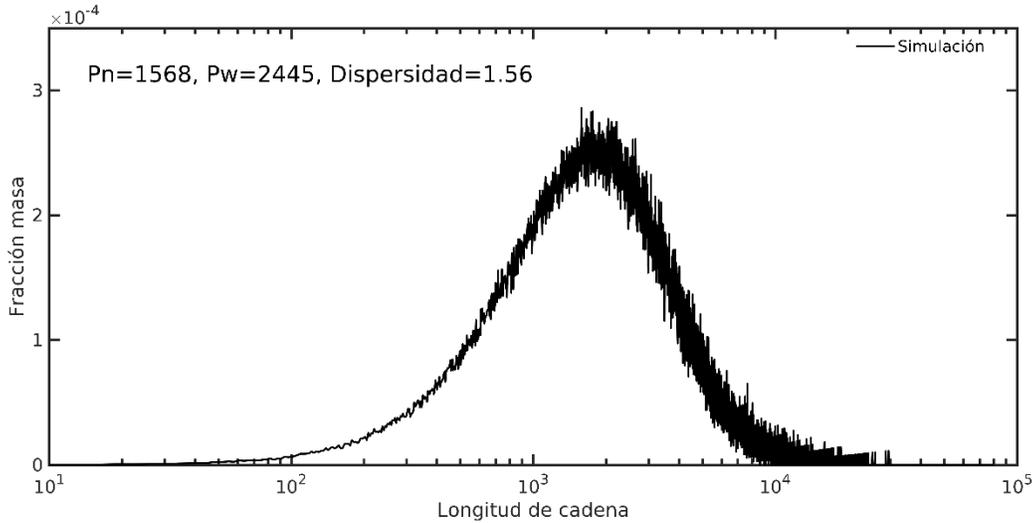


Figura 1.1 Distribución de longitudes de cadena de polímero inactivo para FRP de estireno a 60 °C, usando AIBN como iniciador. El perfil se calculó usando un método estocástico desarrollado por el autor.

Los promedios en número (\bar{P}_n) y masa (\bar{P}_w) de longitud de cadena, definidos en las **Ecuaciones (1.1) y (1.2)**, se calculan tomando en cuenta la fracción mol (x_s) y masa (w_s), respectivamente, de cada especie polimérica, $Pol(s)$, en el volumen del reactor. La dispersidad de masa molar, \mathcal{D} , se define en la **Ecuación (1.3)** y es proporcional a la varianza de la distribución de longitud de cadena, Ecuación 1.4 [3]. En este contexto la cromatografía de permeación de gel (GPC, *gel permeation chromatography*) es ampliamente usada en la determinación experimental de \bar{P}_n y \mathcal{D} [5].

$$\bar{P}_n = \sum_{s=1}^{\infty} s \times x_s, \quad (1.1)$$

$$\bar{P}_w = \sum_{s=1}^{\infty} s \times w_s, \quad (1.2)$$

$$\mathcal{D} = \bar{P}_w / \bar{P}_n, \quad (1.3)$$

$$\sigma^2 = \bar{P}_n^2 (\mathcal{D} - 1); \quad (1.4)$$

Durante las últimas tres décadas, un tema importante en la investigación en el campo de procesos poliméricos ha sido el desarrollo de las técnicas experimentales conocidas como polimerizaciones radicálicas por desactivación reversible (RDRP, *reversible deactivation radical polymerization*) o polimerizaciones radicálicas controladas (CLRP, *controlled/living radical polymerization*) [6]. En general, hay tres tipos de polimerizaciones controladas, los cuales permiten un equilibrio entre cadenas radicálicas, $R(s)$, y especies poliméricas durmientes, $PA(s)$ [7], ver **Tabla 1.2**.

Los sistemas RDRP más estudiados son la polimerización radicálica mediada por nitroxidos (NMP, *nitroxide-mediated radical polymerization*), la polimerización radicálica por transferencia

de átomo (ATRP, *atom transfer radical polymerization*) y la polimerización radicalica por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT, *reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*) [8-10]. También se han reportado otras técnicas como las polimerizaciones radicalicas mediadas por organometales (OMRP, *organometallic-mediated radical polymerization*), organoheteroátomos (OHRP, *organoheteroatom-mediated radical polymerization*) y por transferencia de yodo (RITP, *reverse iodine transfer polymerization*) [11].

Si la rapidez de desactivación de radicales poliméricos es mayor que la rapidez de terminación, entonces los radicales poliméricos pueden aumentar su tamaño casi uniformemente. Cuando el controlador es efectivo, \bar{P}_n aumenta linealmente con la conversión, x , cuya pendiente es el cociente entre las cantidades iniciales de monómero y controlador:

$$\bar{P}_n = [M]_0 x / [\text{Controlador}]_0; \quad (1.5)$$

Las propiedades de los polímeros con estructura controlada se han aprovechado en varias aplicaciones en diversos mercados como detergentes, cosméticos, salud, recubrimientos, adhesivos, membranas, tratamiento de agua, recuperación de petróleo, electrónica y aeroespacial [11].

Tabla 1.2 Mecanismo para polimerizaciones radicalicas controladas, A^\bullet es un radical estable y Cat es un metal de transición (e.g. Cu y Fe).

Método RDRP	Representación	Coefficiente cinético	Ejemplos
Desactivación reversible por combinación	$PA(s) \rightleftharpoons R(s) + A^\bullet$	k_{act}, k_{deact}	NMP (1986) OMRP
Transferencia degenerativa	$PA(s) + R(r) \rightarrow R(s) + PA(r)$	k_{tr}	RAFT (1998), OHRP, RITP
Transferencia de átomo	$PA(s) + Cat \rightleftharpoons R(s) + ACat$	k_{act}, k_{deact}	ATRP (1995)

Los compuestos usados en las polimerizaciones RDRP se conocen comúnmente como controladores RDRP. Actualmente, algunas compañías como Strem [12] y Sigma-Aldrich [13] venden controladores RDRP para procesos poliméricos específicos y sus aplicaciones. Algunas corporaciones que han producido polímeros a escala industrial son Rhodia, ATRP Solutions, Kaneka, Mitsubishi, Orica Consumer Products, Warmick Effect Polymers, PPG y Encapson [11].

1.1 Antecedentes

1.1.1 Polimerización RAFT

Desde el anuncio en literatura abierta de la polimerización RAFT mediada por compuestos tiocarbonilto en 1998, la investigación de la polimerización RAFT se ha centrado en la síntesis de agentes RAFT, cinética y síntesis de polímeros con arquitecturas definidas [8-10]. Los compuestos tiocarbonilto (agentes RAFT) permiten la síntesis de productos poliméricos novedosos en reactores por lotes, semi-continuos o continuos (CSTR y PFR) [1, 2]. Para la elección del agente RAFT (**Figura 1.2**), es necesario tomar en cuenta el tipo de monómero que se desea polimerizar y las condiciones de reacción.

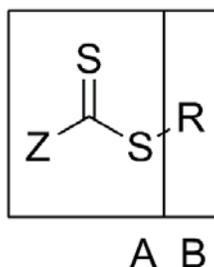
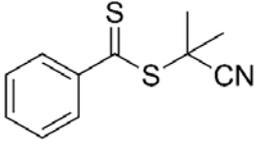
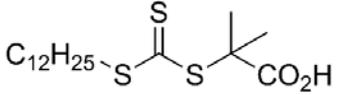
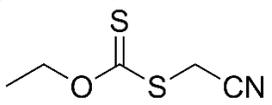
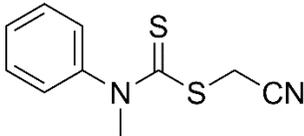
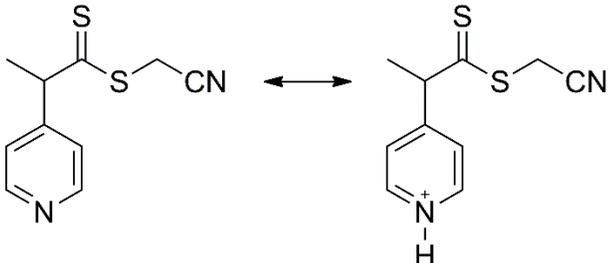


Figura 1.2 Agente RAFT

La efectividad de los agentes RAFT está determinada por los sustituyentes *R* y *Z*. Los ditióésteres y tritiocarbonatos son apropiados para la polimerización de monómeros más activados (MAMs, *more activated monomers*) como metacrilato de metilo (MMA, *methyl methacrylate*), ácido metacrílico (MAA, *methacrylic acid*), metacrilamida de hidroxipropilo (HPMAM, *hydroxypropyl methacrylamide*), acrilato de metilo (MA, *methyl acrylate*), ácido acrílico (AA, *acrylic acid*), acrilamida (AM, *acrylamide*), acrilonitrilo (AN, *acrylonitrile*) y estireno (Sty, *styrene*). Se recomienda el uso de xantatos y ditiocarbamatos de dialquilo para la polimerización de monómeros menos activados (LAMs, *less activated monomers*) como acetato de vinilo (VAc, *vinyl acetate*), N-vinilpirrolidona (NVP, *N-vinylpyrrolidone*) y N-vinilcarbazol (NVC, *N-vinylcarbazole*) [12]. Algunos ejemplos de agentes RAFT se presentan en la **Tabla 1.2**. Recientemente, se reportó una nueva clase de agentes RAFT conocidos como cambiables (*Switchable*), exclusivos para la síntesis de copolímeros en bloque tipo poli(MAM-b-LAM).

Para la generación de radicales libres primarios se pueden usar iniciadores térmicos como azobisisobutironitrilo (AIBN, *azobisisobutyronitrile*) o persulfato de potasio (KPS, *potassium persulfate*). Las primeras moléculas de radicales poliméricos se forman cuando los fragmentos del iniciador reaccionan con moléculas de monómero. En la reacción de propagación, el tamaño de los radicales poliméricos aumenta con la adición de más monómero. Al inicio de la reacción, la presencia del agente RAFT lleva a la formación de moléculas de polímero durmiente (agente macro-RAFT) a través de las reacciones reversibles de adición a agente RAFT y primera fragmentación, ver **Tabla 1.3**.

Tabla 1.2 Agentes RAFT usados en la polimerización de monómeros vinílicos [12].

Agente RAFT	Ejemplo	Monómeros
Ditioéster		MMA, MAA, HPMAM
Tritiocarbonatos		MMA, MAA, HPMAM, St, MA, AA, AM, AN
Xantatos		VAc, NVP, NVC
Ditiocarbamatos		VAc, NVP, NVC
Cambiables		Copolímeros en bloque poli(MAM-b-LAM)

1.1.2 Polimerización ATRP

La polimerización ATRP fue reportada por primera vez en 1995 y desde entonces se han hecho muchas investigaciones para mejorarla [14]. Se usan compuestos halogenuros de alquilo para la generación de radicales libres primarios mediante la transferencia del halógeno a un catalizador que comúnmente es un complejo de transición. En la **Tabla 1.4** se muestra el esquema de polimerización.

Tabla 1.3 Mecanismo para polimerización RAFT de Sty usando AIBN y agente RAFT, n, m y $p \geq 0$.

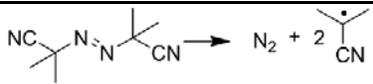
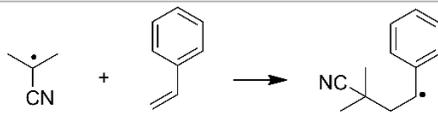
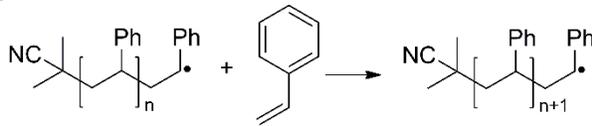
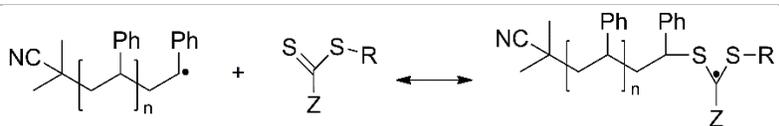
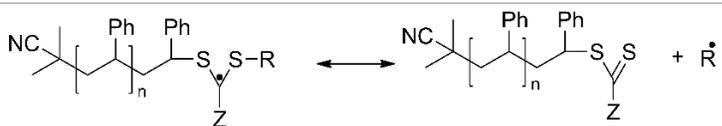
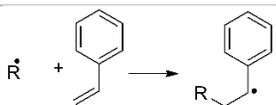
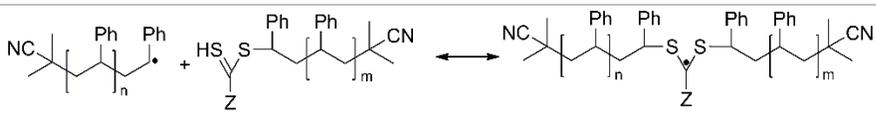
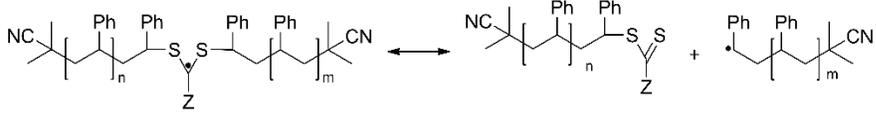
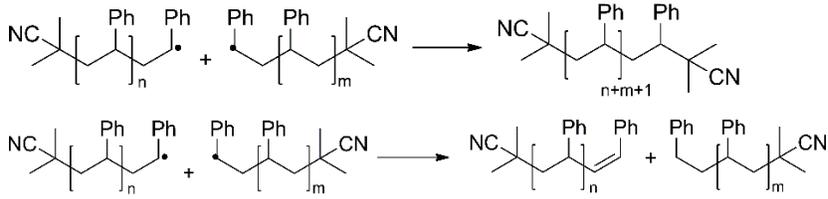
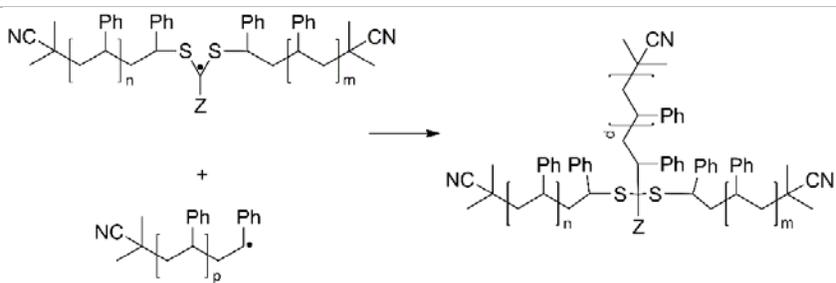
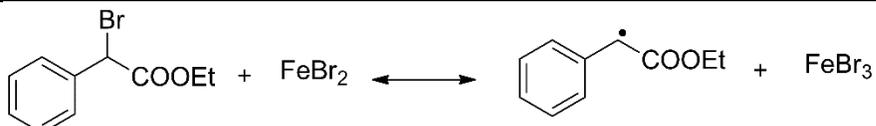
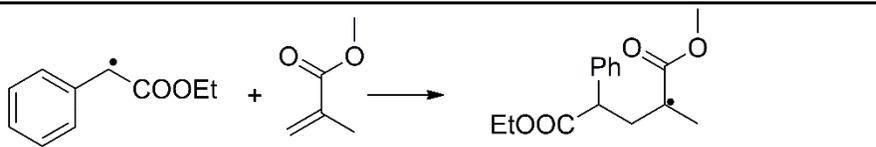
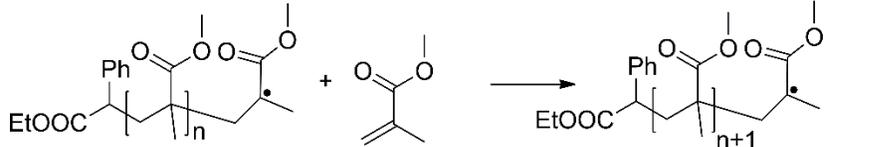
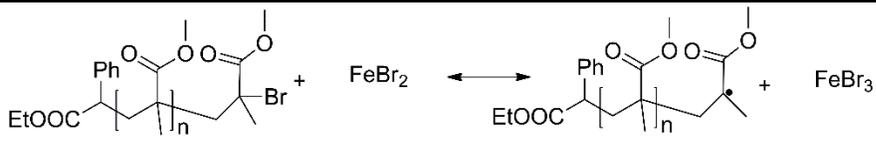
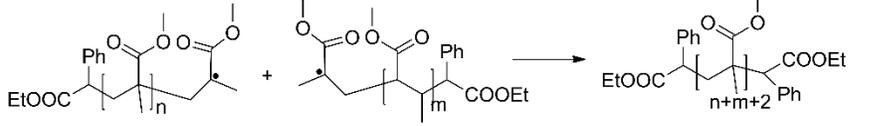
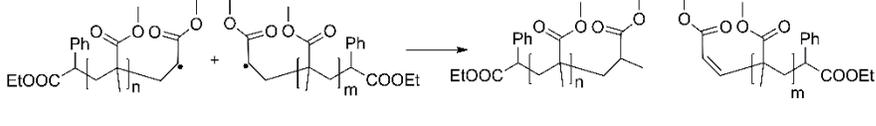
Reacción	Representación	k_j
1. Iniciación		f, k_d
2. Primera propagación		k_i
3. Propagación		k_p
4. Adición a agente RAFT		k_{add}, k_{add}
5. Primera Fragmentación		k_{bd}, k_{bd}
6. Reiniciación de B^\bullet		k_p
7. Adición		k_a, k_a
8. Fragmentación		k_b, k_b
9. Terminación por combinación y desproporción		k_{tc}, k_{td}
10. Terminación radicalica intermedia		k_{tir}

Tabla 1.4 Mecanismo para polimerización ATRP de MMA

Reacción	Representación	k_j
1. Iniciación ATRP		k_a, k_b
2. Primera propagación		k_i
3. Propagación		k_p
4. Transferencia de átomo		k_a, k_b
5. Terminación por combinación		k_{tc}
6. Terminación por desproporción		k_{td}

1.1.3 Redes poliméricas convencionales

En general, una red polimérica es un material de muy alta masa molar formado por enlaces químicos o asociaciones físicas. Una manera relativamente sencilla de obtener redes poliméricas es copolimerizar un monómero vinílico con un monómero multivinílico, por ejemplo, Sty con divinilbenceno (DVB, *divinylbenzene*) o MMA con dimetacrilato de etilenglicol (DEGMA, *diethylenglycol methacrylate*). En la **Figura 1.3** se muestran dos ejemplos de monómeros divinílicos. Los productos poliméricos tienen aplicaciones en distintos campos como óptica, materiales superabsorbentes, administración de fármacos, inmovilización de enzimas, cromatografía, etc. [15].

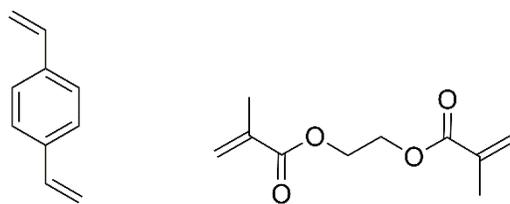


Figura 1.3 Monómeros divinílicos DVB y EGDMA

La reacción de entrecruzamiento ocurre cuando un radical polimérico ataca una molécula con un grupo colgante disponible, lo cual provoca que el tamaño de cadena en masa ($\overline{P_w}$) del polímero aumente considerablemente, como se observa en la **Figura 1.4**.

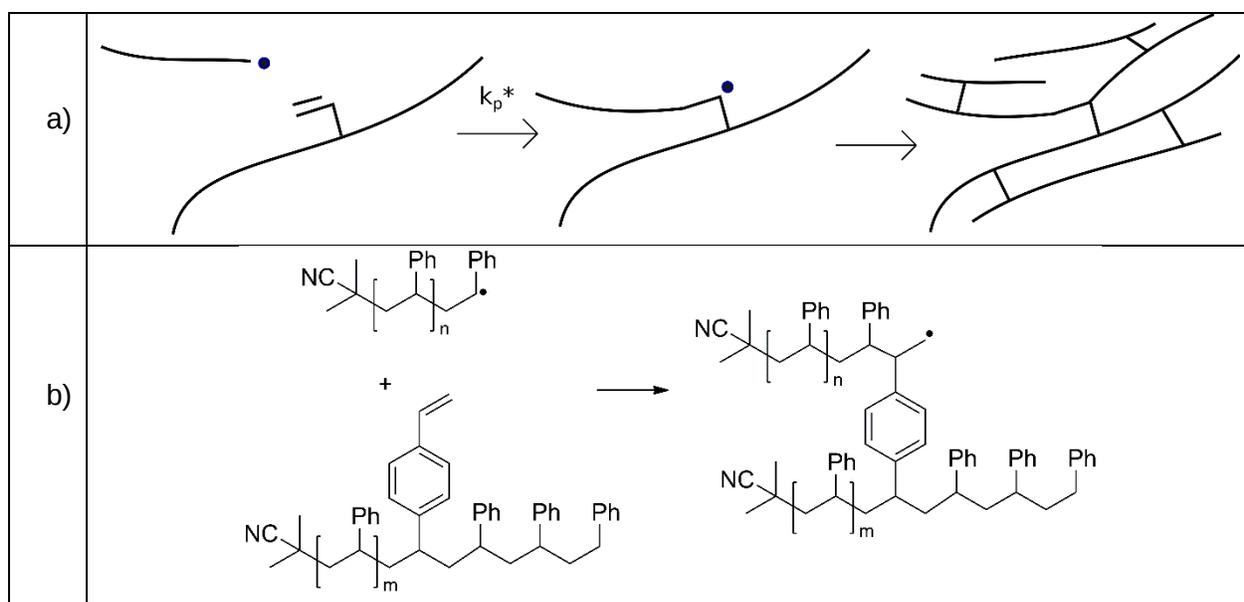


Figura 1.4 a) Entrecruzamiento, b) copolimerización de Sty y DVB.

La formación de estas redes poliméricas se ha estudiado con varios métodos numéricos como el método de momentos [16], Monte Carlo [17-22], fraccionamiento numérico [17, 18, 23-26], función generadora de momentos [18, 27] y colocación ortogonal tipo Galerkin con el software Predici [19, 21, 25]. Recientemente, las copolimerizaciones de Sty y EGDMA, así como Sty con dimetacrilato de tetraetilenglicol (TEGDMA, *tetraethyleneglycol dimethacrylate*) se estudiaron usando la técnica de fraccionamiento numérico. Los resultados describieron correctamente los datos experimentales de conversión de monómero, consumo de enlaces dobles colgantes, composición del copolímero y tiempo de gelación [26].

Lazzari et al. [18] compararon perfiles de $\overline{P_w}$, fracción gel (w_g), y densidad de entrecruzamiento calculados con cuatro métodos numéricos diferentes: fraccionamiento numérico, Monte Carlo, híbrido/cinético Flory/Tobita, y la función generadora de momentos. Los resultados más rápidos y confiables para propiedades promedio del polímero se obtuvieron con los métodos de

fraccionamiento numérico y Flory/Tobita mientras que los métodos Monte Carlo y función generadora de momentos permitieron el cálculo de propiedades más detalladas, como la distribución completa de tamaños de cadena.

1.1.4 Redes poliméricas controladas

Ide y Fukuda [28, 29] reportaron dos de los primeros trabajos relacionados con redes poliméricas sintetizadas mediante técnicas RDRP. Estudiaron la copolimerización de monómeros vinílicos y divinílicos en presencia de controladores NMP. Ellos concluyeron que las redes poliméricas controladas fueron menos heterogéneas que las obtenidas mediante copolimerizaciones convencionales. Desde entonces, un gran número de trabajos se han enfocado en la investigación de redes poliméricas usando copolimerizaciones NMP [30-33], ATRP [34] y RAFT [15, 35, 36]. Más detalles sobre la síntesis de redes poliméricas se encuentran en las referencias [15, 30]. La versatilidad de la polimerización RAFT se ejemplifica por su uso en la producción de redes poliméricas con capacidades de absorción inéditas [37-39]. Actualmente, se busca la producción de redes poliméricas más homogéneas.

La predicción de las propiedades de las redes poliméricas, que afectan el desempeño de sus aplicaciones, como composición del copolímero, densidad de entrecruzamiento e índice de hinchamiento se puede realizar implementando métodos numéricos que permitan resolver las ecuaciones que describen su formación. Las moléculas poliméricas que se forman en presencia de controladores RDRP contienen varios grupos funcionales, por lo que se espera que en una red polimérica ocurran varias reacciones simultáneas. Algunos modelos denominados multifuncionales o monofuncionales específicos para polímeros entrecruzados se han reportado para NMP [32, 40] y ATRP [41]. Para el caso de redes poliméricas sintetizadas en la presencia de un agente RAFT, se han usado el modelo trifuncional [42] y el modelo multifuncional [43] para estudiar varios casos interesantes. En el modelo trifuncional, las reacciones 4, 5, 7 y 8 de la Tabla 1.3 se simplifican a reacciones de transferencia degenerativa (**Figura 1.5**), es decir, no se toma en cuenta la presencia de intermediarios. El modelo trifuncional tiene la característica de que la red polimérica formada solo tiene tres tipos de funcionalidad: radicales poliméricos, polímero durmiente y número de unidades monoméricas, ver **Figura 1.6a**.

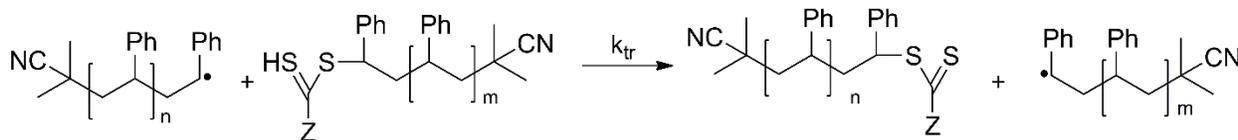


Figura 1.5 Transferencia degenerativa para polimerización RAFT de estireno

El modelo trifuncional se ha usado para estudiar varios sistemas de copolimerizaciones con entrecruzamiento, como el caso de polimerización RAFT de AM y N,N'-metilenobis(acrilamida) (BisAM, *N,N'*-methylenebis(acrylamide)) usando ácido 3-benciltritiocarbonilpropionico (BCPA, *3-benzyltrithiocarbonyl propionic acid*) y persulfato de amonio (APS, *ammonium persulfate*) a 60 °C [44]. La misma cantidad total de solución de BisAM se añadió a la mezcla de reacción continuamente de 0 (por lotes) a 2, 3 y 4.5 h, con el propósito de investigar el efecto de la operación semicontinua en la distribución de masa molar y ramificaciones. Se observó que se alcanzan concentraciones instantáneas más altas de BisAM en períodos más cortos de alimentación, los cuales resultaron en masas molares y densidades de ramificación más altos: el modelo reprodujo adecuadamente los datos experimentales disponibles. La gelación del producto polimérico tuvo lugar únicamente cuando se operó por lotes. Se obtuvieron polímeros hiperramificados con masa molares de hasta 1.5×10^6 g/mol en los reactores semicontinuos sin alcanzar el punto de gelación.

En el modelo multifuncional, las macromoléculas pueden contener todos los grupos funcionales presentes en una copolimerización RAFT con entrecruzamiento, así como aductos de uno y dos brazos (**Figura 1.6b**).

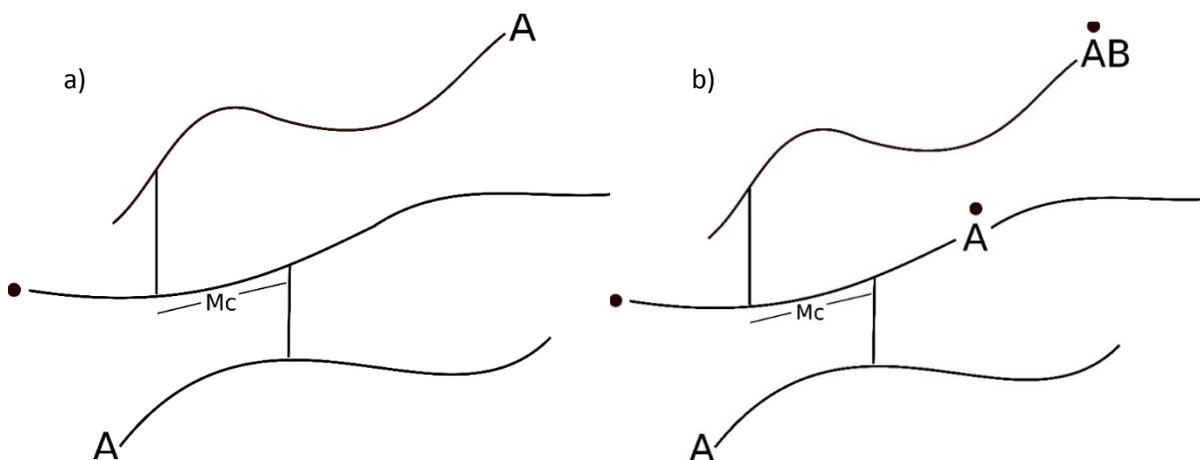


Figura 1.6 Representación esquemática de a) el modelo trifuncional y b) modelo multifuncional

Este modelo se ha usado en el estudio de formación de moléculas poliméricas entrecruzadas y lineales en copolimerizaciones RAFT de monómeros vinílicos y divinílicos [43]. También, se ha contrastado con un modelo monofuncional [45] para el caso de homopolimerización RAFT de Sty con 2-ciano-propil ditionaftalato (CPDN, *2-cyan-prop-1-yl dithionafthalate*) y AIBN a 60 y 72 °C. Ambos modelos generaron los mismos resultados para conversión de monómero contra tiempo, masa molar contra conversión y concentraciones de especies poliméricas. Para el caso de copolimerización RAFT con entrecruzamiento de Sty y DVB usando peróxido de benzoilo (BPO, *benzoyl peroxide*) y ácido S-tiobenzoiltioglicólico (STBTGA, *S-thiobenzoyl thioglycolic acid*) a 80 °C, el modelo capturó exitosamente el efecto de la concentración del agente RAFT en el contenido de gel en el polímero.

1.1.5 Polimerizaciones en dióxido de carbono supercrítico (scCO₂)

Actualmente, es de interés la producción de materiales con propiedades específicas a través de procesos sustentables. El uso de fluidos supercríticos, como medios de reacción o reactivos, es un método alternativo a las reacciones en disolventes orgánicos. Otras aplicaciones de los fluidos supercríticos incluyen extracción, impregnación, formación de espumas y fraccionamiento de polímeros. El agua ($T_c = 374$ °C y $P_c = 221$ bar) y el dióxido de carbono ($T_c = 31$ °C y $P_c = 71$ bar) son los fluidos más usados con un rango amplio de aplicaciones [46]. Las polimerizaciones en CO₂ supercrítico (scCO₂) se llevan a cabo como procesos homogéneos o heterogéneos, dependiendo de varios factores como la presión y composición de la mezcla. El CO₂ es un buen disolvente para compuestos de baja molar, polares y no polares. La gran ventaja de las polimerizaciones en scCO₂ es la fácil recuperación del producto por despresurización del reactor.

En la **Tabla 1.4** se resumen las polimerizaciones controladas en CO₂ supercrítico más recientes reportadas en la literatura.

Tabla 1.4 Polimerizaciones controladas en scCO₂

Monómero	Técnica	Observaciones	p (bar)	T (°C)	Ref.
Sty	NMR	Se compararon las cinéticas en scCO ₂ con las de tolueno usando 4 tipos de alcoxiaminas. El tipo de alcoxiamina afectó el control de las polimerizaciones.	300	110	[47]
VAc y pivalato de vinilo	RAFT	Se sintetizaron copolímeros en bloque cuya dispersidad aumentó con la conversión.	345	65	[48]
MMA, metacrilato de bencilo y Sty	RAFT	Se sintetizaron polímeros en bloque con una alta eficiencia, reduciendo reacciones secundarias. El control mejoró disminuyendo la concentración del iniciador o aumentando la concentración de monómero.	275	65	[49]
VAc	ATRP	Se obtuvieron conversiones bajas o moderadas; la masa molar aumentó linealmente con la conversión. Se estudió el efecto de la cantidad del iniciador y del ligando.	310	65	[50]

1.1.6 Herramientas numéricas

Para el estudio de la cinética química de polimerizaciones se pueden utilizar métodos numéricos determinísticos o estadísticos [1, 2]. La descripción del consumo de reactivos se puede realizar partiendo del mecanismo de reacción y efectuando balances de materia para cada especie en el reactor.

En la actualidad, existen paquetes matemáticos para el análisis y optimización de procesos poliméricos. En el *software* Aspen Plus® se pueden simular varios tipos de polimerizaciones de gran importancia comercial como polimerizaciones con catalizadores Ziegler-Natta y en emulsión. Además, en Aspen Plus® se pueden estudiar equilibrios L-V y L-L, usando ecuaciones de estado como Sanchez-Lacombe, PC-SAFT y Flory-Huggins [51]. El *software* VLXE® ofrece una herramienta eficiente para el cálculo de equilibrio disolvente/polímero en sistemas multicomponentes. Por su parte, el *software* Predici® contiene una interfaz amigable para la modelación de polimerizaciones complejas como polimerizaciones con entrecruzamiento y por pasos [52].

Para la integración de ecuaciones diferenciales rígidas se recomienda el uso de paquetes matemáticos como Matlab® o Mathematica®, así como lenguajes de programación como C y Fortran 90.

1.1.7 Efectos controlados por difusión

Se usa un modelo sencillo basado en la teoría del volumen libre. Los coeficientes cinéticos efectivos k_i se calculan como el producto de un término en la forma de Arrhenius k_i^0 y la exponencial de los inversos entre el volumen libre V_f y el volumen libre inicial V_{f0} , **Ecuación 1.6**, donde β_i es un parámetro del volumen libre (para $i=d, p$ y t), α_k es el coeficiente de expansión térmica, T_{gk} es la temperatura de transición vítrea, V_k es el volumen para cada componente k y V es el volumen del sistema, dado por la **Ecuación 1.8**. C_{rd} toma en cuenta los efectos para la terminación por propagación y solo se aplica a $i=t$ [53].

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_{a_i}}{RT}} e^{-\beta_i \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right)} + C_{rd} k_p [M], \quad (1.6)$$

$$V_f = 0.025 + \sum_k \alpha_k (T - T_{gk}) \frac{V_k}{V}; \quad (1.7)$$

En la **Figura 1.8** se muestra un ejemplo de polimerización con autoaceleración.

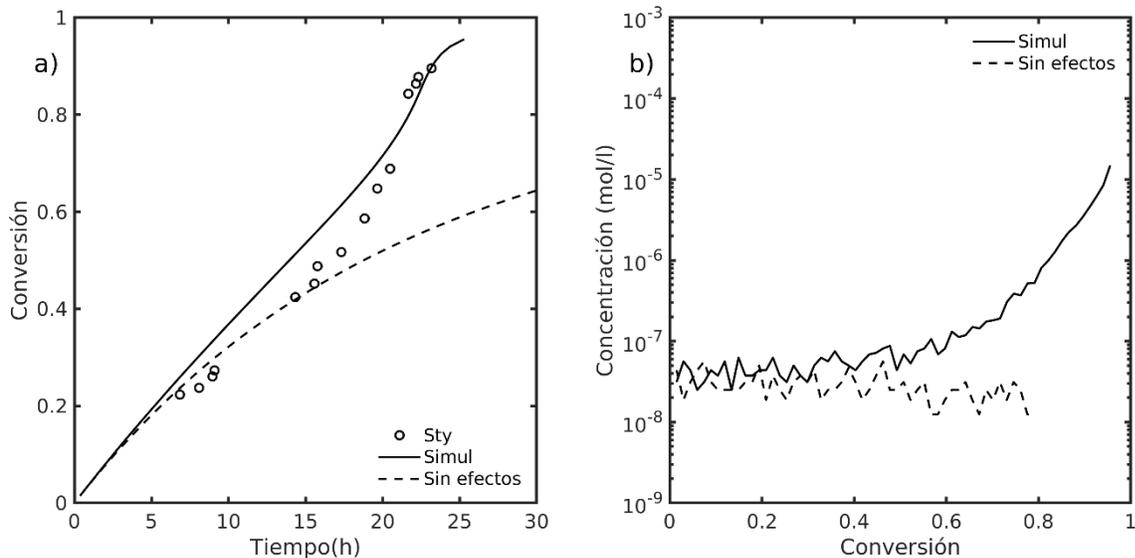


Figura 1.8 Efecto de autoaceleración en polimerización de estireno: a) conversión contra tiempo y b) concentración total de radicales poliméricos contra conversión. Se elaboró usando un método estocástico desarrollado por el autor.

1.2 Objetivos

- a) Estudiar la cinética de polimerización por radicales libres usando métodos determinísticos y estocásticos en reactores por lotes.
- b) Aplicar una ecuación de estado a problemas de equilibrio entre fases en sistemas poliméricos tales como solubilidad de gases en polímeros y equilibrio L-L
- c) Realizar estudios cinéticos de polimerizaciones en dispersión en scCO_2 en presencia de controladores RDRP, acoplado algún modelo matemático para la partición de monómero y CO_2 .
- d) Calcular las propiedades principales de redes poliméricas como masa molar, composición del copolímero, concentración de especies poliméricas, índice de hinchamiento y contenido de gel.

1.3 Hipótesis o Premisas de Investigación

1. Los métodos Monte Carlo proporcionan mayor información sobre la estructura y composición de los productos poliméricos.
2. Es factible acoplar un algoritmo de equilibrio de fases (Flory-Huggins [54, 55], Sánchez-Lacombe [56, 57], PC-SAFT [57] o un modelo semiempírico [58]) a la integración numérica dinámica de las ecuaciones que describen la cinética de copolimerización de sistemas controlados con entrecruzamiento.
3. En una polimerización controlada en dispersión la masa molar promedio aumenta linealmente con la conversión.

1.4 Estrategia metodológica

La primera etapa de la investigación consiste en recopilar los parámetros conocidos de los sistemas poliméricos, tales como constantes cinéticas de rapidez, propiedades termodinámicas de los compuestos, así como los modelos existentes para cada tipo de polimerización controlada. Después, se buscará información experimental como datos de conversión de monómero, contenido de gel, índice de hinchamiento y masa molar para monómeros vinílicos. Se compararán los casos estudiados con casos sin la influencia del controlador, lo cual permitirá analizar la influencia de la cantidad de controlador en el sistema de reacción. También, se estudiará la influencia de temperatura y presión en las polimerizaciones. Por otro lado, se estudiarán casos de equilibrio L-V y L-L usando ecuaciones de estado, con el fin de estimar parámetros de interacción binaria.

En el caso de los métodos estocásticos, primero se analizarán sistemas sencillos como homopolimerizaciones controladas, principalmente ATRP y RAFT. Se compararán los resultados obtenidos con otros métodos numéricos o paquetes matemáticos. Después, se abordarán sistemas más complejos, como copolimerizaciones controladas.

2. Polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP): Aplicación del método de los momentos

En este capítulo se presenta el método de los momentos y su aplicación a dos tipos de polimerizaciones controladas: ATRP y RAFT. También se presentan las ecuaciones diferenciales para la copolimerización RAFT con entrecruzamiento usando el modelo multifuncional.

El método de los momentos es un método estadístico que permite el cálculo de \bar{P}_n y \bar{P}_w de una población polimérica. Por ejemplo, si hay tres tipos de poblaciones poliméricas $R(s)$, $PX(s)$ y $D(s)$, el momento k -ésimo para cada población se define como:

$$Y_k = \sum_{s=1}^{\infty} s^k [R(s)], \quad (2.1)$$

$$S_k = \sum_{s=1}^{\infty} s^k [PX(s)], \quad (2.2)$$

$$Q_k = \sum_{s=1}^{\infty} s^k [D(s)]; \quad (2.3)$$

Subsecuentemente, los momentos se utilizan para el cálculo de las longitudes promedio en número y masa:

$$\bar{P}_n = \frac{Y_1 + S_1 + Q_1}{Y_0 + S_0 + Q_0}, \quad (2.4)$$

$$\bar{P}_w = \frac{Y_2 + S_2 + Q_2}{Y_1 + S_1 + Q_1}; \quad (2.5)$$

2.1 Modelación de polimerizaciones ATRP

En la polimerización ATRP (por sus siglas en inglés de *atom transfer radical polymerization*), los radicales libres primarios, R_{in} , se generan a través de la reacción reversible entre un halogenuro de alquilo, RX , y un complejo metálico, Cat . Subsecuentemente, estos radicales reaccionan con moléculas de monómero, M , para formar las primeras moléculas poliméricas de tamaño uno, $P(1)$. En la **Tabla 2.1** se presentan los componentes principales de la polimerización ATRP, en la cual participan iniciador, catalizador y monómero (RX , Cat , M , respectivamente) y tres poblaciones de polímeros: activo, inactivo y durmiente (R , D , PX , respectivamente). Las reacciones principales se presentan en la **Tabla 2.2**, donde se incluyen la iniciación reversible del iniciador, primera propagación de los radicales libres primarios, propagación, el equilibrio principal entre las especies activas y durmientes (reacción de desactivación reversible) y las reacciones de terminación por combinación y desproporción.

Tabla 2.1. Componentes de la polimerización ATRP

Componente	Representación
Iniciador/Catalizador	RX/Cat
Monómero	M
Polímero activo (vivo) de tamaño s	$R(s)$
Polímero inactivo (muerto) de tamaño s	$D(s)$
Polímero durmiente de tamaño s	$PX(s)$

Tabla 2.2. Mecanismo de reacción de la polimerización ATRP

Reacción	Representación	Coefficiente
Iniciación	$RX + Cat \leftrightarrow R_{in} + XCat$	k_a, k_b
Primera propagación	$R_{in} + M \rightarrow P(1)$	k_p
Propagación	$R(s) + M \rightarrow R(s+1), s \geq 1$	k_p
Activación/Desactivación	$R(s) + XCat \leftrightarrow PX(s) + Cat, s \geq 1$	k_b, k_a
Terminación por combinación	$R(s) + R(r) \rightarrow D(s+r), s, r \geq 1$	k_{tc}
Terminación por dismutación	$R(s) + R(r) \rightarrow D(n) + D(m), s, r \geq 1$	k_{td}

La cinética de la polimerización ATRP se ha estudiado usando métodos numéricos determinísticos y estocásticos. Delgadillo-Velázquez et al. [59] usaron el método de los momentos incluyendo efectos difusionales para analizar la polimerización ATRP de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de metilo; en sus simulaciones se estudió el efecto de los parámetros β_a y β_d , correspondientes a la reacción reversible entre las especies durmientes y activas, reacción de activación/desactivación. Por otro lado, para el cálculo de la distribución de pesos moleculares se pueden utilizar métodos determinísticos como la metodología de Reducción de Rigidez por la Aproximación del Pseudo-estado Estacionario [60], y la solución analítica de la distribución completa [61]. Asimismo, se ha implementado el AEG en el estudio de la polimerización ATRP de estireno incluyendo efectos difusionales [62]. Otro método es el uso de colocación Galerkin, usando el software Predici®, el cual tiene la opción para calcular la distribución completa de pesos moleculares [63].

La cinética de la polimerización ATRP se puede estudiar por medio del método de los momentos [59]. Las ecuaciones diferenciales para el iniciador, RX , y los radicales primarios, R_{in} , se presentan en las **Ecuaciones (2.6)** y **(2.7)**. Los balances de materia para las poblaciones de

polímero activo, inactivo y durmiente se presentan en las **Ecuaciones (2.8) a (2.10)**, respectivamente.

$$\frac{1}{V} \frac{dRX}{dt} = k_a [RX][Cat] - k_b [R_{in}][XCat], \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dR_{in}}{dt} = -k_a [RX][Cat] + k_b [R_{in}][XCat] - k_p [R_{in}][M], \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dR(s)}{dt} = & k_p [R_{in}][M] - k_p [M]([R(s)] - [R(s-1)]) \\ & - k_t [R(s)] \sum_{n=1}^{\infty} [R(s)] - k_a [XCat][R(s)] + k_b [Cat][PX(s)], \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dD(s)}{dt} = 0.5k_{tc} \sum_{n=1}^s \binom{s}{n} R(n)R(s-n) + k_{td}R(s) \sum_{n=1}^{\infty} R(s), \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dPX(s)}{dt} = k_a [XCat][R(s)] - k_b [Cat][PX(s)]; \quad (2.10)$$

Usando la definición de los momentos de cada población, las ecuaciones que resultan son:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dY_k V}{dt} = & k_p [R_{in}][M] - k_p [M] \left(\sum_n^k \binom{k}{n} Y_k - Y_k \right) \\ & - k_t Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} [R(s)] - k_a [XCat][R(s)] + k_b [Cat][PX(s)], \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dQ_k}{dt} = 0.5k_{tc} \sum_{n=1}^s \binom{k}{n} Y_n Y_{k-n} + k_{td} Y_k Y_0, \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dS_k}{dt} = k_a [XCat]Y_k - k_b [Cat]S_k, \quad k=0,1,2,\dots; \quad (2.13)$$

Estas ecuaciones se pueden resolver usando un integrador de ecuaciones diferenciales rígidas.

2.2 Modelación de polimerizaciones RAFT

2.2.1 Modelación de homopolimerización RAFT ^a

El mecanismo de reacción utilizado en el estudio de la homopolimerización RAFT se presenta en la **Tabla 2.3**. El conjunto de estas reacciones incluye la generación de radicales primarios, monoméricos y diméricos ($R_{in,\psi}^\bullet$, M_ψ^\bullet y D_ψ^\bullet , respectivamente) a partir de la iniciación química del iniciador, I_ψ , e iniciación térmica de monómero, M_ψ , y dímero, D_ψ , con previa dimerización de M_ψ en la fase ψ , con $\psi = con(dis)$ para la fase continua (dispersa). Los radicales primarios reaccionan con moléculas del monómero para formar cadenas poliméricas de tamaño s , $R_\psi(s)$, las cuales en presencia del agente RAFT, AB_ψ , llevan a la formación del aducto de un brazo, $R_\psi(s)AB$. Este intermediario puede experimentar fragmentación para producir de regreso los reactivos o el polímero durmiente, $PA_\psi(s)$, y el radical saliente, B_ψ^\bullet . Dado que $PA_\psi(r)$ contiene los grupos funcionales principales del agente RAFT, este actúa como un agente macro-RAFT produciendo el aducto de dos brazos, $R(s)AR_\psi(r)$, el cual se fragmenta en cadenas poliméricas activas y polímero durmiente; como resultado se establece un equilibrio entre ambas especies. Por otro lado, se ha observado experimentalmente que la rapidez de polimerización, $R_p = k_p[M]Y_0$, disminuye al aumentar la concentración del agente RAFT [65]. Este efecto de retardación se ha atribuido a la lenta fragmentación de $R(s)AR_\psi(r)$, o a su terminación irreversible con $R_\psi(s)$, generando polímero inactivo de tres brazos, $T_\psi(s+r+l)$ [66]. Finalmente, se considera la terminación bimolecular entre radicales poliméricos, $R_\psi(s)$, reacción de la cual se obtiene polímero inactivo $P_\psi(s)$.

El cálculo de las propiedades promedio del polímero se realizó a través de la aplicación del método de momentos a los balances de materia de las diferentes especies poliméricas. Las definiciones de los momentos para la fase ψ se presentan en la **Tabla 2.4**. Los balances de materia para las especies de baja masa molar y para los momentos de las especies poliméricas se enlistan en las **Tablas 2.5 y 2.6**, respectivamente.

^a Adapted from Ref. [64] with permission of Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Tabla 2.3 Esquema de homopolimerización RAFT en la fase ψ .

Reacción	Representación	Coficiente
Iniciación química	$I_{\psi} \rightarrow 2R_{in,\psi}^{\bullet}$	$f_{\psi}, k_{d,\psi}$
Dimerización	$2M_{\psi} \rightarrow D_{\psi}$	$k_{dim,\psi}$
Iniciación térmica	$M_{\psi} + D_{\psi} \rightarrow M_{\psi}^{\bullet} + D_{\psi}^{\bullet}$	$k_{thi,\psi}$
Primera propagación	$R_{in,\psi}^{\bullet} + M_{\psi} \rightarrow R_{\psi}(1)$ $M_{\psi}^{\bullet} + M_{\psi} \rightarrow R_{\psi}(1)$ $D_{\psi}^{\bullet} + M_{\psi} \rightarrow R_{\psi}(1)$	$k_{p,\psi}$
Propagación	$R_{\psi}(s) + M_{\psi} \rightarrow R_{\psi}(s + 1)$	$k_{p,\psi}$
Transferencia de cadena reversible a agente RAFT	$R_{\psi}(s) + AB_{\psi} \leftrightarrow R_{\psi}(s)AB$ $\leftrightarrow PA_{\psi}(s) + B_{\psi}^{\bullet}$	$k_{add,\psi}, k_{bd,\psi}$
Equilibrio principal	$R_{\psi}(s) + PA_{\psi}(r) \leftrightarrow R(s)AR_{\psi}(r)$ $\leftrightarrow PA_{\psi}(s) + R_{\psi}(r)$	$k_{a,\psi}, k_{b,\psi}$
Terminación radicalica intermedia	$R_{\psi}(s) + R(r)AR_{\psi}(l) \rightarrow T_{\psi}(s + r + l)$	$k_{tir,\psi}$
Terminación por combinación	$R_{\psi}(s) + R_{\psi}(r) \rightarrow P_{\psi}(s + r)$	$k_{tc,\psi}$
Terminación por dismutación	$R_{\psi}(s) + R_{\psi}(r) \rightarrow P_{\psi}(s) + P_{\psi}(r)$	$k_{td,\psi}$

Tabla 2.4 Momentos para cada especie polimérica en fase ψ .

Distribución	Definición del momento	Ecuación
Polímero activo	$Y_{m,\psi} = \sum_{s=1}^{\infty} s^m [R_{\psi}(s)]$	(2.14)
Polímero durmiente	$Z_{m,\psi} = \sum_{s=1}^{\infty} s^m [PA_{\psi}(s)]$	(2.15)
Polímero inactivo	$Q_{m,\psi} = \sum_{s=1}^{\infty} s^m [P_{\psi}(s)]$	(2.16)
Aducto de un brazo	$E_{m,\psi} = \sum_{s=1}^{\infty} s^m [R_{\psi}(s)AB]$	(2.17)
Aducto de dos brazos	$F_{mn,\psi} = \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} r^m s^n [R(s)AR_{\psi}(r)]$	(2.18)
Polímero de tres brazos	$G_{mnu,\psi} = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} s^m r^n l^u [T(s+r+l)]$	(2.19)

Tabla 2.5. Balance de materia para especies de baja masa molar en la fase ψ .

Especies	Balance de materia	Ecuación
Iniciador	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [I_\psi])}{dt} = -k_{d,\psi} [I_\psi]$	(2.20)
Monómero	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [M_\psi])}{dt} = -k_{p,\psi} [M_\psi] ([R_{in,\psi}^\bullet] + [B_\psi^\bullet] + [D_\psi^\bullet] + Y_{0,\psi}) - k_{dim,\psi} [M_\psi^2] - k_{thi,\psi} [M_\psi] [D_\psi]$	(2.21)
Dímero	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [D_\psi])}{dt} = k_{dim,\psi} [M_\psi^2] - k_{thi,\psi} [M_\psi] [D_\psi]$	(2.22)
Radicales libres primarios	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [R_{in,\psi}^\bullet])}{dt} = 2f_\psi k_{d,\psi} [I_\psi] - k_{p,\psi} [M_\psi] [R_{in,\psi}^\bullet]$	(2.23)
Radicales libres monoméricos	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [M_\psi^\bullet])}{dt} = k_{thi,\psi} [M_\psi] [D_\psi] - k_{p,\psi} [M_\psi] [M_{in,\psi}^\bullet]$	(2.24)
Radicales libres diméricos	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [D_\psi^\bullet])}{dt} = k_{thi,\psi} [M_\psi] [D_\psi] - k_{p,\psi} [M_\psi] [D_{in,\psi}^\bullet]$	(2.25)
Agente RAFT	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [AB_\psi])}{dt} = -(k_{tr,\psi} + k_{add,\psi}) [AB_\psi] Y_{0,\psi} + k_{-add,\psi} E_{0,\psi}$	(2.26)
Grupo saliente del agente RAFT	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [B_\psi^\ominus])}{dt} = k_{bd,\psi} E_{0,\psi} - k_{bd,\psi} Z_{0,\psi} [B_\psi^\ominus] - k_{p,\psi} [M_\psi] [B_\psi^\ominus]$	(2.27)

Tabla 2.6 Ecuaciones de momentos para las diferentes especies poliméricas en la fase ψ .

Especies	Ecuación diferencial del momento	Ecuación
Polímero activo	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{m,\psi})}{dt} = k_{p,\psi} [M_\psi] \left([R_{in,\psi}^\bullet] + [B_\psi^\bullet] + [M_\psi^\bullet] + [D_\psi^\bullet] \right) + \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} Y_{s,\psi} - Y_{m,\psi} - k_{t,\psi} Y_{m,\psi} Y_{0,\psi} - k_{tir,\psi} Y_{m,\psi} F_{00,\psi} - k_{add,\psi} Y_{m,\psi} [AB_\psi] + k_{-add,\psi} E_{m,\psi} - (k_{a,\psi} + k_{-b,\psi}) Y_{m,\psi} Z_{0,\psi} + (k_{-a,\psi} + k_{b,\psi}) F_{m0,\psi}$	(2.28)
Polímero durmiente	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Z_{m,\psi})}{dt} = k_{bd,\psi} E_m - k_{-bd,\psi} Z_m B_\psi^\bullet - (k_{a,\psi} + k_{-b,\psi}) Z_{m,\psi} Y_{0,\psi} + (k_{-a,\psi} + k_{b,\psi}) F_{m0,\psi}$	(2.29)
Polímero inactivo	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Q_{m,\psi})}{dt} = k_{tc,\psi} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} Y_{s,\psi} Y_{m-s,\psi} + k_{td,\psi} Y_{m,\psi} Y_{0,\psi}$	(2.30)
Aducto de un brazo	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi E_{m,\psi})}{dt} = k_{add,\psi} Y_{m,\psi} [AB_\psi] - (k_{-add,\psi} + k_{bd,\psi}) E_{m,\psi} + k_{-bd,\psi} Z_m [B_\psi^\bullet]$	(2.31)
Aducto de dos brazos	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi F_{mn,\psi})}{dt} = (k_{a,\psi} + k_{-b,\psi}) Y_{m,\psi} Z_{n,\psi} - 2(k_{-a,\psi} + k_{b,\psi}) F_{mn,\psi} + (k_{a,\psi} + k_{-b,\psi}) Z_{m,\psi} Y_{n,\psi} - k_{tir,\psi} F_{mn,\psi} Y_{0,\psi}$	(2.32)
Polímero muerto de tres brazos	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi G_{mnu,\psi})}{dt} = k_{tir,\psi} F_{mn,\psi} Y_{u,\psi}$	(2.33)

Los promedios en número y masa de masa molar (\overline{P}_n y \overline{P}_w , respectivamente) se calcularon tomando en cuenta los momentos de cero, primer y segundo orden en la fase ψ , dados por las **Ecuaciones (2.34)-(2.38)**. La dispersidad de masa molar se calcula con la **Ecuación (2.39)**.

$$\mu_{0,\psi} = Y_{0,\psi} + Z_{0,\psi} + Q_{0,\psi} + S_{0,\psi} + E_{0,\psi} + \frac{1}{2}F_{00,\psi} + \frac{2}{3}G_{000,\psi}, \quad (2.34)$$

$$\mu_{1,\psi} = Y_{1,\psi} + Z_{1,\psi} + Q_{1,\psi} + E_{1,\psi} + \frac{1}{2}(F_{10,\psi} + F_{01,\psi}) + \frac{2}{3}(G_{100,\psi} + G_{010,\psi} + G_{001,\psi}), \quad (2.35)$$

$$\mu_{2,\psi} = \frac{Y_{2,\psi} + Z_{2,\psi} + Q_{2,\psi} + E_{2,\psi} + \frac{1}{2}(F_{20,\psi} + F_{02,\psi} + 2F_{11,\psi})}{+ \frac{2}{3}(G_{200,\psi} + G_{020,\psi} + G_{002,\psi} + 2(G_{110,\psi} + G_{101,\psi} + G_{011,\psi}))}, \quad (2.36)$$

$$\overline{P}_n = \frac{\mu_{1,con}V_{con} + \mu_{1,dis}V_{dis}}{\mu_{0,con}V_{con} + \mu_{1,dis}V_{dis}}, \quad (2.37)$$

$$\overline{P}_w = \frac{\mu_{2,con}V_{con} + \mu_{2,dis}V_{dis}}{\mu_{1,con}V_{con} + \mu_{1,dis}V_{dis}}, \quad (2.38)$$

$$\mathcal{D} = \frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n}, \quad (2.39)$$

2.2.2 Modelación de copolimerización RAFT con entrecruzamiento^b

Las reacciones de entrecruzamiento llevan a la formación de redes poliméricas insolubles de muy alta masa molar, \overline{P}_w . Las redes poliméricas formadas en presencia de agentes RAFT poseen varios grupos funcionales que pueden reaccionar simultáneamente. Para tomar en cuenta todas las posibles reacciones se utiliza el modelo multifuncional desarrollado por Hernández-Ortiz y colaboradores [43]. El mecanismo de reacción en términos del modelo multifuncional se presenta en la **Tabla 2.7**.

La definición de momento para la molécula multifuncional está dada por la **Ecuación (2.40)**.

$$Y_{i,j,u,v,w,\psi} = \sum_{m=1}^{\infty} m^i \sum_{r=0}^{\infty} r^j \sum_{p=0}^{\infty} p^u \sum_{x=0}^{\infty} x^v \sum_{f=0}^{\infty} f^w [R_{m,r,p,x,f,\psi}]; \quad (2.40)$$

La ecuación diferencial para el momento de orden cero se presenta en la **Ecuación (2.41)**.
Momentos de orden cero

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_{\psi}} \frac{d(V_{\psi} Y_{0,0,0,0,0,\psi})}{dt} &= k_{thi,\psi} [M_{\psi}] [D_{\psi}] + k_{i,\psi} [M_{\psi}] ([R_{in,\psi} \cdot] + [D_{\psi} \cdot] + [B_{\psi} \cdot]) \\ &\quad - (k_{a,\psi} + k_{b,\psi}) Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} + (k_{-a,\psi} + k_{-b,\psi}) Y_{0,0,0,1,0,\psi} \\ &\quad - \frac{1}{2} k_{tc,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi}^2 - k_{tir,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,0,1,0,\psi} - k_{p,\psi}^* Y_{1,0,0,0,0,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi}; \end{aligned} \quad (2.41)$$

^b Adapted from Ref. [67] with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Tabla 2.7 Reacciones elementales de la copolimerización RAFT con entrecruzamiento en la fase ψ

Reacción	Ecuación
Iniciación	$I_{\psi} \xrightarrow{k_d, \psi} 2 R_{in, \psi}^{\bullet}$
Dimerización	$M_{\psi} + M_{\psi} \xrightarrow{k_{dim, \psi}} D_{\psi}$
Iniciación térmica	$D_{\psi} + M_{\psi} \xrightarrow{k_{thi, \psi}} D_{\psi}^{\bullet} + R_{1,1,0,0,0, \psi}$
Primera propagación (a) Radicales primarios	$R_{in, \psi}^{\bullet} + M_{\psi} \xrightarrow{k_i, \psi} R_{1,1,0,0,0, \psi}$
(b) Radicales del grupo saliente	$B_{\psi}^{\bullet} + M_{\psi} \xrightarrow{k_i, \psi} R_{1,1,0,0,0, \psi}$
(c) Radicales diméricos	$D_{\psi}^{\bullet} + M_{\psi} \xrightarrow{k_i, \psi} R_{1,1,0,0,0, \psi}$
Propagación	$R_{m,r,p,x,f, \psi} + M_{\psi} \xrightarrow{r k_{p, \psi}} R_{m+1,r,p,x,f, \psi}$
Pre-equilibrio	$R_{m,r,p,x,f, \psi} + AB_{\psi} \xrightleftharpoons[(f+1)k_{-add, \psi}]{(r)k_{add, \psi}} R_{m,r-1,p,x,f+1, \psi} \xrightleftharpoons[(p+1)k_{-bd, \psi}]{(f+1)k_{bd, \psi}} R_{m,r-1,p+1,x,f, \psi} + B_{\psi}^{\bullet}$
Equilibrio principal	$R_{m,r,p,x,f, \psi} + R_{n,s,q,y,g, \psi} \xrightleftharpoons[(x+y+1)k_{-a, \psi}]{(r)(q)k_{a, \psi}} R_{m+n,r+s-1,p+q-1,x+y+1,f+g, \psi}$ $R_{m+n,r+s-1,p+q-1,x+y+1,f+g, \psi} \xrightleftharpoons[(p+1)(s+1)k_{-b, \psi}]{(x+y+1)k_{b, \psi}} R_{m,r-1,p+1,x,f, \psi} + R_{n,s+1,q-1,y,g, \psi}$
Terminación radicalica intermedia	$R_{m,r,p,x,f, \psi} + R_{n,s,q,y,g, \psi} \xrightarrow{(r)(y) k_{tir, \psi}} R_{m+n,r+s-1,p+q,x+y-1,f+g, \psi}$
Entrecruzamiento intermolecular	$R_{m,r,p,x,f, \psi} + R_{n,s,q,y,g, \psi} \xrightarrow{(r)(n)k_{p, \psi}^*} R_{m+n,r+s,p+q,x+y,f+g, \psi}$
Ciclización	$R_{m,r,p,x,f, \psi} \xrightarrow{(r)(m) k_{cyc, \psi}} R_{m,r,p,x,f, \psi}$
Terminación por dismutación	$R_{m,r,p,x,f, \psi} + R_{n,s,q,y,g, \psi} \xrightarrow{(r)(s)k_{td, \psi}} R_{m,r-1,p,x,f, \psi} + R_{n,s-1,q,y,g, \psi}$
Terminación por combinación	$R_{m,r,p,x,f, \psi} + R_{n,s,q,y,g, \psi} \xrightarrow{(r)(s) k_{tc, \psi}} R_{m+n,r+s-2,p+q,x+y,f+g, \psi}$

Tabla 2.8 Balance de materia para especies de baja masa molar en la fase ψ

Especies	Balance de materia	Ecuación
Iniciador	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [I_\psi])}{dt} = -k_{d,\psi} [I_\psi]$	(2.42)
Monómero	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [M_\psi])}{dt} = -k_{i,\psi} [M_\psi] ([R_{in,\psi} \cdot] + [D_\psi \cdot] + [B_\psi \cdot]) - 2k_{dim,\psi} [M_\psi]^2 - k_{thi,\psi} [M_\psi] [D_\psi] - k_{p,\psi} [M_\psi] Y_{0,1,0,0,0,\psi}$	(2.43)
Dímero	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [D_\psi])}{dt} = k_{dim,\psi} [M_\psi]^2 - k_{thi,\psi} [D_\psi] [M_\psi]$	(2.44)
Radical primario	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [R_{in,\psi} \cdot])}{dt} = 2 f_\psi k_{d,\psi} [I_\psi] - k_{i,\psi} [R_{in,\psi} \cdot] [M_\psi]$	(2.45)
Radical dimérico	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [D_\psi \cdot])}{dt} = k_{thi,\psi} [D_\psi] [M_\psi] - k_{i,\psi} [D_\psi \cdot] [M_\psi]$	(2.46)
Agente RAFT	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [AB_\psi])}{dt} = -k_{add,\psi} [AB_\psi] Y_{0,1,0,0,0,\psi} + k_{-add,\psi} Y_{0,0,0,0,1,\psi}$	(2.47)
Grupo saliente	$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi [B_\psi \cdot])}{dt} = k_{bd,\psi} Y_{0,0,0,0,1,\psi} - k_{-bd,\psi} Y_{0,0,0,1,0,\psi} [B_\psi \cdot] - k_{i,\psi} [M_\psi] [B_\psi \cdot]$	(2.48)

Las ecuaciones diferenciales para los momentos de primer y segundo orden se muestran en las **Ecuaciones (2.49)-(2.72)**.

Momentos de primer orden

$$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{1,0,0,0,0,\psi})}{dt} = k_{p,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi} [M_\psi], \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{0,1,0,0,0,\psi})}{dt} &= k_{thi,\psi} [M_\psi] [D_\psi] + k_{i,\psi} [M_\psi] ([R_{in,\psi} \cdot] + [D_\psi \cdot] + [B_\psi \cdot]) \\ &\quad - k_{add,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi} [AB_\psi] + k_{-add,\psi} Y_{0,0,0,0,1,\psi} \\ &\quad - (k_{a,\psi} + k_{b,\psi}) Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} \\ &\quad + (k_{-a,\psi} + k_{-b,\psi}) Y_{0,0,0,1,0,\psi} \\ &\quad - (k_{td,\psi} + k_{tc,\psi}) Y_{0,1,0,0,0,\psi}^2 - k_{tir,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,0,1,0,\psi}, \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{0,0,1,0,0,\psi})}{dt} = k_{bd,\psi} Y_{0,0,0,0,1,\psi} - k_{_bd,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} [B_\psi] -$$

$$(k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} + (k_{_a,\psi} + k_{b,\psi}) Y_{0,0,0,1,0,\psi}, \quad (2.51)$$

$$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{0,0,0,1,0,\psi})}{dt} = (k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi}$$

$$- (k_{_a,\psi} + k_{b,\psi}) Y_{0,0,0,1,0,\psi} - k_{tir,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,0,1,0,\psi}, \quad (2.52)$$

$$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{0,0,0,0,1,\psi})}{dt} = k_{add,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi} [AB_\psi] - k_{_add,\psi} Y_{0,0,0,0,1,\psi}$$

$$- k_{bd,\psi} Y_{0,0,0,0,1,\psi} + k_{_bd,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} [B_\psi], \quad (2.53)$$

Momentos de segundo orden

$$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{2,0,0,0,0,\psi})}{dt} = (k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) (2Y_{1,1,0,0,0,0,\psi} Y_{1,0,1,0,0,\psi})$$

$$+ (k_{_a,\psi} + k_{b,\psi}) \left(-\frac{1}{2} Y_{2,0,0,1,0,\psi} \right)$$

$$+ k_{p,\psi} (Y_{0,1,0,0,0,\psi} + 2Y_{1,1,0,0,0,\psi}) [M_\psi] + k_{tc,\psi} Y_{1,1,0,0,0,\psi}^2$$

$$+ 2k_{tir,\psi} Y_{1,1,0,0,0,\psi} Y_{1,0,0,1,0,\psi} + 2k_{p,\psi}^* Y_{2,0,0,0,0,\psi} Y_{1,1,0,0,0,\psi}, \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{0,2,0,0,0,\psi})}{dt} = k_{thi,\psi} [M_\psi] [D_\psi] + k_{i,\psi} [M_\psi] ([R_{in,\psi} \bullet] + [D_\psi \bullet] + [B_\psi \bullet])$$

$$+ k_{add,\psi} (Y_{0,1,0,0,0,\psi} [AB_\psi] - 2Y_{0,2,0,0,0,\psi} [AB_\psi])$$

$$+ k_{_add,\psi} (Y_{0,0,0,0,1,\psi} + 2Y_{0,1,0,0,1,\psi})$$

$$+ (k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) (Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} - 2Y_{0,2,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi})$$

$$+ (k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) (-2Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,1,1,0,0,\psi} + 2Y_{0,2,0,0,0,\psi} Y_{0,1,1,0,0,\psi})$$

$$+ (k_{_a,\psi} + k_{b,\psi}) \left(Y_{0,0,0,1,0,\psi} + Y_{0,1,0,1,0,\psi} - \frac{1}{2} Y_{0,2,0,1,0,\psi} \right)$$

$$+ k_{td,\psi} (Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi} - 2Y_{0,2,0,0,0,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi})$$

$$+ k_{tc,\psi} (2Y_{0,1,0,0,0,\psi}^2 - 4Y_{0,2,0,0,0,\psi} Y_{0,1,0,0,0,\psi} + Y_{0,2,0,0,0,\psi}^2)$$

$$+ k_{tir,\psi} (Y_{01000,\psi} Y_{00010,\psi} - 2Y_{02000,\psi} Y_{00010,\psi} - 2Y_{01000,\psi} Y_{01010,\psi} + 2Y_{02000,\psi} Y_{01010,\psi})$$

$$+ 2k_{p,\psi}^* Y_{11000,\psi} Y_{02000,\psi}, \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{0,0,2,0,0,\psi})}{dt} &= k_{bd,\psi} (Y_{0,0,0,0,1,\psi} + 2Y_{0,0,1,0,1,\psi}) + k_{_bd,\psi} (Y_{0,0,1,0,0,\psi} [B_\psi] - 2Y_{0,0,2,0,0,\psi} [B_\psi]) \\
&+ (k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) (-2Y_{0,1,1,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} + 2Y_{0,1,1,0,0,\psi} Y_{0,0,2,0,0,\psi}) \\
&+ (k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) (+Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} - 2Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,2,0,0,\psi}) \\
&+ (k_{_a,\psi} + k_{b,\psi}) \left(-\frac{1}{2} Y_{0,0,2,1,0,\psi} + Y_{0,0,0,1,0,\psi} + Y_{0,0,1,1,0,\psi} \right) \\
&+ k_{tc,\psi} Y_{0,1,1,0,0,\psi}^2 \\
&+ k_{tir,\psi} (2Y_{0,1,1,0,0,\psi} Y_{0,0,1,1,0,\psi}) \\
&+ k_{p,\psi}^* 2Y_{1,0,1,0,0,\psi} Y_{0,1,1,0,0,\psi},
\end{aligned} \tag{2.56}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{0,0,0,2,0,\psi})}{dt} &= (k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) (Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} + 2Y_{0,1,0,1,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi}) \\
&+ (k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) (+2Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,1,0,\psi} + 2Y_{0,1,0,1,0,\psi} Y_{0,0,1,1,0,\psi}) \\
&+ (k_{_a,\psi} + k_{b,\psi}) \left(\frac{1}{2} Y_{0,0,0,1,0,\psi} - Y_{0,0,0,2,0,\psi} - \frac{1}{2} Y_{0,0,0,3,0,\psi} \right) + k_{tc,\psi} Y_{0,1,0,1,0,\psi}^2 \\
&+ k_{tir,\psi} (-2Y_{0,1,0,1,0,\psi} Y_{0,0,0,1,0,\psi} + 2Y_{0,1,0,1,0,\psi} Y_{0,0,0,2,0,\psi}) \\
&+ k_{tir,\psi} (+Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,0,1,0,\psi} - 2Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,0,2,0,\psi}) \\
&+ k_{p,\psi}^* 2Y_{1,0,0,1,0,\psi} Y_{0,1,0,1,0,\psi},
\end{aligned} \tag{2.57}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{0,0,0,0,2,\psi})}{dt} &= k_{add,\psi} (Y_{0,1,0,0,0,\psi} [AB_\psi] + 2Y_{0,1,0,0,1,\psi} [AB_\psi]) \\
&+ k_{_add,\psi} (Y_{0,0,0,0,1,\psi} - 2Y_{0,0,0,0,2,\psi}) \\
&+ k_{bd,\psi} (Y_{0,0,0,0,1,\psi} - 2Y_{0,0,0,0,2,\psi}) + k_{_bd,\psi} (Y_{0,0,1,0,0,\psi} [B_\psi] + 2Y_{0,0,1,0,1,\psi} [B_\psi]) \\
&+ 2(k_{a,\psi} + k_{_b,\psi}) Y_{0,1,0,0,1,\psi} Y_{0,0,1,0,1,\psi} \\
&- \frac{1}{2} (k_{_a,\psi} + k_{b,\psi}) Y_{0,0,0,1,2,\psi} \\
&+ k_{tc,\psi} Y_{0,1,0,0,1,\psi}^2 + k_{tir,\psi} (2Y_{0,1,0,0,1,\psi} Y_{0,0,0,1,1,\psi}) \\
&+ 2k_{p,\psi}^* Y_{1,0,0,0,1,\psi} Y_{0,1,0,0,1,\psi},
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Ecuaciones adicionales

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{1,0,0,1,0,\psi})}{dt} &= (k_{a,\psi} + k_{b,\psi}) (Y_{1,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} + Y_{1,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,1,0,\psi}) \\
 &+ (k_{a,\psi} + k_{b,\psi}) (Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{1,0,1,0,0,\psi} + Y_{0,1,0,1,0,\psi} Y_{1,0,1,0,0,\psi}) \\
 &- (k_{a,\psi} + k_{b,\psi}) \left(\frac{1}{2} Y_{1,0,0,1,0,\psi} + \frac{1}{2} Y_{1,0,0,2,0,\psi} \right) + k_{p,\psi} Y_{0,1,0,1,0,\psi} [M_\psi] \quad (2.59) \\
 &+ k_{tc,\psi} Y_{1,1,0,0,0,\psi} Y_{0,1,0,1,0,\psi} \\
 &+ k_{p,\psi}^* (Y_{2,0,0,0,0,\psi} Y_{0,1,0,1,0,\psi} + Y_{1,0,0,1,0,\psi} Y_{1,1,0,0,0,\psi}),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{V_\psi} \frac{d(V_\psi Y_{2,0,0,1,0,\psi})}{dt} &= (k_{a,\psi} + k_{b,\psi}) \left(\begin{aligned} &Y_{2,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,0,0,\psi} + Y_{2,1,0,0,0,\psi} Y_{0,0,1,1,0,\psi} + 2Y_{1,1,0,0,0,\psi} Y_{1,0,1,0,0,\psi} \\ &+ 2Y_{1,1,0,1,0,\psi} Y_{1,0,1,0,0,\psi} + 2Y_{1,1,0,0,0,\psi} Y_{1,0,1,1,0,\psi} + Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{2,0,1,0,0,\psi} \\ &+ Y_{0,1,0,1,0,\psi} Y_{2,0,1,0,0,\psi} \end{aligned} \right) \\
 &- (k_{a,\psi} + k_{b,\psi}) \left(\frac{1}{4} Y_{2,0,0,1,0,\psi} + \frac{3}{4} Y_{2,0,0,2,0,\psi} \right) + k_{p,\psi} (Y_{0,1,0,1,0,\psi} + 2Y_{1,1,0,1,0,\psi}) [M_\psi] \\
 &+ k_{tc,\psi} (Y_{2,1,0,0,0,\psi} Y_{0,1,0,1,0,\psi} + 2Y_{1,1,0,1,0,\psi} Y_{1,1,0,0,0,\psi}) \\
 &+ k_{p,\psi}^* \left(\begin{aligned} &Y_{3,0,0,0,0,\psi} Y_{0,1,0,1,0,\psi} + 2Y_{2,0,0,1,0,\psi} Y_{1,1,0,0,0,\psi} + 2Y_{2,0,0,0,0,\psi} Y_{1,1,0,1,0,\psi} \\ &+ Y_{1,0,0,1,0,\psi} Y_{2,1,0,0,0,\psi} \end{aligned} \right), \quad (2.60)
 \end{aligned}$$

$$\frac{df_{2,\psi}}{dt} = \left(\frac{f_{2,\psi} - F_{2,\psi}}{1 - x_\psi} \right) \frac{dx_\psi}{dt}, \quad (2.61)$$

$$\bar{F}_{2,\psi} = \frac{f_{20} - f_{2,\psi} (1 - x_\psi)}{x_\psi}, \quad (2.62)$$

$$\frac{dC_\psi}{dt} = k_{p,\psi}^* Y_{0,1,0,0,0,\psi} Y_{1,0,0,0,0,\psi}, \quad (2.63)$$

$$\bar{C}_\psi = \frac{C_\psi}{Y_{1,0,0,0,0,\psi}}, \quad (2.64)$$

$$\bar{\rho}_\psi = 2\bar{C}_\psi, \quad (2.65)$$

$$\frac{dD_{c,\psi}}{dt} = k_{cyc,\psi} Y_{1,1,0,0,0,\psi}, \quad (2.66)$$

$$\overline{\rho_{c,\psi}} = \overline{D_{c,\psi}} = \frac{D_{c,\psi}}{Y_{1,0,0,0,0,\psi}}, \quad (2.67)$$

$$\frac{df_2}{dt} = \frac{f_2}{1-x} \frac{dx}{dt} - \sum_{\psi} \frac{F_{2,\psi}}{1-x} \frac{dx_{\psi}}{dt}, \quad (2.68)$$

$$\overline{F_2} = \frac{f_{20} - f_2(1-x)}{x}, \quad (2.69)$$

$$\overline{P_n^{sol}} = \frac{Y_{1,0,0,0,0}}{Y_{0,0,0,0,0}}, \quad (2.70)$$

$$\overline{P_w^{sol}} = \frac{Y_{2,0,0,0,0}}{Y_{1,0,0,0,0}}, \quad (2.71)$$

$$\overline{D} = \frac{\overline{P_w^{sol}}}{\overline{P_n^{sol}}}, \quad (2.72)$$

$$\overline{P_{n,dis}^{sol}} = \frac{\overline{P_{np,dis}}}{1 - \rho_{dis}^{sol} \overline{P_{np,dis}}/2}, \quad (2.73)$$

$$\overline{P_{w,dis}^{sol}} = \frac{\overline{P_{wp,dis}}}{1 - \rho_{dis}^{sol} \overline{P_{wp,dis}}}, \quad (2.74)$$

$$\overline{P_{np,dis}} = \frac{[M]_0 X}{[AB]_0 + f([I]_0 - [I])}, \quad (2.75)$$

$$\overline{\rho_{dis}^{sol}} = w_s \overline{\rho_{dis}}, \quad (2.76)$$

$$w_s = \exp\left(-\overline{\rho_{dis}} \overline{P_{wp}} w_g\right); \quad (2.77)$$

3. Análisis de polimerizaciones en CO₂ supercrítico

En este capítulo se describen los modelos A, B y C, los cuales estiman las concentraciones del monómero, polímero y CO₂ en equilibrio entre la fase continua y dispersa. Después, estos modelos se acoplan con los modelos cinéticos presentados en el capítulo anterior con el objetivo de analizar polimerizaciones RAFT de Sty y MMA a diferentes temperaturas y presiones.

La mayoría de los compuestos polares y no polares de baja masa molar son solubles en CO₂ líquido y supercrítico [46]. En una polimerización en CO₂ supercrítico (scCO₂), las cadenas poliméricas, especialmente las de baja masa molar, son solubles en scCO₂ (fase continua) hasta alcanzar un valor crítico de grado de polimerización, J_{cr} . Como resultado, se forma una fase rica en polímero (fase dispersa), en la cual también ocurre la polimerización debido a la presencia de monómero [68]. Se ha mostrado experimentalmente que ambas fases contribuyen a la distribución de masas molares [69].

Una descripción completa de la polimerización por radicales libres en CO₂ supercrítico incluye el conocimiento de la cinética química de polimerización en las fases continua y dispersa. Para esto, es necesario la determinación de los coeficientes cinéticos en función de la temperatura y presión. El uso de la polimerización iniciada por pulsos de láser y la cromatografía de exclusión de tamaños (PLP-SEC, *pulsed laser-initiated polymerization-size exclusion chromatography*) permite la estimación de los coeficientes cinéticos de rapidez para la propagación y terminación (k_p y k_t , respectivamente) [4]. Por ejemplo, para acrilato de butilo y metacrilato de metilo se obtuvo que el valor de k_p en CO₂ es menor que k_p medido en masa, en los rangos de $11 \leq T \leq 30$ °C y $200 \leq P \leq 2000$ bar, mientras que para estireno el valor de k_p no cambia en presencia de CO₂. También el uso del método PLP-SEC ha facilitado la estimación del factor pre-exponencial de Arrhenius, A , la energía de activación, E_a , y el volumen de activación V^\ddagger . Además, se encontró a través de estudios mecanísticos de polimerizaciones en scCO₂, que el CO₂ no participa en reacciones de transferencia ni en la formación de complejos con monómero y polímero.

En resumen, la polimerización en dispersión ocurre en varias etapas. En este proyecto, se aplican tres modelos (denominados Modelos A, B y C) para el reparto de componentes en las fases continua y dispersa. En el Modelo A, se usan las ecuaciones de Kiparissides [58]. Por otro lado, en el Modelo B se usan las herramientas numéricas implementadas en el software Predici® [70]. Finalmente, se aplica por primera vez la ecuación de estado PC-SAFT a una polimerización en dispersión (Modelo C).

3.1 Modelo A: ecuaciones de Kiparissides^c

Kiparissides et. al. [58] fueron los primeros en usar la primera aproximación para el cálculo de la partición de componentes en una polimerización convencional por radicales libres en dispersión. Ellos combinaron el método de momentos con ecuaciones semiempíricas para estudiar la polimerización de MMA; se propuso que la polimerización ocurre en tres etapas.

^c Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

Etapa 1 ($0 \leq x < x_{sa}$). La polimerización procede como una polimerización en solución hasta la aparición de la fase dispersa. En esta primera etapa, el contenido del reactor está conformado por el iniciador, monómero, CO₂ y oligómeros solubles. La cantidad de monómero en cada fase se calcula con las **Ecuaciones (3.1) y (3.2)**:

$$M_1 = M_0(1 - x), \quad (3.1)$$

$$M_2 = 0; \quad (3.2)$$

Etapa 2 ($x_{sa} \leq x < x_c$). La polimerización procede en las fases continua y dispersa hasta que se consume todo el monómero en la fase continua. Las ecuaciones para cada fase se definen en las **Ecuaciones (3.3) y (3.4)**, donde K_s se define como el cociente entre la cantidad de CO₂ y la cantidad de monómero:

$$M_1 = M_0 \left(1 - x - \frac{x \left(\frac{1}{x_c} - 1\right)}{1 + K_s}\right), \quad (3.3)$$

$$M_2 = M_0 \frac{x \left(\frac{1}{x_c} - 1\right)}{1 + K_s}; \quad (3.4)$$

Etapa 3 ($x_c \leq x < 1$). La polimerización ocurre únicamente en la fase dispersa hasta terminar la reacción, como se representa en las **Ecuaciones (3.5) y (3.6)**:

$$M_1 = 0, \quad (3.5)$$

$$M_2 = M_0(1 - x); \quad (3.6)$$

La aplicación de las **Ecuaciones (3.1) a (3.6)** incluye el estudio de la copolimerización con entrecruzamiento por radicales libres en dispersión de fluoromonómeros [72], estireno con divinilbenceno [73, 74] y homopolimerizaciones de estireno y MMA [75].

Uno de los inconvenientes de las ecuaciones de Kiparissides es el cambio repentino de las concentraciones del monómero en cada fase, al pasar de la Etapa 1 a la 2. En el caso de polimerizaciones convencionales por radicales libres, se alcanzan polímeros de alto peso molecular, es decir, la Etapa 1 es muy corta.

En este trabajo se modifica el esquema de Kiparissides; a saber, se considera que en la primera etapa la fase dispersa está presente en una cantidad pequeña. Las **Ecuaciones (3.7) y (3.8)** sustituyen a las **Ecuaciones (3.1) y (3.2)**, respectivamente. En la Figura 3.1 se presenta una comparación de los dos esquemas, con valores hipotéticos de x_{sa} y x_c . Esta modificación es útil cuando se integran un gran número de ecuaciones diferenciales rígidas, ya que la transición de la Etapa 1 a la Etapa 2 es discontinua y las **Ecuaciones (3.7) y (3.8)** permiten suavizar esta transición:

$$[M]_1 = [M]_0 \left(1 - x - \frac{x_s \left(\frac{1}{x_c} - 1\right)}{1 + K_s}\right), \quad (3.7)$$

$$[M]_2 = [M]_0 \frac{x_s \left(\frac{1}{x_c} - 1\right)}{1 + K_s}; \quad (3.8)$$

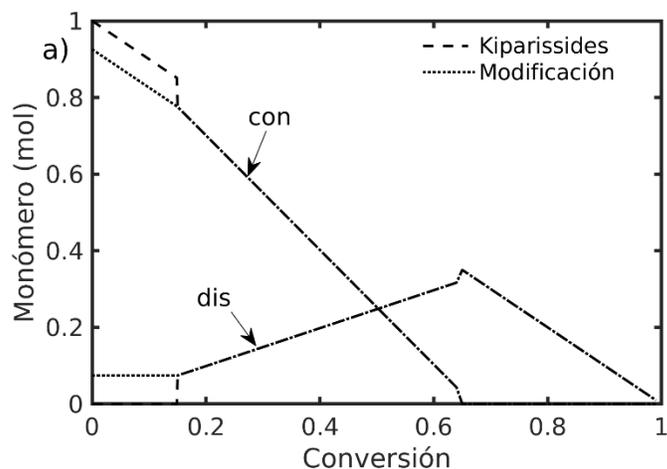


Figura 3.1 Comparación de esquemas para la partición del monómero (1-Fase continua y 2-Fase dispersa) con valores hipotéticos de $x_{sa} = 0.18$ y $x_c = 0.65$. Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Respecto a la partición del iniciador, si se supone que el cociente entre el iniciador y monómero es el mismo en ambas fases, se obtienen las **Ecuaciones (3.9) y (3.10)**. Se supusieron relaciones similares para el agente RAFT, lo que lleva a las **Ecuaciones (3.11) y (3.12)**:

$$I_{con} = \frac{I}{1 + \frac{M_{dis}}{M_{con}}}, \quad (3.9)$$

$$I_{dis} = I - I_{con}, \quad (3.10)$$

$$AB_{con} = \frac{AB}{1 + \frac{M_{dis}}{M_{con}}}, \quad (3.11)$$

$$AB_{dis} = AB - AB_{con}; \quad (3.12)$$

3.2 Modelo B: Pasos de reacción en el software Predici®^d

En Predici® los tipos de reacciones como iniciación y propagación, así como el transporte de materia entre dos fases se modelan con pasos de reacción (*steps*) [52, 76]. Los pasos que se usaron para estudiar la cinética de polimerización RAFT de monómeros vinílicos se presentan en la **Tabla 3.1** [70]. En este modelo, el aducto de dos brazos se modela con dos nuevas poblaciones poliméricas $Q(r)$ y $S(r)$. La reacción de pre-equilibrio se considera irreversible para simplificar el mecanismo [66]. La transferencia de masa de las especies de baja masa molar (EBM =iniciador, monómero o agente RAFT) y de los radicales activos se simularon usando los pasos *phase exchange* y *k(s)-termination*, respectivamente. Además, se usaron cocientes de partición en el paso *phase exchange* para calcular las concentraciones iniciales de cada componente, en cada fase $\zeta_{EBM} = \frac{[EBM]_{con}}{[EBM]_{dis}}$.

^d Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

Tabla 3.1. Pasos usados en Predici® para polimerización RAFT

Reacción	Paso	Representación	Coefficiente cinético
Iniciación y primera propagación	<i>Initiation (rad)</i>	$I \rightarrow 2I^*$ $I^* + M \rightarrow R(1)$	$f_{\psi}, k_{a,\psi}$ $k_{p,\psi}$
Propagación	<i>Propagation</i>	$R(s) + M \rightarrow R(s + 1)$	$k_{p,\psi}$
Transferencia irreversible a agente RAFT	<i>Change</i> <i>Change</i>	$R(s) + AB \rightarrow RAB(s)$ $RAB(s) \rightarrow PA(s) + B^*$	$k_{add,\psi}$ $k_{bd,\psi}$
Adición	<i>D-termination</i>	$R(s) + PA(r) \rightarrow Q(s) + S(r)$	$k_{a,\psi}$
Fragmentación	<i>Change</i>	$Q(s) \rightarrow PA(s)$ $S(s) \rightarrow R(s)$	$k_{b,\psi}$ $k_{b,\psi}$
Terminación radicalica intermedia	<i>Condensation</i>	$R(s) + Q(r) \rightarrow T(s + r)$ $R(s) + S(r) \rightarrow T(s + r)$	$k_{tir,\psi}$ $k_{tir,\psi}$
Terminación	<i>Termination by combination/ disproportionation</i>	$R(s) + R(r) \rightarrow P(s + r)$ $R(s) + R(r) \rightarrow P(s) + P(r)$	$k_{tc,\psi}$ $k_{td,\psi}$
Transferencia de masa	<i>Phase exchange</i>	$EBM_{con} \leftrightarrow EBM_{dis}$	k_{pe}
Transferencia de radicales	<i>k(s)-termination</i>	$R_{con}(s) \leftrightarrow R_{dis}(s)$	$k_{transfer}$

3.3 Modelo C: Aplicación de la ecuación de estado PC-SAFT^e

La partición del monómero y CO₂ se puede estimar usando modelos termodinámicos, los cuales facilitan el cálculo del equilibrio de fases en un rango amplio de T y P. Los modelos para el estudio de sistemas poliméricos con CO₂ se pueden dividir en tres clases: ecuaciones de estado cúbicas, modelos de perturbación y modelos basados en la teoría reticular de fluidos [57]. Para el caso de las ecuaciones cúbicas, se han usado métodos de contribución de grupos para estimar el punto crítico de los polímeros. Entre los modelos de perturbación, se ha usado la teoría estadística de fluidos asociantes (SAFT, *Statistical Associating Fluid Theory*) al estudio de sistemas disolvente/polímero. Los parámetros de los componentes puros se pueden obtener por regresión no lineal usando datos experimentales de presiones de vapor y/o densidades del líquido [77]. En la teoría reticular de fluidos, los segmentos del polímero están distribuidos en sitios adyacentes en una red y los sitios restantes son ocupados por las moléculas del disolvente. La teoría de Flory-Huggins es la más utilizada para estudiar mezclas de polímeros con disolventes [54, 55]. Asimismo, la ecuación de Sanchez-Lacombe ha sido utilizada para cálculos de equilibrio de fases en polimerizaciones [78].

En 2001, Gross y Sadowski modificaron la ecuación SAFT incorporando la teoría de perturbación de Barker y Henderson, dando pie a PC-SAFT [77]. Esta nueva ecuación de estado produjo mejores resultados que la ecuación SAFT original para mezclas de alcanos y CO₂. Subsecuentemente, PC-SAFT se ha aplicado exitosamente a sistemas poliméricos binarios y ternarios [79, 80]. Para esta ecuación de estado se necesitan tres parámetros para los componentes puros: tamaño de segmento (m), radio de segmento (σ) y energía de interacción de segmento (ϵ). Los parámetros para MMA y estireno, así como para los respectivos polímeros, se presentan en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Parámetros PC-SAFT para monómeros, polímeros y CO₂.

Componente	$\sigma_i(\text{Å})$	$\frac{\epsilon_i}{k_b}(\text{K})$	$\frac{m}{M_w}(\text{mol/g})$	Referencia
MMA	3.6238	265.69	0.0306	[81]
St	3.98	255.94	0.0184	Estimado en Aspen Plus
CO ₂	2.5637	152.1	0.05839	Aspen Plus
PMMA	3.6	245	0.0262	[81]
PS	3.5022	320.1372	0.033238	[82]

Para mezclas, es necesario determinar el parámetro de interacción binaria, k_{ij} , el cual toma en cuenta las desviaciones entre la energía de interacción de dos segmentos:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \times \epsilon_j} (1 - k_{ij}), \quad (3.13)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j): \quad (3.14)$$

^e Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

Los parámetros k_{ij} para varios pares de componentes se presentan en la **Tabla 3.3**

Tabla 3.3 Parámetros k_{ij} usados en las simulaciones.

Componente 1	Componente 2	k_{ij}	T (°C)
MMA	PMMA	-0.01	65-80
CO ₂	MMA	0.05769	50
CO ₂	MMA	0.07143	60
CO ₂	MMA	0.06536	70
CO ₂	MMA	0.06905	80
CO ₂	MMA	0.067524	50-80
CO ₂	PMMA	0.10099	50
CO ₂	PMMA	0.10432	65
CO ₂	PMMA	0.10659	80

Para el par MMA/CO₂ se usaron datos experimentales de equilibrio L-V entre 50-80 °C [83], mientras que para el par PMMA/CO₂ se usaron datos de absorción de CO₂ en PMMA a 50, 65 y 80 °C [84], como se observan en las **Figuras 3.2** y **3.3**, respectivamente.

En el caso del sistema MMA/PMMA se utilizaron datos a T=65 y 80 °C [81]. Al disminuir la presión del sistema, las moléculas tienen un volumen mayor en el cual expandirse. El CO₂ es un componente muy volátil y se separa de la mezcla, lo que provoca que se forme una región trifásica cuyos vértices indican la composición en cada fase, como se aprecia en la **Figuras 3.4**.

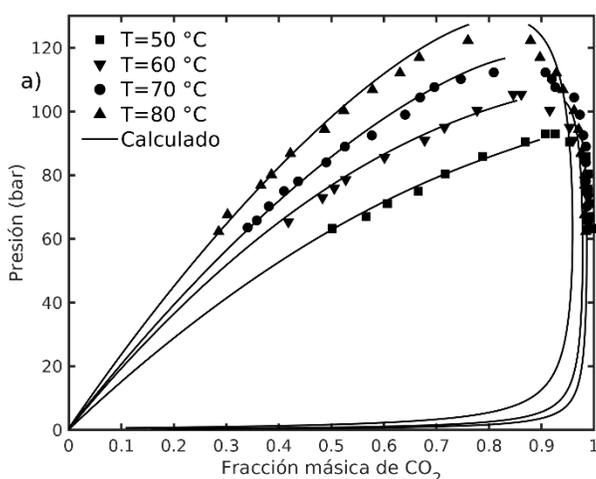


Figura 3.2. Equilibrio L-V para MMA/CO₂. Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

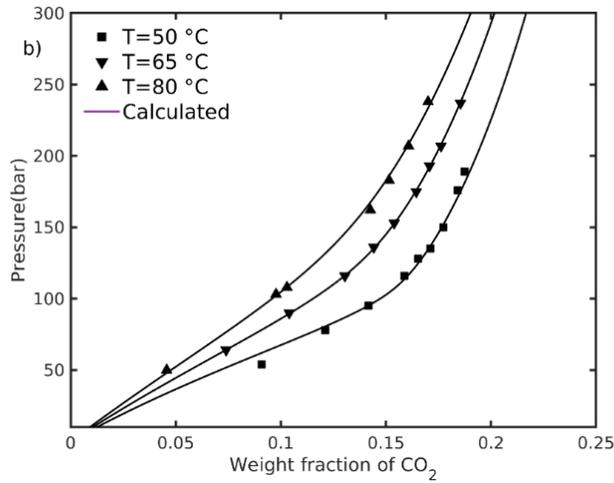


Figura 3.3 Solubilidad de CO₂ en PMMA. Source: Adapted from [64]. Reproduced with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

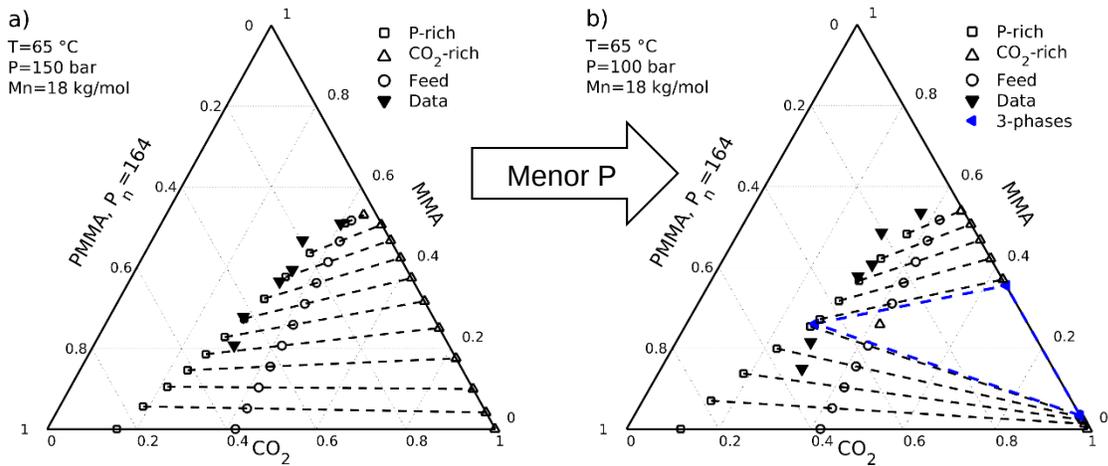


Figura 3.4 Influencia de la presión en el sistema MMA/PMMA/ CO₂ a T=65 °C. Los perfiles calculados se obtuvieron usando el software VLXE®.

Cuando la temperatura cambia de 65 a 80 °C la región bifásica aumenta un poco, es decir, el polímero llega a ser insoluble en algunas zonas. También la cantidad de MMA aumenta en la fase rica en CO₂ en la parte superior de la región bifásica, como se observa en la **Figura 3.5**.

Se observa en las Figuras 3.6 y 3.7 que el incremento de la masa molar del polímero tiene un ligero efecto en la región bifásica, principalmente en la zona de baja cantidad de polímero.

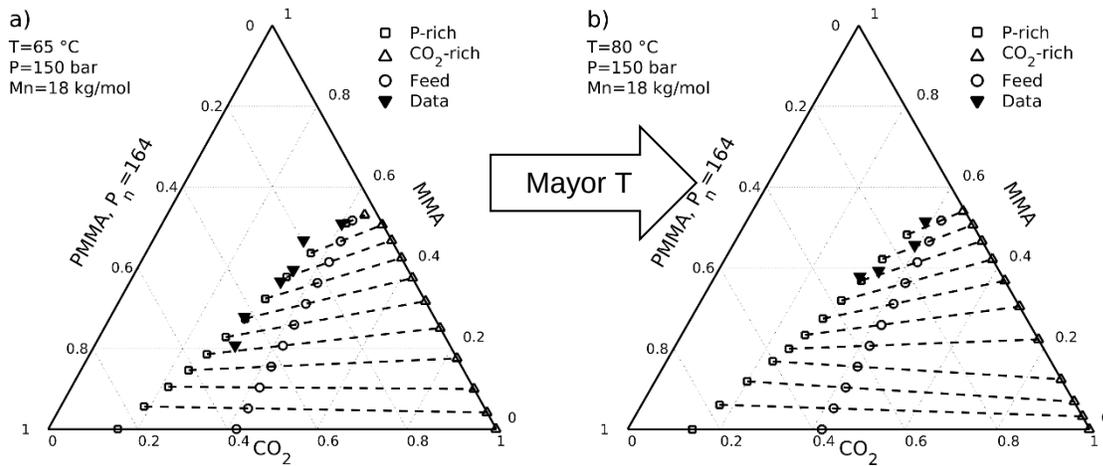


Figura 3.5 Influencia de la temperatura en el sistema MMA/PMMA/ CO₂ a P=150 bar. Los perfiles calculados se obtuvieron usando el software VLXE®.

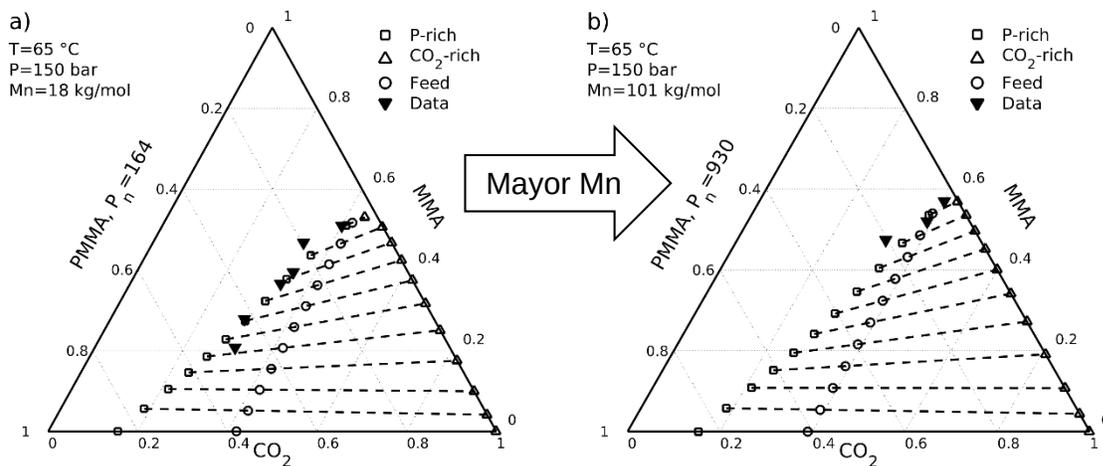


Figura 3.6 Equilibrio L-L a diferentes masas molares a T=65 °C y P=150 bar. Los perfiles calculados se obtuvieron usando el software VLXE®.

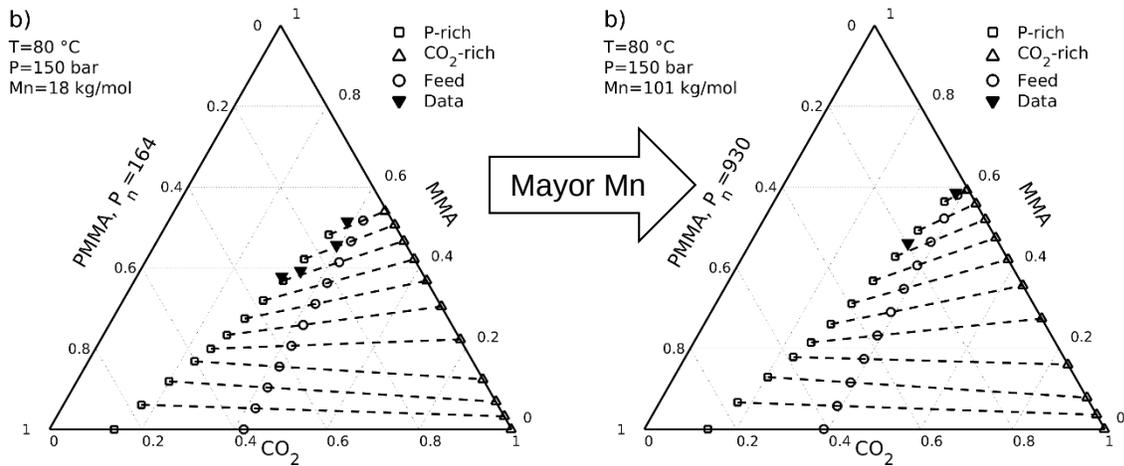


Figura 3.7 Equilibrio L-L a diferentes masas molares a $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=150\text{ bar}$. Los perfiles calculados se obtuvieron usando el software VLXE®.

En la polimerización RAFT, la mayoría de las macromoléculas son oligómeros a bajas conversiones. Se espera que estas especies crezcan linealmente con la conversión, de acuerdo con la **Ecuación (3.15)**:

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0 x}{[AB]_0} \quad (3.15)$$

Considerando lo anterior, los parámetros para componente puro para oligómeros se interpolaron suponiendo que los parámetros m , $m\epsilon/k$, y $m\sigma^3$ tienen una relación lineal con \bar{P}_n [85]. Como se observa en la **Figura 3.8**, el mecanismo de la reacción puede ser representado en un diagrama de fases ternario tomando en cuenta la **Ecuación (3.11)** y los balances de masa para el monómero, polímero y disolvente, dados por las **Ecuaciones (3.12)-(3.13)**, donde w_m , w_p y w_s son la masa del monómero, polímero y disolvente, respectivamente:

$$w_m = w_{m0}(1 - x), \quad (3.16)$$

$$w_p = w_{m0}x, \quad (3.17)$$

$$w_s = w_{s0}; \quad (3.18)$$

Se observa en la **Figura 3.8** que a bajas conversiones ($0 \leq x < x_{sc}$), donde los oligómeros son pequeños y están presentes en menor cantidad, la mezcla es homogénea hasta una conversión límite x_{sb} ; posteriormente, se observa una región de dos fases para $x > x_{sc}$.

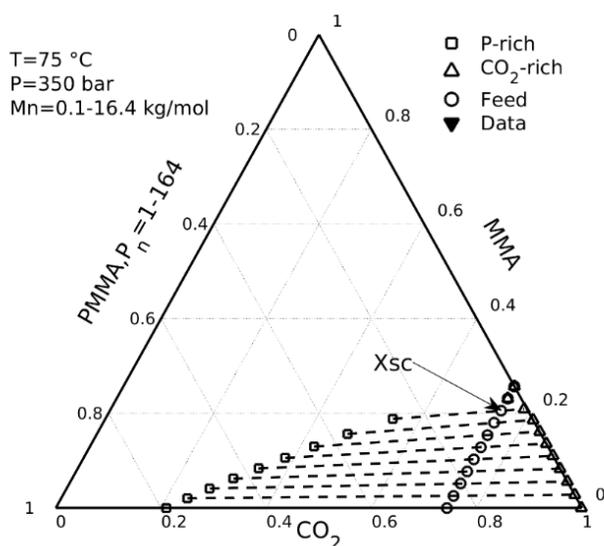


Figura 3.8 Diagrama de fases ternario para la polimerización de MMA en scCO₂. *Reproduced from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.*

La constante de equilibrio definida como $K_i = \frac{X_{i,con}}{X_{i,dis}}$ depende de la conversión de monómero, como se muestra en la **Figura 3.9**. Se usaron las **Ecuaciones (3.9)-(3.12)** para la partición de iniciador y agente RAFT.

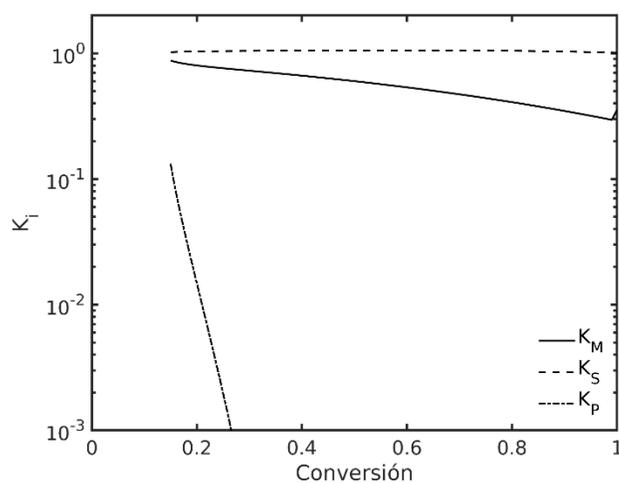


Figura 3.9 Constante de equilibrio para monómero, solvente y oligómero en función de la conversión del monómero a 75°C y 350 bar. *Reproduced from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.*

3.4 Implementación numérica

A continuación, se resumen los aspectos más importantes de la modelación de procesos heterogéneos en CO₂ supercrítico.

Suposiciones de los modelos A, B y C

- Se mantienen constantes la temperatura y presión del reactor
- Al inicio de la reacción el reactor opera en condiciones homogéneas hasta formarse una nueva fase rica en polímero (fase dispersa).
- La transferencia de masa entre la fase continua y dispersa de los compuestos de baja masa molar es muy rápida en comparación con sus respectivas cinéticas, por lo cual estas especies están en equilibrio termodinámico durante la reacción.

Simulación del proceso

En la siguiente tabla se presentan los rasgos particulares de cada modelo

Tabla 3.4 Características principales de los modelos

Modelo	Ecuaciones cinéticas	Cálculo de la población de polímeros	Programa	Tolerancias
A	Para homopolimerizaciones: sección 2.2.1. Para copolimerizaciones : sección 2.2.2.	Se pueden calcular promedios y dispersidad. $\bar{P}_n, \overline{P}_n$ y \mathcal{D} .	Se desarrolló un programa escrito en el lenguaje C. Las simulaciones tomaron aproximadamente menos de 1 min	Se usó la función CVODE del paquete Sundials. Las tolerancias relativas y absolutas que se usaron fueron 1×10^{-12}
B	Modelo presentado en sección 3.2.	Se pueden calcular las distribuciones de masa molar de las diferentes poblaciones poliméricas.	Se usó el programa Predici® versión 7.	La tolerancia que se usó fue 0.01. Se usó el modo "Distribuciones".
C	Para homopolimerizaciones: sección 2.2.1.	Se pueden calcular promedios y dispersidad. $\bar{P}_n, \overline{P}_n$ y \mathcal{D} .	Se desarrolló un programa escrito en el lenguaje C. Las simulaciones tomaron aproximadamente menos de un minuto.	Se usó la función CVODE del paquete Sundials. Las tolerancias relativas y absolutas que se usaron son 1×10^{-12}

3.5 Aplicación a polimerizaciones en scCO₂

3.5.1 Aplicación a la copolimerización radicalica RAFT con entrecruzamiento^f

En esta sección, se aplica el Modelo A al estudio de copolimerización con entrecruzamiento. El sistema de interés consiste de Sty, DVB, peróxido de benzoilo (BPO), y ácido (S-tiobenzoil)tioglicólico (TBTGA) que actúan como monómero, entrecruzante (comonómero), iniciador y agente RAFT, respectivamente, a 80 °C y 300 bar en scCO₂ como disolvente. Se abordaron 4 casos, los cuales se resumen en la **Tabla 3.5**. Las constantes cinéticas y parámetros fisicoquímicos se enlistan en la **Tabla 3.6**.

Tabla 3.5 Condiciones iniciales para copolimerización RAFT [86].

Caso	I/AB	[M]/[I]/[S]	[AB]/[I]	$f_{2,0}$
1	BPO/TBTGA	1.04/0.0045/14.9	0	0.01
2	BPO/TBTGA	1.04/0.0045/14.9	0.7	0.01
3	BPO/TBTGA	1.04/0.0045/14.9	1	0.01
4	BPO/TBTGA	1.04/0.0045/14.9	1.5	0.01

Tabla 3.6 Constantes cinéticas y parámetros fisicoquímicos usados en la copolimerización de Sty y DVB en scCO₂ (T en K, ψ = con o dis)

Constante cinética	Unidades	Valor	Referencia
f_{ψ}	Adimensional	0.7	[43]
$k_{d,\psi}^0$	s ⁻¹	$6.94 \times 10^{15} \exp(-14762/T)$	[43]
$k_{p11,\psi}^0 = k_{i,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	665	[87]
$k_{p22,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$1.32 \times k_{p11,\psi}^0$	[43]
$k_{p31,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{p11,\psi}^0$	[43]
$k_{p32,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$1.32 \times k_{p11,\psi}^0$	[43]
$r_1 = \frac{k_{p11,\psi}^0}{k_{p12,\psi}^0}$	Adimensional	0.295	[43]
$r_2 = \frac{k_{p22,\psi}^0}{k_{p21,\psi}^0}$	Adimensional	1.388	[43]
$k_{p13,\psi}^{*0}$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$0.5 \times k_{p11,\psi}^0$	Este trabajo
$k_{p23,\psi}^{*0}$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$0.5 \times k_{p11,\psi}^0$	Este trabajo

^f Adapted from Ref. [67] with permission of Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Tabla 3.5 Continuación.

k_{cyc}	s^{-1}	1	Este trabajo
$k_{dim,\psi}^0$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$2.51 \times 10^4 \exp(11286/T)$	[43]
$k_{thi,\psi}^0$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$1.64 \times 10^6 \exp(10650/T)$	[43]
$k_{add,\psi}^0 = k_{bd,\psi}^0$	$L mol^{-1} s^{-1}$	6.0×10^7	Este trabajo
$k_{_add,\psi}^0 = k_{bd,\psi}^0$	s^{-1}	1.0×10^3	Este trabajo
$k_{a,\psi}^0 = k_{b,\psi}^0$	$L mol^{-1} s^{-1}$	6.0×10^7	[43]
$k_{_a,\psi}^0 = k_{b,\psi}^0$	s^{-1}	1.0×10^3	[43]
$k_{tir,con}^0$	$L mol^{-1} s^{-1}$	1.05×10^6	Este trabajo
$k_{tir,1}^0$	$L mol^{-1} s^{-1}$	3.5×10^5	[43]
$k_{tc,con}^0$	$L mol^{-1} s^{-1}$	1×10^8	[87]
$k_{tc,dis}^0$	$L mol^{-1} s^{-1}$	7.94×10^8	[87]
$\alpha_m, \alpha_p, \alpha_s$	$^{\circ}C^{-1}$	$1 \times 10^{-3}, 4.81 \times 10^{-4}, 7 \times 10^{-3}$	[53]
$\beta_p, \beta_t, \beta_d$	Adimensional	0.1, 0.34, 1×10^{-3}	Este trabajo
$\beta_{add}, \beta_{_add}, \beta_a,$ $\beta_{_a}, \beta_{tir}$	Adimensional	0.5, 0.2, 0.5, 0.2, 0.2	Este trabajo
k_{cp}, k_{cs}	Adimensional	0.05, 0	Este trabajo, [74]
x_s, x_c, F_I, K_{AB}	Adimensional	0.023, 0.2, 0.79, 3/7	Este trabajo
K_{sc}	$g g^{-1}$ (solvente/monó mero)	0.088	[74]
d_m	$g cm^{-3}$	$0.924 - (T - 273.15) \times 9.18 \times 10^{-4}$	[40]
d_p	$g cm^{-3}$	$1.084 - (T - 273.15) \times 6.05 \times 10^{-4}$	[40]

Los Casos 1 y 3 se usaron en la estimación de parámetros para la partición del monómero e iniciador entre las fases continua y dispersa. Los mejores valores obtenidos fueron $x_s = 0.023$, $x_c = 0.63$ y $F_I = 0.79$, lo que sugiere que la polimerización procedió a rapidezces significativas en ambas fases. Además, el Caso 3 se usó para ajustar las constantes cinéticas de rapidez intrínseca para las reacciones del pre-equilibrio, equilibrio principal y terminación radicalica intermedia, a saber, k_{add}^0 , $k_{_add}^0$, k_a^0 , $k_{_a}^0$ y k_{tir}^0 . A los parámetros para los efectos difusionales β_{add} , $\beta_{_add}$, β_a , $\beta_{_a}$ y β_{tir} se les asignaron valores moderados, como se puede apreciar en la **Tabla 4.5**. En la **Figura 3.10** se muestra una comparación de los perfiles calculados y experimentales de conversión contra tiempo para los Casos 1 a 4.

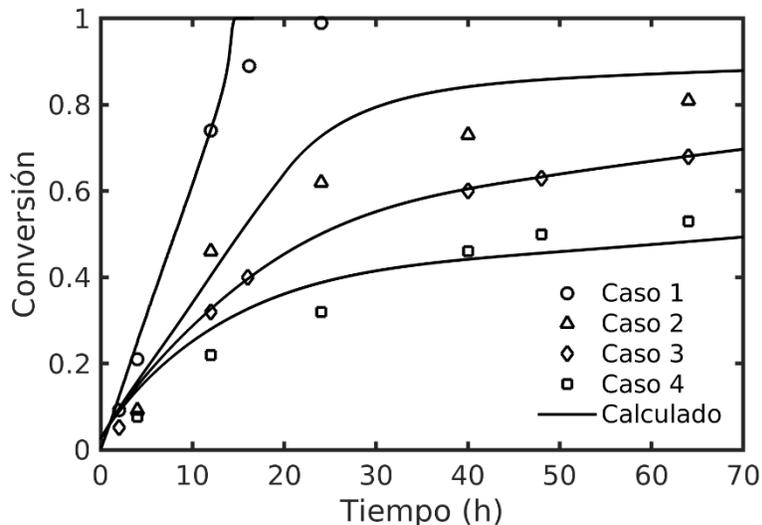


Figura 3.10 Comparación entre perfiles calculados y resultados experimentales de conversión contra tiempo para los Casos 1 a 4 de la **Tabla 4.4**. Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Los resultados para (a) promedio en número y masa de masa molar ($\overline{M}_n = W_m \overline{P}_n^{sol}$ y $\overline{M}_w = W_m \overline{P}_w^{sol}$) contra conversión, para la fracción soluble, y (b) fracción gel contra conversión, para los Casos 1 y 3 se muestran en la **Figura 3.11**. Los perfiles obtenidos correspondientes a los Casos 2 y 4 se presentan en la **Figura 3.12**. En el Caso 1, se observan valores altos de \overline{M}_n y \overline{M}_w desde el inicio de la polimerización mientras que en el Caso 3 se obtuvieron valores bajos de \overline{M}_n y \overline{M}_w a conversiones bajas. La presencia de agente RAFT retrasa significativamente el punto de gelación, comparado con el Caso 1. También se observa esta situación en los perfiles composición de las Figuras 3.7 b) y 3.8 b). No obstante, el punto de gelación para los Casos 2 a 4 ocurre en un intervalo corto de conversión. A pesar de que el modelo describe adecuadamente las tendencias experimentales, la comparación con los puntos experimentales es solo razonable.

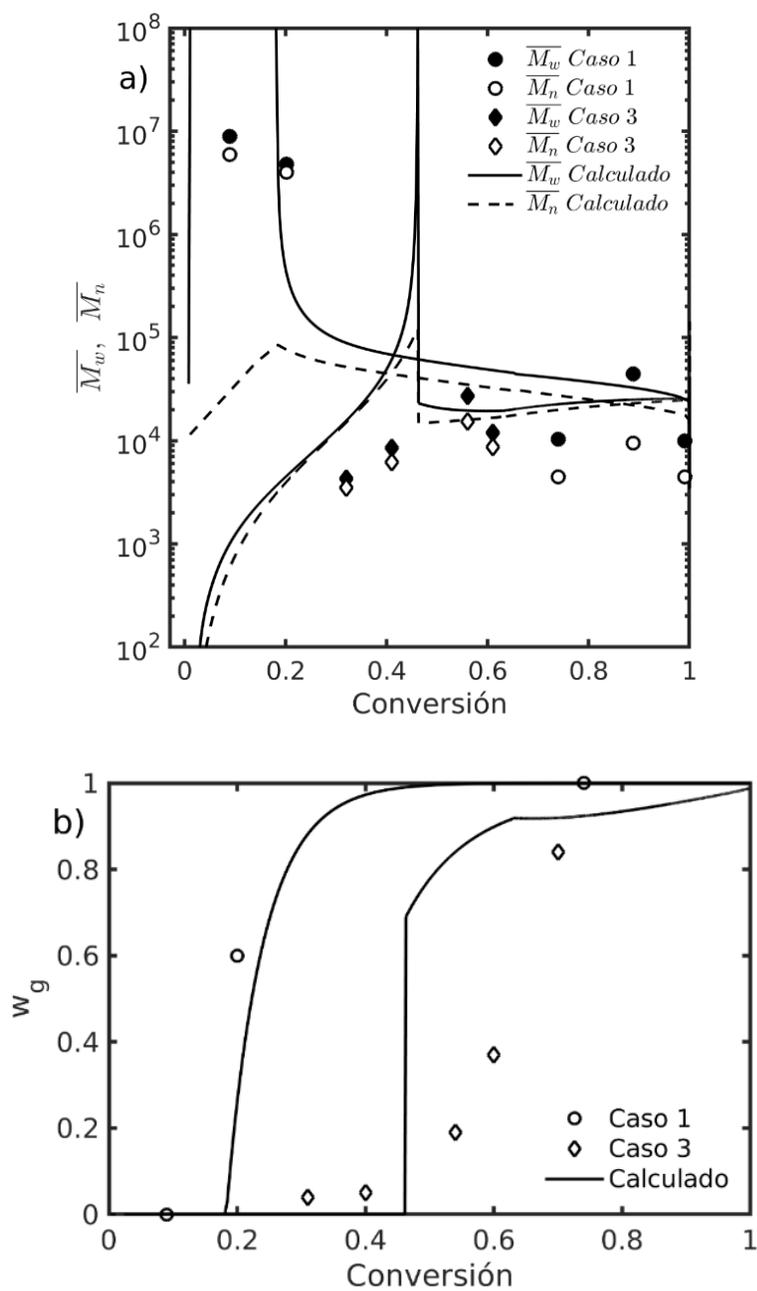


Figura 3.11 a) Masa molar contra conversión y b) fracción gel contra conversión para los Casos 1 y 3 de Tabla 4.4. Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

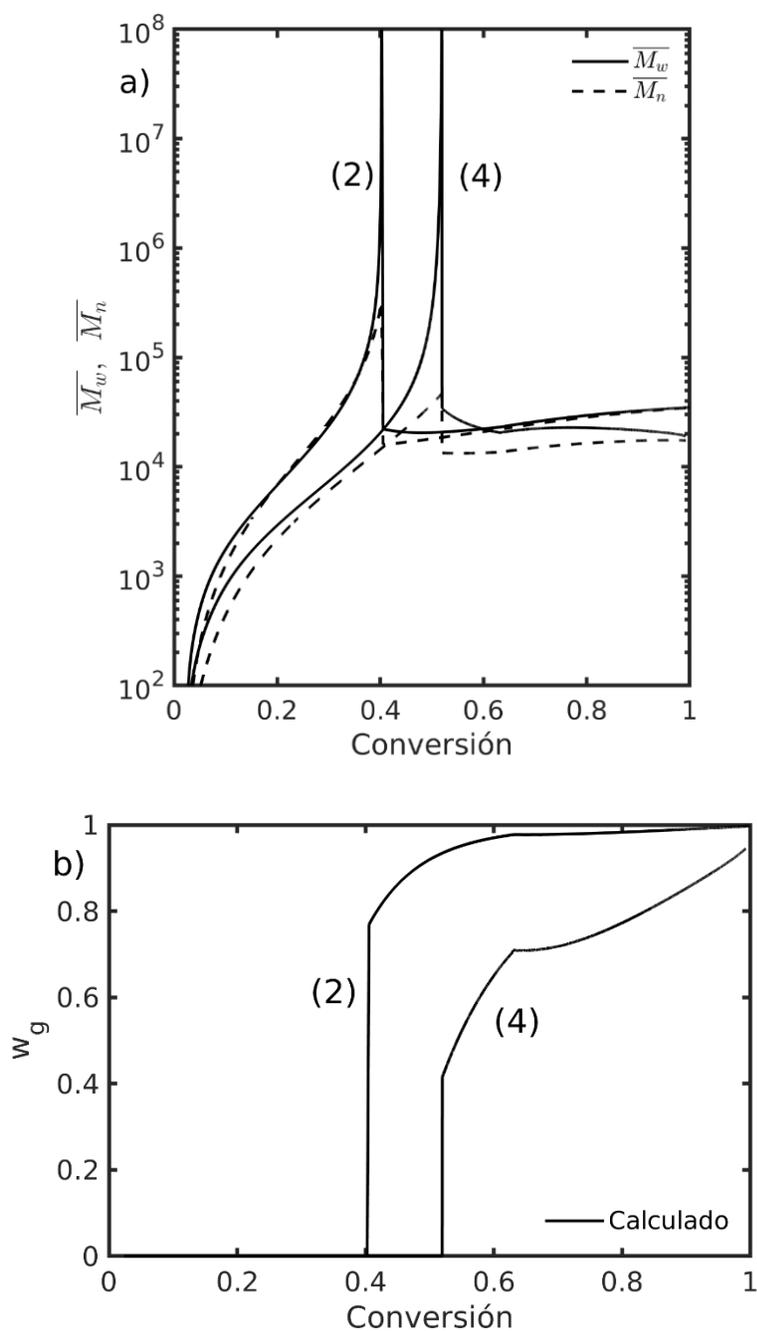


Figura 3.12 Evolución de masas molares para los Casos 2 y 4 de la Tabla 4.4: a) masa molar contra conversión y b) fracción gel contra conversión. Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

En la **Figura 3.13**, se muestra el efecto de la cantidad de agente RAFT en la composición del copolímero acumulado global, \overline{F}_2 . Se observa que todos los perfiles coinciden a conversiones altas. Los perfiles para los casos RAFT se superponen entre ellos a conversiones bajas e intermedias, pero están debajo del perfil para el caso convencional. Como resultado, la

incorporación del comonómero (entrecruzante) en las cadenas poliméricas no se ve afectada significativamente por la presencia del agente RAFT.

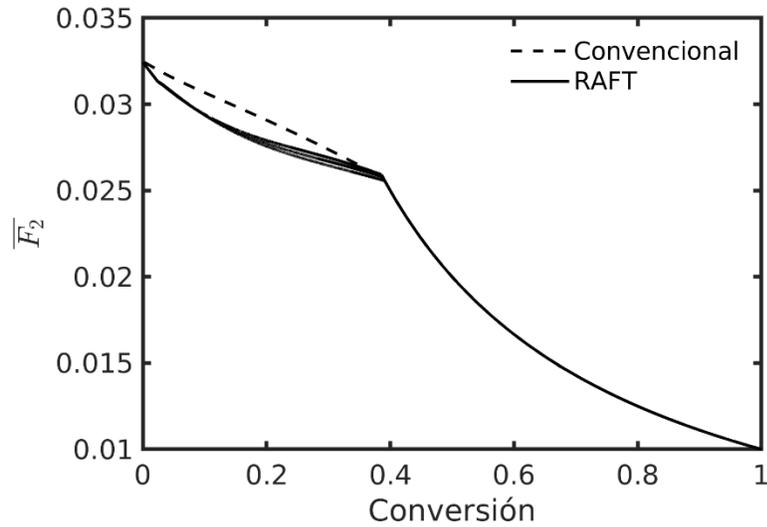


Figura 3.13 Comparación de evolución de composición del copolímero, \overline{F}_2 , entre sistemas de copolimerización convencional y RAFT. *Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

En la **Figura 3.14** se presentan los perfiles de densidad promedio de entrecruzamiento, $\bar{\rho}$, y densidad promedio de ciclación, $\bar{\rho}_c$, contra conversión en la fase dispersa para los Casos 1 a 4. Se observa en la **Figura 3.14a)** que los perfiles aumentan uniformemente hasta llegar aproximadamente al 60% de conversión de monómero. Para todos los casos RAFT se observa una fuerte disminución hasta llegar a alrededor de 80% de conversión de monómero, con un subsecuente incremento. Esta discontinuidad a 60% de conversión se debe al cambio en las ecuaciones de partición de monómero en la etapa 3 ($x > x_c$). Este comportamiento discontinuo no se observa en el caso convencional. También se observa que la densidad promedio de entrecruzamiento es mayor para los casos controlados, lo que sugiere que la reacción de entrecruzamiento intramolecular es más eficiente en los casos RAFT. Por otro lado, $\bar{\rho}_c$ es relativamente constante en el rango de conversiones altas ($x > 0.5$) y disminuye al aumentar la cantidad de agente RAFT (ver **Figura 3.14b)**.

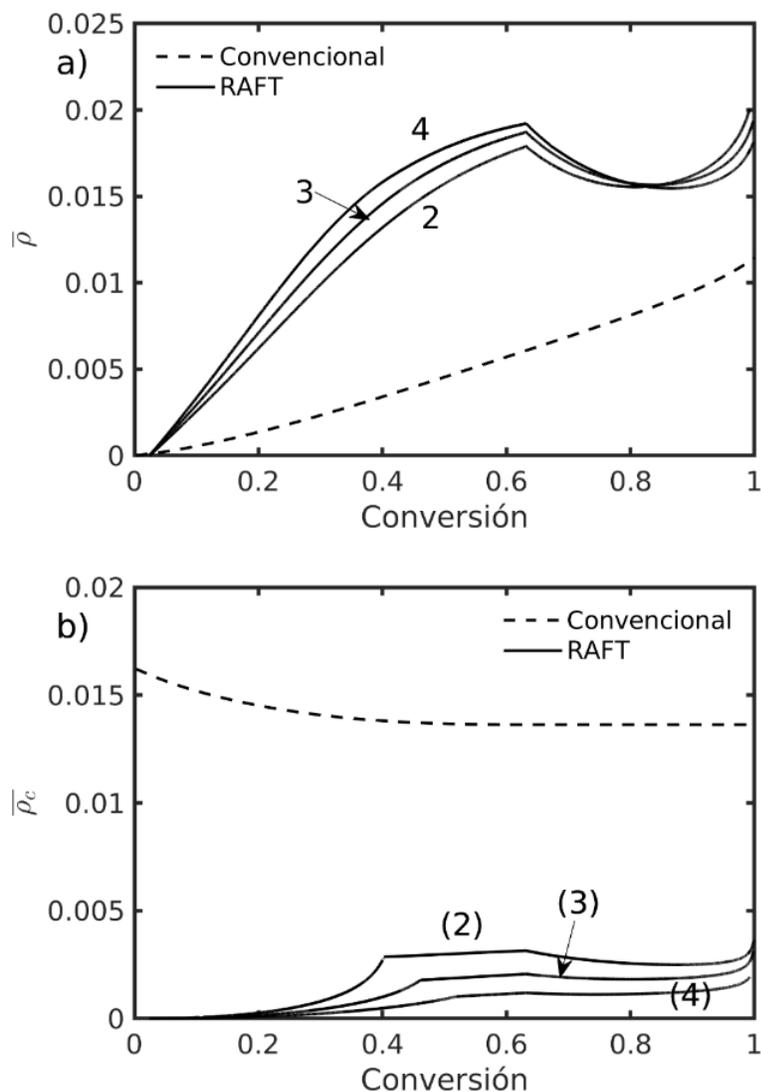


Figura 3.14 Evolución de perfiles calculados de a) densidad de entrecruzamiento promedio y b) densidad promedio de ciclación contra conversión para los Casos 1 a 4 de la Tabla 3.4. *Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

Los perfiles calculados de concentración contra conversión para las diferentes especies poliméricas que participan en la copolimerización se muestran en la **Figura 3.15**. La concentración de polímero durmiente aumenta (perfil 2) cuando la cantidad del agente RAFT aumenta. Para el caso de la copolimerización convencional (Caso 1, **Figura 3.15a**), la concentración de radicales poliméricos aumenta rápidamente a conversiones altas, lo que muestra que los efectos difusionales son significativos. Para los casos controlados (Casos 2 a 4 **Figura 3.15b,c,d**), el equilibrio principal entre radicales poliméricos (perfil 1) y polímero durmiente (perfil 2) se mantiene a conversiones bajas y moderadas. No obstante, la producción de radicales

poliméricos (perfil 1) aumenta a conversiones intermedias y altas debido a la influencia de los efectos difusionales.

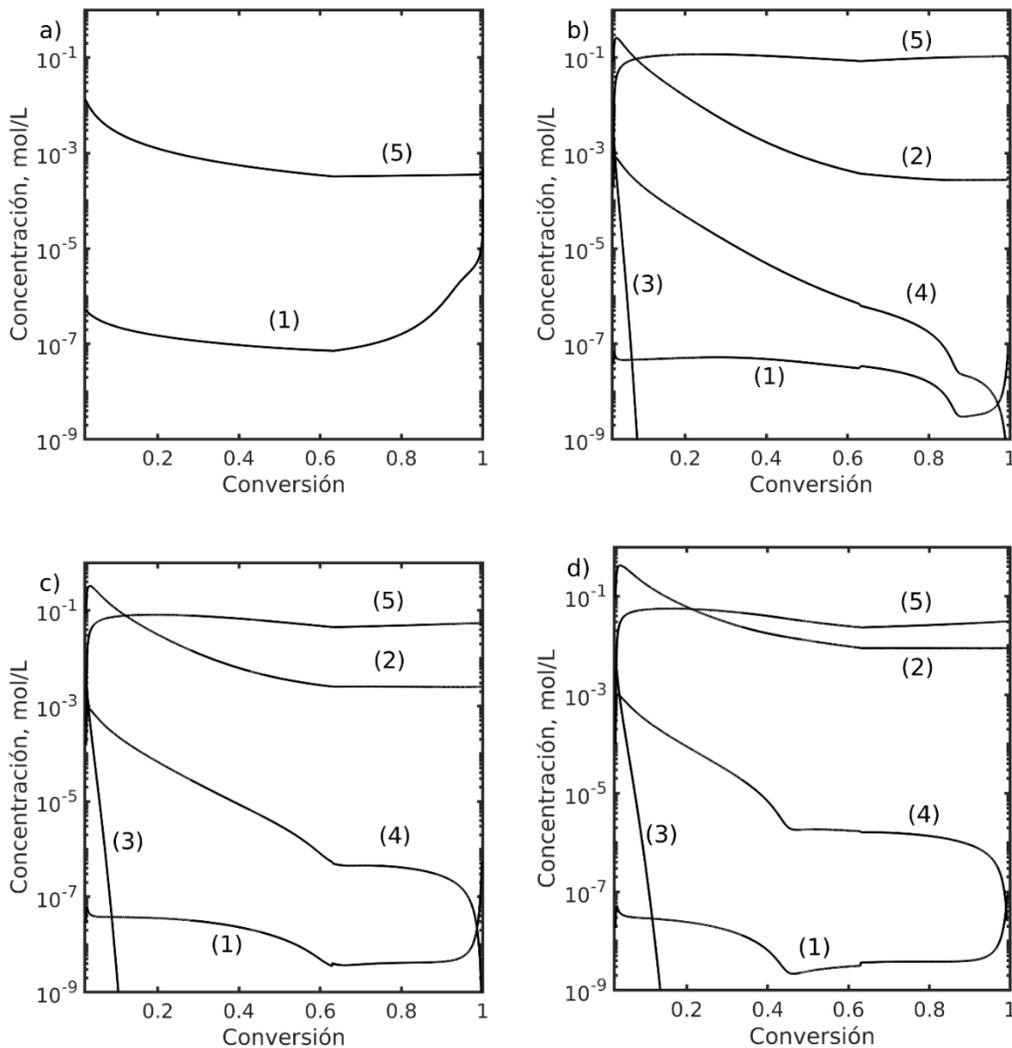


Figura 3.15 Perfiles calculados de las especies poliméricas en el sistema de reacción para los Casos 1(a), 2(b), 3(c) y 4(d): radicales poliméricos (1), macro-agente RAFT (2), aducto de un brazo (3), radicales poliméricos intermedarios (4) y polímero muerto por combinación y desproporción (5). Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

En la **Figura 3.16**, se muestra el comportamiento del iniciador, I_{dis} , radicales poliméricos (perfil 1), radicales poliméricos intermedarios (perfil 4) y la constante cinética de rapidez de terminación $k_{tc,dis}$ (perfil 7, eje derecho). Se observa que los perfiles calculados de los radicales poliméricos (perfil 1) y radicales poliméricos intermedios (perfil 4) son afectados por dos procesos, a saber, la descomposición del iniciador y el efecto de autoaceleración. Se observa en la **Figura 3.16a** que a conversiones altas se favorece la producción de radicales poliméricos, especialmente cuando $x > 0.8$. También se observa claramente el efecto de autoaceleración en la evolución de $k_{tc,dis}$

(perfil 7), la cual disminuye rápidamente a conversiones altas. Es claro de las Figuras 3.16b-d) que las cantidades de radicales poliméricos y radicales poliméricos intermediarios dependen de la cantidad del iniciador (I_{dis}) presente en el sistema hasta que se consume totalmente. Una vez que se acaba el iniciador, se favorece la producción de radicales poliméricos debido al efecto de autoaceleración y/o su reacción con radicales poliméricos intermediarios (perfil 4) al final de la copolimerización.

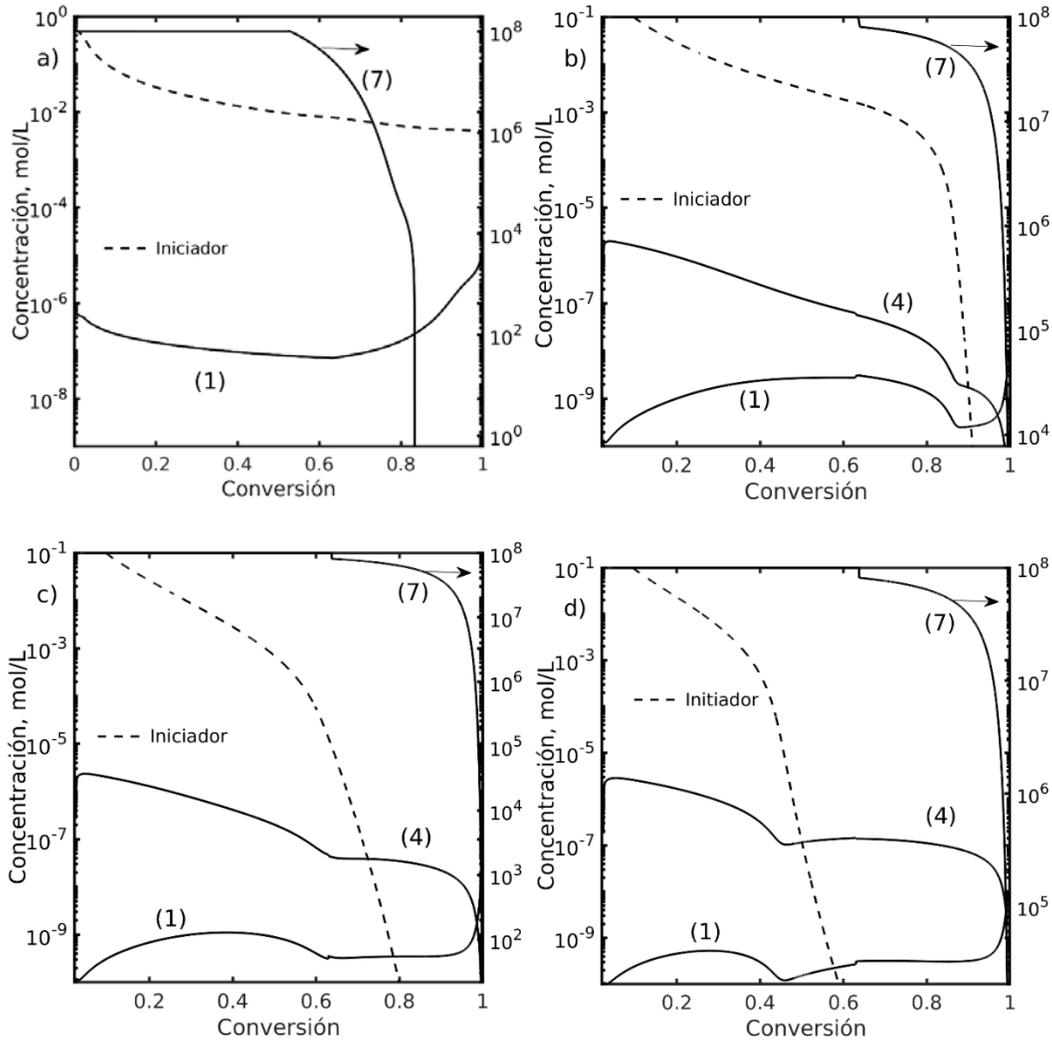


Figura 3.16 Perfiles calculados de concentración de iniciador en la fase dispersa, $[I_{dis}]$, radicales poliméricos (1), radical polimérico intermediario (4) y constante cinética efectiva de terminación en la fase dispersa (7), $k_{tc,dis}$, contra conversión. Nota: el eje derecho es para el perfil 7, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Las concentraciones de monómero, iniciador y agente RAFT en las fases continua y dispersa se presentan en la **Figura 3.17**. Se observa que las concentraciones de los tres componentes son tan altas como en el caso de polimerización en masa. De acuerdo con los perfiles calculados,

el agente RAFT se consume en la primera etapa de la polimerización ($x < 0.02$), como se observa en la **Figura 3.17e)** y **f)**.

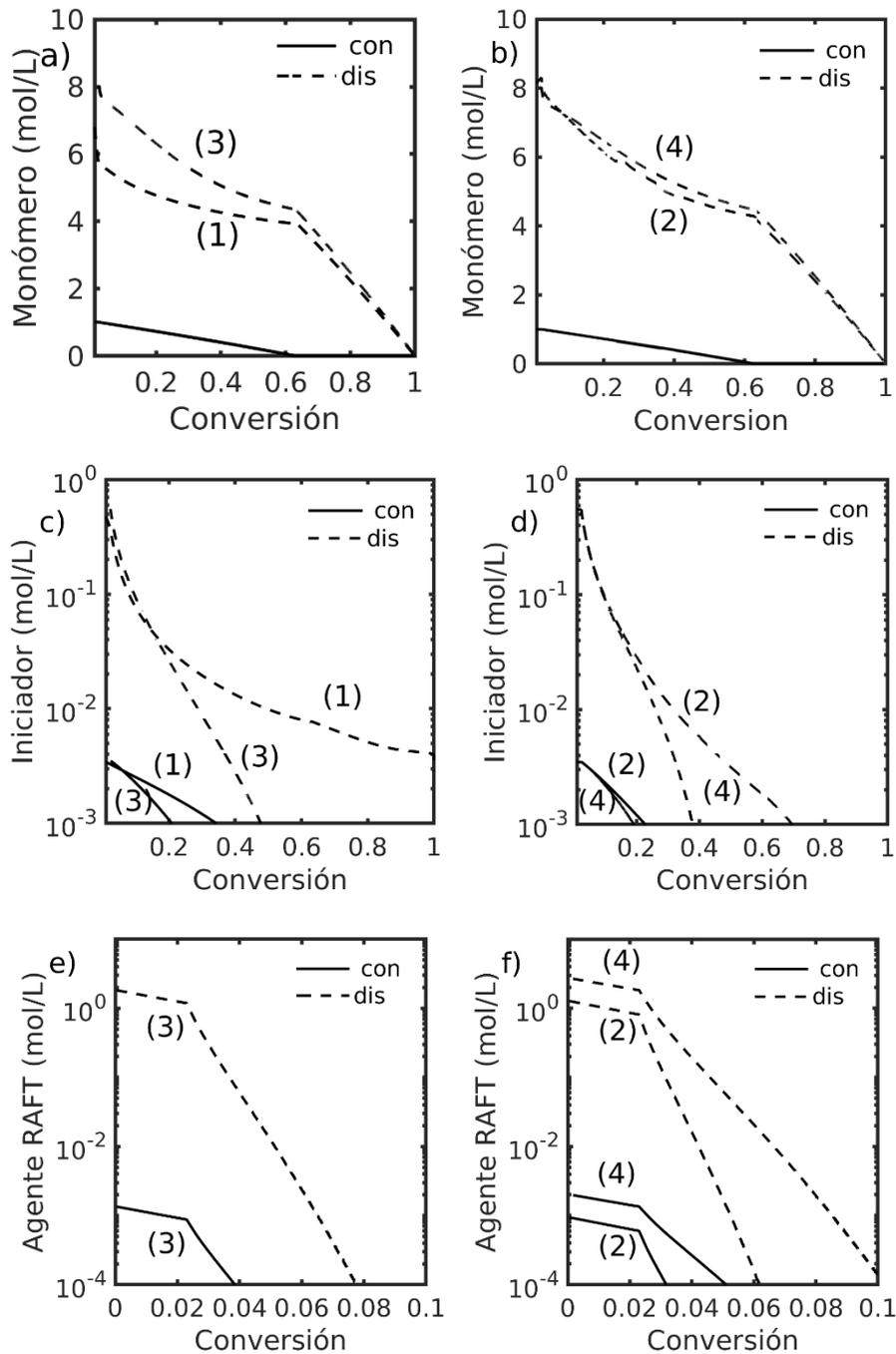


Figura 3.17 Perfiles calculados de a), b) monómero, c), d) iniciador y e), f) agente RAFT contra conversión en las fases continua y dispersa para los Casos 1 a 4. *Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

Por otro lado, como se observa en la **Figura 3.18**, los índices de hinchamiento están en el rango de 4 a 7. Para el caso convencional se observa un perfil decreciente mientras que para los casos RAFT se obtuvieron valores constantes.

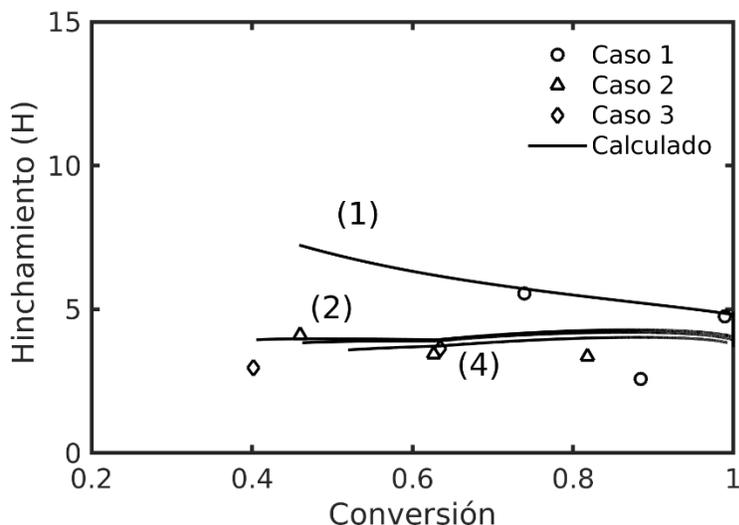


Figura 3.18 Evolución del índice de hinchamiento para los Casos 1 a 4 de la Tabla 3.4 *Source: Adapted from [67]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

3.5.2 Aplicación a la homopolimerización RAFT de estireno⁹

Se estudió la homopolimerización de estireno en presencia de AIBN y TBTGA a 80 °C y 300 bar. Las condiciones iniciales se presentan en la **Tabla 3.7**. El Caso 1 representa un caso de polimerización convencional por radicales libres, mientras que en los Casos 2 a 4 se incrementa la cantidad de TBTGA.

Tabla 3.7 Condiciones iniciales de la polimerización de Sty con AIBN y TBTGA a 80 °C y 300 bar [88].

Caso	M/AB/I
1	160/0/1
2	160/0.5/1
3	160/1/1
4	160/2/1

Las constantes cinéticas que se usaron en las simulaciones se presentan en las **Tablas 3.8** y **3.9**. En el Modelo A, los Casos 1 y 3 se usaron para estimar los límites de las etapas 1-3. Los resultados indican que el aporte de ambas fases a las propiedades globales del sistema es

⁹ *Adapted from Ref. [64] with permission of Wiley-VCH. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

significativo: $x_s = 0.023$, $x_c = 0.75$ y $K_{sc} = 0.088$. Por otro lado, en el Modelo B, los cocientes de partición para el iniciador ($\zeta_I = 2$) y para el disolvente ($\zeta_{CO_2} = 4$) se tomaron de estudios previos de polimerización de estireno en scCO₂ [75], mientras que los valores para el monómero ($\zeta_M = 1.7$) y agente RAFT ($\zeta_{AB} = 2$) fueron estimados en este trabajo. También, los valores de $k_{pe} = 1 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$ y $k_{transfer} = 1 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ se estimaron por prueba y error.

La implementación del paso $k(s)$ -*termination* requiere que en Predici se use la opción de cálculo en modo distribución completa (uso de la técnica de colocación con polinomios tipo Galerkin). No obstante, se requirió un tiempo de cálculo muy grande cuando el valor de $k_{transfer}$ aumentó, especialmente a altas concentraciones de agente RAFT. Para reducir el requerimiento computacional a valores razonables, se supusieron valores bajos o incluso cero (Casos 2 a 4) para la constante $k_{transfer}$. Jaramillo-Soto et al. [70] demostraron que el uso de valores grandes de $k_{transfer}$ resulta en una disminución en la rapidez de polimerización y aumento de la masa molar. Como consecuencia, se esperó que los perfiles de rapidez de polimerización y masa molar fueran afectados significativamente. Para el caso de los oligómeros, se asumió que migran de la fase continua a la fase dispersa cuando alcanzan un valor límite de 30 unidades monoméricas, aunque se ha demostrado que valores entre 10 y 100 no afectan significativamente la rapidez de polimerización y masa molar [70]. Se usaron los Casos 2 a 4 para la estimación de las constantes cinéticas de adición y fragmentación $k_{add,\psi}^0$, $k_{-add,\psi}^0$, $k_{a,\psi}^0$, $k_{-a,\psi}^0$ y $k_{tir,\psi}^0$.

Tabla 3.8 Constantes cinéticas para la polimerización convencional de estireno

Constantes cinéticas y parámetros	Unidades	Valor	Referencia
f_{con}	Adimensional	0.83	[89]
f_{dis}	Adimensional	0.5	[89]
$k_{d,con}^0$	s ⁻¹	$4.19 \times 10^{15} \exp(-16190/T)$	[89]
$k_{d,dis}^0$	s ⁻¹	$2.89 \times 10^{15} \exp(-15722/T)$	[90]
$k_{p,\psi}^0 = k_{i,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	665	[87]
$k_{dim,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$2.51 \times 10^4 \exp(-11286/T)$	[67]
$k_{thi,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$1.64 \times 10^6 \exp(-10650/T)$	[67]
$k_{tc,con}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	7.94×10^8	[87]
$k_{tc,dis}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	1×10^8	[87]
T_{gm}, T_{gp}, T_{gs}	°C	-88,100,-160	[67]
$\alpha_m, \alpha_p, \alpha_s$	°C ⁻¹	$1 \times 10^{-3}, 4.81 \times 10^{-4}, 7 \times 10^{-3}$	[67]
$\beta_p, \beta_t, \beta_d$	Adimensional	0.05, 0.34, 1×10^{-3}	[53]

Tabla 3.9 Constantes cinéticas usadas en la polimerización de estireno con AIBN y TBTGA a 80° C y 300 bar.

Constante cinética o parámetro	Unidades	Valor (Modelo A)	Valor (Modelo B)
$k_{add,\psi}^0 = k_{bd,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	1.3×10 ⁴	1×10 ⁵
$k_{_add,\psi}^0 = k_{_bd,\psi}^0$	s ⁻¹	5.4×10 ⁻⁵	1×10 ¹
$k_{a,\psi}^0 = k_{_b,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	7.9×10 ⁵	1×10 ⁵
$k_{_a,\psi}^0 = k_{_b,\psi}^0$	s ⁻¹	5.4×10 ⁻⁵	1×10 ¹
$k_{tir,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	2.3×10 ³	2.7×10 ⁷
x_s, x_c, F_I	Adimensional	0.023, 0.75, 0.79	-
K_{AB}	Adimensional	7/3	-
K_{sc}	g g ⁻¹ (solvente/monómero)	0.088	-
$\zeta_M, \zeta_I, \zeta_{AB}, \zeta_{CO2}$	Adimensional	-	1.7, 2, 2, 4
k_{pe}	min ⁻¹	-	1×10 ⁷
$k_{transfer}$	L mol ⁻¹ min ⁻¹	-	1×10 ² (Caso 1) 1×10 ¹ (Caso 2) 0 (Caso 3 & 4)
$\beta_{add}, \beta_{_add}, \beta_a, \beta_{_a}, \beta_{tir}$	Adimensional	0.5, 0.2, 0.5, 0.2, 0.2	

La simulación de los Casos 1 a 4 se presenta en la **Figura 3.19**. Se observa que la rapidez de polimerización disminuye al aumentar la cantidad de agente RAFT en el sistema. Para el Caso 1, polimerización convencional por radicales libres, el valor de \overline{M}_n del polímero es muy alto, comparado con los casos controlados (ver **Figura 3.19 b)** y **c)**). En los Casos 2 a 4, se observa que \overline{M}_n aumenta linealmente con la conversión. En las Figuras 3.19 d) y e) se presentan los perfiles calculados de \overline{D} para los casos considerados, convencional y controlados, respectivamente. Para el Caso 1, los perfiles experimentales de \overline{D} toman valores altos y son relativamente constantes, mientras que las simulaciones predicen un aumento de \overline{D} con la conversión. Para los Casos 2 a 4, el Modelo A predice una disminución en \overline{D} a conversiones intermedias y un aumento a conversiones altas; el Modelo B predice valores de \overline{D} relativamente constantes a conversiones intermedias, mientras que los valores experimentales de \overline{D} son bajos (< 1.5) y son relativamente constantes a conversiones intermedias. La predicción de conversiones altas podría estar relacionada con el hecho de que la polimerización se lleva a cabo en dos fases, a condiciones diferentes. Por ejemplo, la constante cinética de terminación en la fase continua es casi un orden de magnitud mayor que el de la fase dispersa ($k_{tc,con}^0 = 7.94 \times 10^8$ L mol⁻¹ s⁻¹,

$k_{tc,dis}^0 = 1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), por lo que las cadenas poliméricas en la fase continua son más cortas y la distribución global de masas molares se hace más amplia.

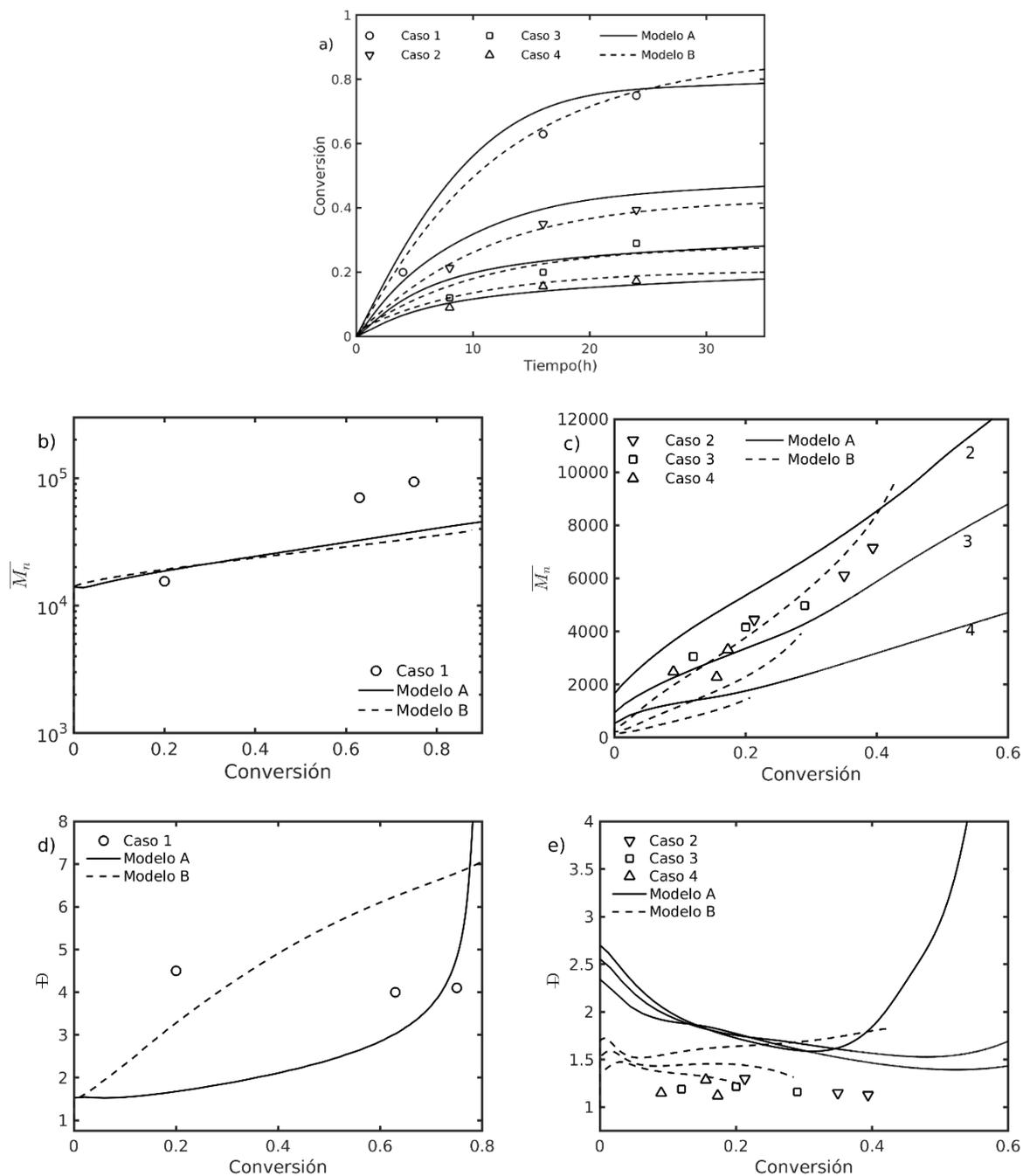


Figura 3.19. Comparación de perfiles calculados con datos experimentales de a) conversión contra tiempo para Casos 1 a 4, b) Masa molar contra conversión para Caso 1, c) Masa molar contra conversión para Casos 2 a 4, d) dispersidad para Caso 1 y e) dispersidad para Casos 2 a 4. Se utilizaron los modelos A y B. *Source: Adapted from [64]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

En la **Figura 3.20** se muestran los perfiles calculados de distribución de masas molares para el polímero muerto en el Caso 1 (población dominante en una FRP) y polímero durmiente en el Caso 2 (población dominante en polimerizaciones RAFT), usando el Modelo B. Se observa en la **Figura 3.20a** que se alcanzan masas molares muy altas en la fase dispersa para el Caso 1. En contraste, las cadenas más largas de polímero durmiente se producen en la fase continua.

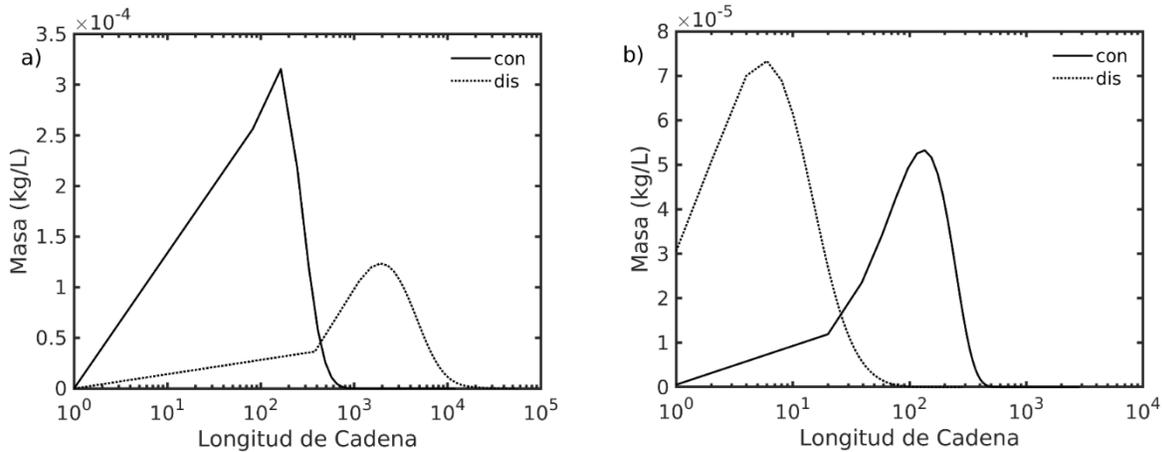


Figura 3.20 Distribución de masas molares para a) polímero muerto producido en la fase continua y dispersa para el Caso 1 (Modelo B), y b) polímero durmiente para el Caso 2 (Modelo B). *Source: Adapted from [64]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

En las **Figuras 3.21** y **3.22** se muestran los perfiles de concentración de monómero, iniciador y agente RAFT calculados con los Modelos A y B, respectivamente. Los perfiles calculados indican que las concentraciones de monómero en la fase dispersa, calculadas con el Modelo A, son parecidas a las que se observan en polimerizaciones en masa. En contraste, el Modelo B predice concentraciones de monómero moderadas en ambas fases, como si la reacción procediera en solución. El Modelo A predice valores altos de concentraciones de iniciador y agente RAFT en la fase dispersa, mientras que el Modelo B predice la misma concentración en ambas fases. Debido a la falta de información experimental de las concentraciones de estas especies no es posible evaluar cuál de los modelos se acerca más al comportamiento real del sistema.

Es importante mencionar que el valor de $k_{transfer}$ afecta la rapidez de polimerización global e influye en el ajuste de los coeficientes cinéticos $k_{add,\psi}^0$, $k_{-add,\psi}^0$, $k_{a,\psi}^0$, $k_{-a,\psi}^0$ y $k_{tir,\psi}^0$, por lo cual resultaría en una multiplicidad de soluciones para algunos casos. Para la estimación idónea de $k_{transfer}$ es necesario tomar en cuenta parámetros experimentales como tamaño de partícula y tipo de distribución de longitud de cadena como en el caso de FRP en $scCO_2$ [89].

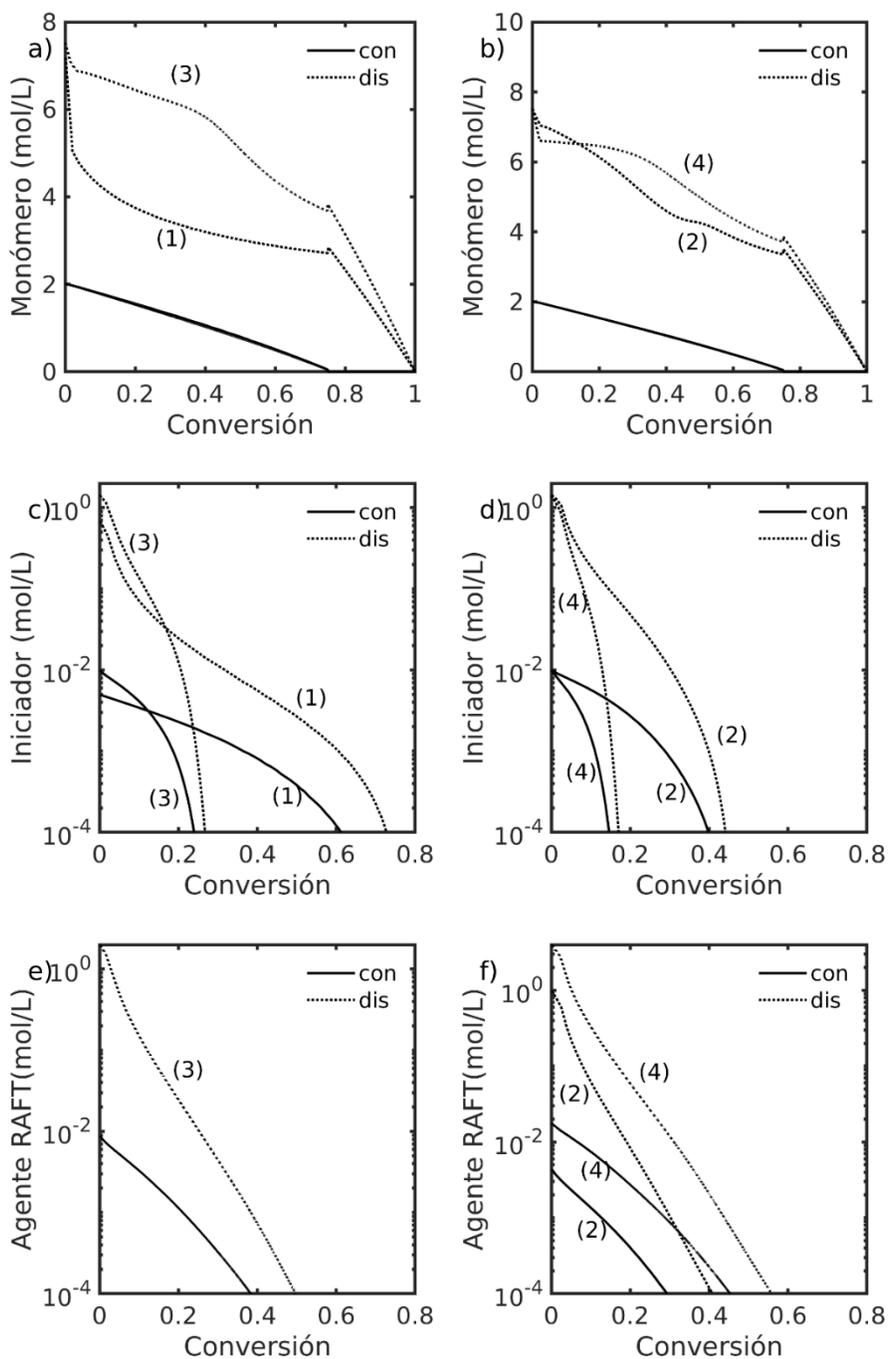


Figura 3.21 Concentraciones de las distintas especies presentes en la polimerización calculadas con el Modelo A. Source: Adapted from [64]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

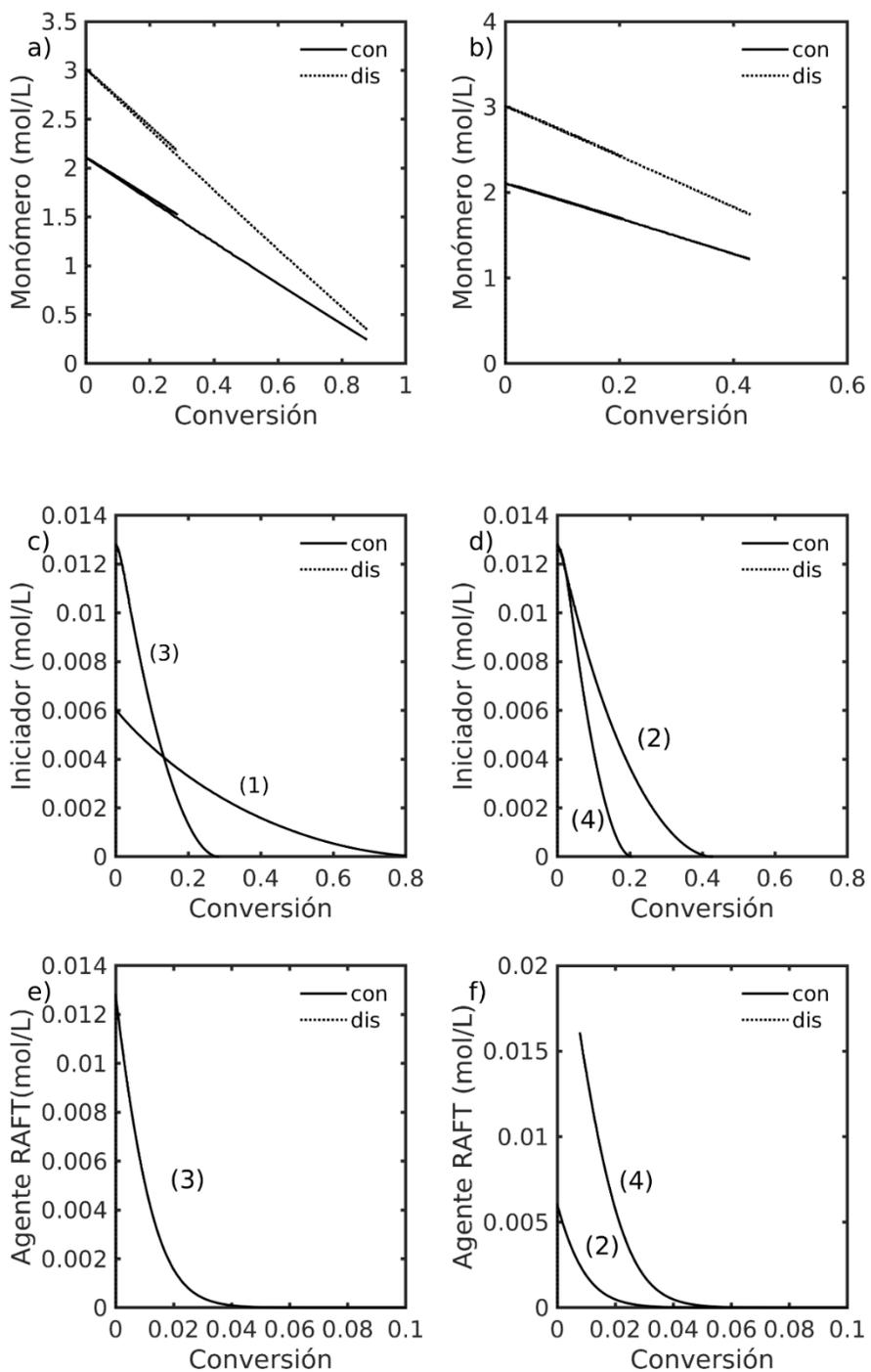


Figura 3.22 Concentraciones de las distintas especies presentes en la polimerización calculadas con el Modelo B. Source: Adapted from [64]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

3.5.3 Aplicación a la polimerización RAFT de MMA en scCO₂^h

En la **Tabla 3.10** se muestran tres casos correspondientes a la polimerización RAFT de MMA usando AIBN y ácido tiobenzoilgliocólico (TBTGA) en scCO₂ [91]. Las constantes cinéticas de rapidez y los parámetros fisicoquímicos usados en las simulaciones se presentan en las **Tablas 3.11 y 3.12**.

Tabla 3.10 Condiciones iniciales para polimerización RAFT de MMA usando AIBN/TBTGA.

Caso	M//AB	M/S	T(°C)	p(bar)
1	160/1/1	1/12	75	350
2	160/1/1	1/12	50-85	300
3	160/1/1	1/12	75	100-500

Como se explicó en la sección 2.4, las conversiones límite de los modelos A y C (x_{sa} , x_{sc} , respectivamente) para el Caso 1 se estimaron siguiendo el desarrollo de P_n con la conversión del monómero (ver Figura 3.6). En la **Tabla 3.13** se resumen los valores de x_{sa} a diferentes temperaturas y presiones. Por otro lado, en el modelo B las constantes de partición para EBM se ajustaron a valores razonables, a saber, $\zeta_M = \zeta_I = \zeta_{AB} = 2$ y $\zeta_S = 0.4$. Estos valores se escogieron suponiendo que las concentraciones de reactivos en la fase dispersa son mayores que en la fase continua. Las longitudes de cadenas críticas usadas en el paso “ $k(s)$ -termination” de Predici se estimaron usando la siguiente expresión: $\bar{P}_{nc} = x_{sa} \frac{[M]_0}{[AB]_0}$.

Tabla 3.11 Constantes cinéticas de reacción y parámetros de volumen libre usados en las simulaciones para reacciones en ausencia de agente RAFT.

Parámetro	Unidades	Valor	Ref.
f_{con}	Adimensional	0.83	[89]
f_{dis}	Adimensional	0.5	[89]
$k_{d,con}^0$	s ⁻¹	$4.19 \times 10^{15} \exp(-16190/T)$	[89]
$k_{d,dis}^0$	s ⁻¹	$2.89 \times 10^{15} \exp(-15722/T)$	[90]
$k_{p,con}^0 = k_{i,con}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$5.2 \times 10^6 \exp((-3055 + 0.204(p-1))/T)$	[89]
$k_{p,dis}^0 = k_{i,dis}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$4.92 \times 10^5 \exp((-2190 + 0.204(p-1))/T)$	[89]
$k_{t,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	$9.8 \times 10^7 \exp((-349 - 0.1827(p-1))/T)$	[89]
$k_{td,\psi}^0/k_{tc,\psi}^0$	Adimensional	$2.483 \times 10^3 \exp(-2057/T)$	[92]
T_{gM}, T_{gP}, T_{gS}	°C	-106, 114, -160	[93]
$\alpha_M, \alpha_P, \alpha_S$	°C ⁻¹	$1 \times 10^{-3}, 4.81 \times 10^{-4}, 7 \times 10^{-3}$	[93]
$\beta_p, \beta_t, \beta_d$	Adimensional	0.33, 1.45, 1×10^{-3}	[93]

^h Adapted from Ref. [110] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

Tabla 3.12 Parámetros para reacciones RAFT usados en el Caso 1 (T=75°C y P=350 bar).

Coefficiente cinético o parámetro	Unidades	Valor (Modelo A)	Valor (Modelo B)	Valor (Modelo C)
$k_{add,\psi}^0 = k_{bd,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	2.6×10 ⁵	2.6×10 ⁵	2.6×10 ⁵
$k_{_add,\psi}^0 = k_{bd,\psi}^0$	s ⁻¹	2.6×10 ¹	2.6×10 ¹	2.6×10 ¹
$k_{a,\psi}^0 = k_{b,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	2.6×10 ⁵	2.6×10 ⁵	2.6×10 ⁵
$k_{_a,\psi}^0 = k_{b,\psi}^0$	s ⁻¹	2.6×10 ¹	2.6×10 ¹	2.6×10 ¹
$k_{tir,\psi}^0$	L mol ⁻¹ s ⁻¹	2.6×10 ⁶	2.6×10 ⁶	1.2×10 ⁶
x_c, K_{sc}	Adimensional	0.95, 0.3	-	-
$\zeta_M, \zeta_I, \zeta_{AB}, \zeta_{CO2}$	Adimensional	-	2, 2, 2, 0.5	-
k_{pe}	min ⁻¹	-	1×10 ⁻²	-
$k_{transfer}$	L mol ⁻¹ min ⁻¹	-	1×10 ²	-
$\beta_{add}, \beta_{_add}, \beta_a, \beta_{_a}, \beta_{tir}$	Adimensional	0.5, 0.2, 0.5, 0.2, 0.2		

Tabla 3.13 Parámetro ($x_{sa}=x_{sc}$) empleado en los Modelos A y C.

T (°C)	p(bar)	x_{sa}	T (°C)	p(bar)	x_{sa}
75	100	0.00 (L-V)	75	450	0.20
75	150	0.06	75	500	0.23
75	200	0.08	65	300	0.15
75	250	0.10	70	300	0.13
75	300	0.12	75	300	0.12
75	350	0.15	80	300	0.11
75	400	0.17	85	300	0.11

El Caso 1 se usó para comparar las predicciones de los modelos A, B y C a 75°C y 350 bar. En la **Figura 3.23** se comparan contra datos experimentales los perfiles calculados de conversión de monómero contra tiempo (a), de \bar{M}_n contra conversión (b) y \bar{D} contra conversión (c). Como se reporta en la Tabla 4.11, los valores de $k_{a,\psi}^0, k_{_a,\psi}^0$ and $k_{tir,\psi}^0$ usados en las simulaciones fueron prácticamente los mismos. Como se observa en la **Figura 3.23a**, los perfiles calculados de conversión contra tiempo concuerdan con los datos experimentales, especialmente el calculado con el modelo B. El modelo C captura perfectamente la tendencia lineal de \bar{M}_n contra conversión hasta alrededor de 80% de conversión, observándose una ligera disminución a valores mayores. La región de disminución del perfil de \bar{M}_n contra conversión aparece más rápidamente en los

Modelos A y B. Como se observa en la Figura 3.23c, todos los perfiles calculados de \bar{D} contra conversión son mayores que los datos experimentales.

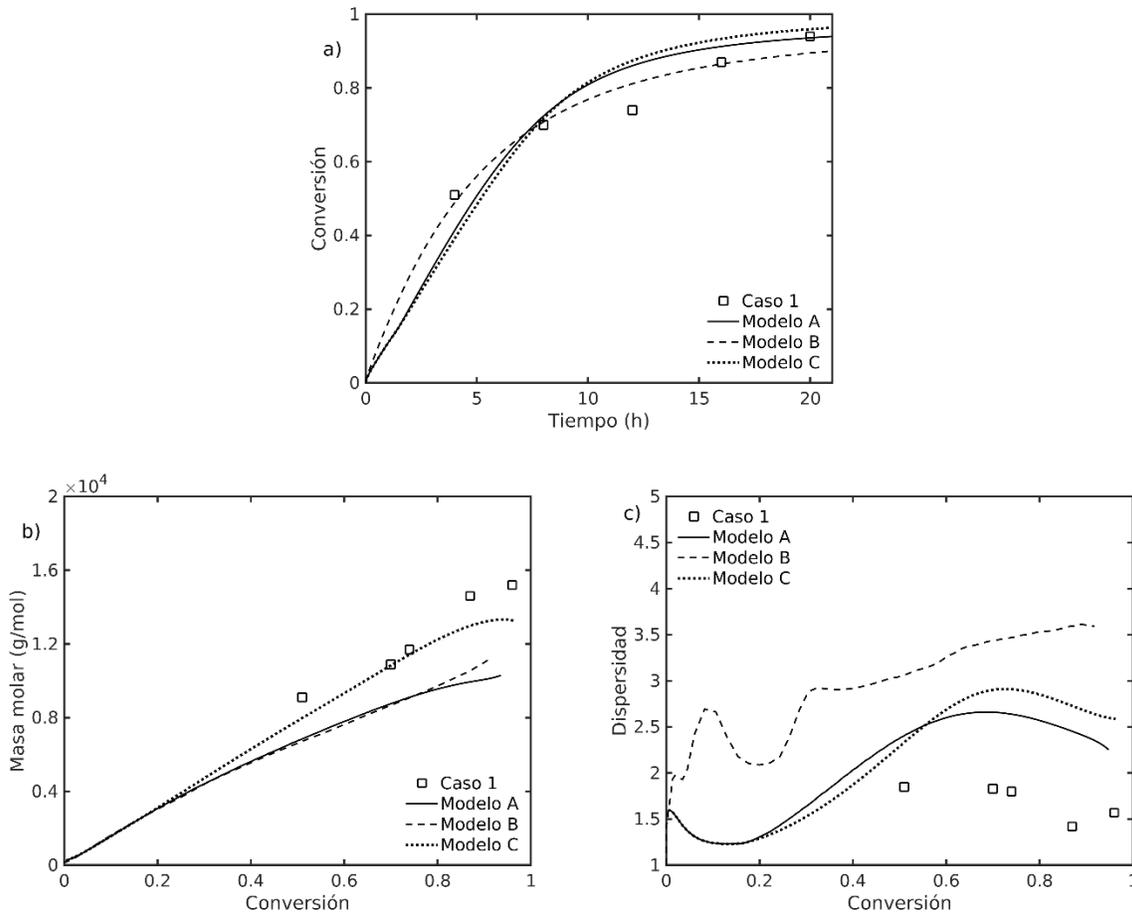


Figura 3.23 Comparación de datos experimentales y perfiles calculados de rapidez de polimerización y evolución de masas molares usando los Modelos A, B y C: a) conversión de monómero contra tiempo, b) \bar{M}_n contra conversión y c) \bar{D} contra conversión. *Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.*

En la **Figura 3.24** se muestran los perfiles calculados de concentraciones de monómero, iniciador, agente RAFT, radicales activos, polímero inactivo y polímero muerto, por combinación y desproporción, para Caso 1, usando los Modelos A, B y C. Se observa en la Figura 3.24a que los perfiles calculados de concentración de monómero en la fase continua son muy similares, mientras que en la fase dispersa difieren. Como se observa en la figura 3.24b, se obtuvo una tendencia similar en el caso del iniciador. El agente RAFT se consume completamente durante la primera etapa de reacción, principalmente en la fase continua, en el rango de baja conversión, $x \leq 0.1$.

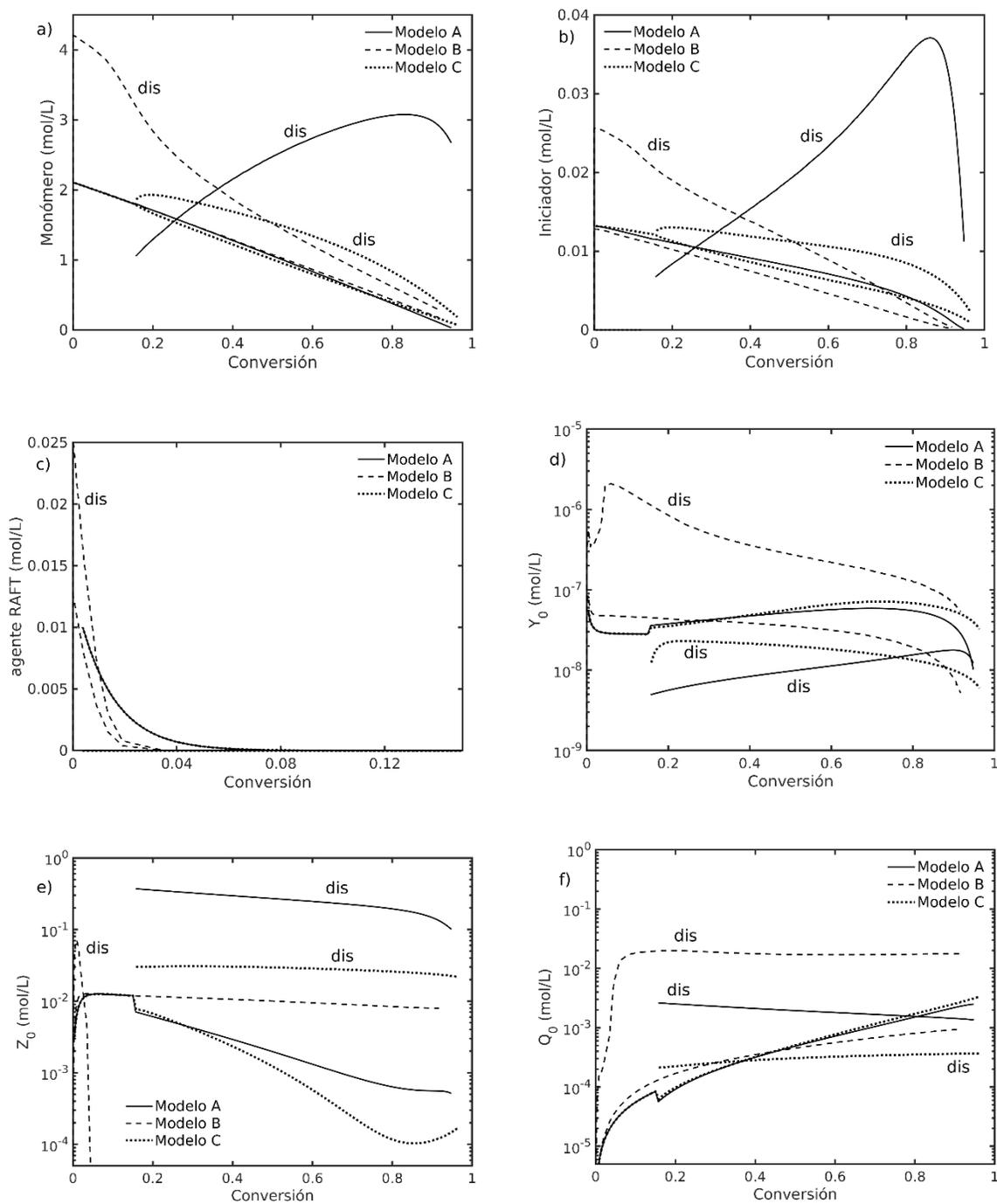


Figura 3.24 Comparación de los perfiles de concentración predichos versus conversión para a) monómero, b) iniciador, c) agente RAFT, d) polímero vivo, e) polímero inactivo, y f) polímero muerto, usando los modelos A, B y C. Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

Influencia de la temperatura en la polimerización RAFT de MMA en scCO₂

Algunos grupos de investigación en la literatura abierta han abordado el efecto que tiene la temperatura en la rapidez de polimerización y evolución de masas molares en la polimerización RAFT de monómeros vinílicos. Hernández-Ortiz et al. [94] estimaron las constantes cinéticas k_a , k_b y k_{tir} para la polimerización RAFT de estireno usando 2-cianoprop-2-il 1-ditionaphtalato (CPDN) y AIBN, a 60, 72 y 98 °C. Se encontró que las constantes cinéticas varían un orden de magnitud entre 60 y 98 °C. Por ejemplo, $k_a = 2 \times 10^5$, 8×10^5 y 2×10^6 L mol⁻¹ s⁻¹ a 60, 72 y 98 °C, respectivamente. Meiser et al. [95] estimaron $K_{eq} = \frac{k_a}{k_b}$ para la polimerización RAFT de acrilato de butilo (BA) en presencia de S-tiobenzoil-2-tiopropionato (ETTP) como agente RAFT, usando resonancia paramagnética de electrones (EPR), en un rango de -40°C a 70°C. Obtuvieron una energía de activación de $E(K_{eq}) = -49.5$ kJ mol⁻¹; suponiendo que $E(k_a) = 8.4$ kJ mol⁻¹ [96], se estimó que $E(k_b) = 57.9$ kJ mol⁻¹, es decir, la energía de activación de k_b es 7 veces más grande que la de k_a . Para el Caso 2 se escogió un valor bajo para la energía de activación k_a ($E(k_a) = 8.4$ kJ mol⁻¹ [96]). Se supuso que la energía de activación de k_b es cuatro veces más grande que la de k_a , es decir, $E(k_b) = 4 \times E(k_a)$, y que la energía de activación para k_{tir} es la misma que para k_t , $E(k_{tir}) = E(k_t)$.

En las **Figuras 3.25, 3.26 y 3.27** se comparan datos experimentales de conversión contra tiempo, \bar{M}_n contra conversión y \bar{D} contra conversión, a 300 bar y 65, 70, 75, 80 y 85 °C con perfiles calculados usando los modelos A, B y C, respectivamente. Cabe señalar que los parámetros x_c , K_{sc} y ζ_M , ζ_I , ζ_{AB} , ζ_{CO_2} , usados en los Modelos A y B, respectivamente, se mantuvieron constantes en los rangos de presión y temperatura estudiados en esta sección y en la siguiente.

Como se esperaba, las polimerizaciones proceden con mayor rapidez al ser mayor la temperatura, principalmente en la etapa temprana de la polimerización. Se observa en las Figuras 3.25 y 3.27 que los Modelos A y C no predicen un aumento significativo en la conversión final de monómero a temperaturas superiores a 75 °C, mientras que el Modelo B predice un incremento gradual de dicha variable (ver Figura 3.26). Los perfiles calculados de \bar{M}_n contra conversión varían ligeramente al pasar de 65 a 85°C. Finalmente, los valores calculados de \bar{D} disminuyen al aumentar la temperatura, siguiendo las tendencias experimentales.

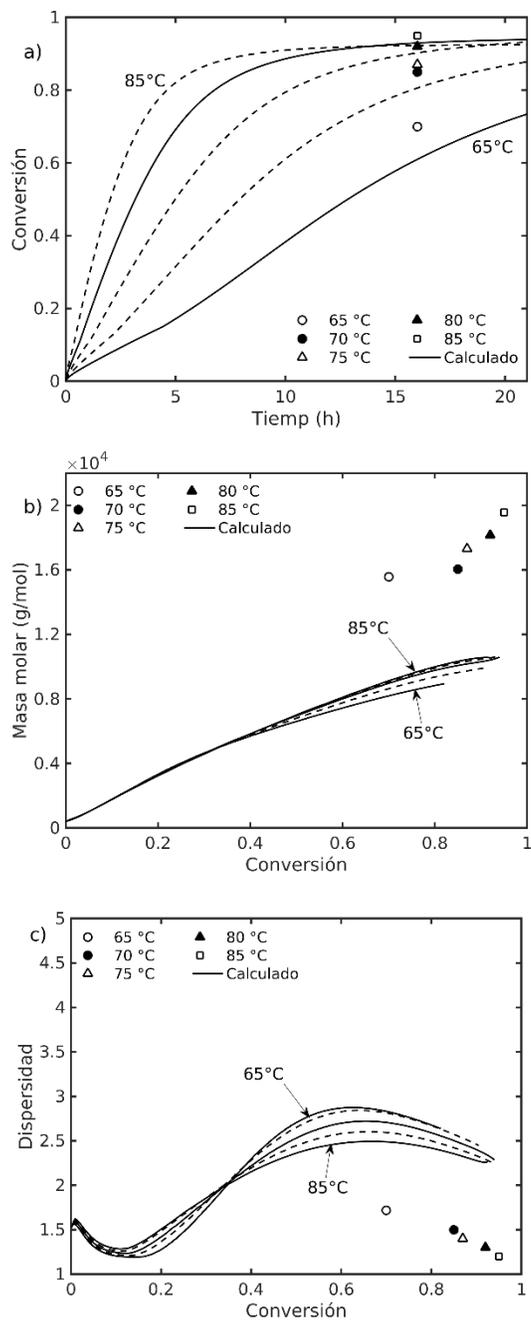


Figura 3.25 Comparación de datos experimentales y perfiles calculados de a) conversión de monómero contra tiempo, b) \bar{M}_n contra conversión, y c) \bar{M}_w/\bar{M}_n contra conversión, usando el Modelo A, a 300 bar y 65, 70, 75, 80 y 85 °C. Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

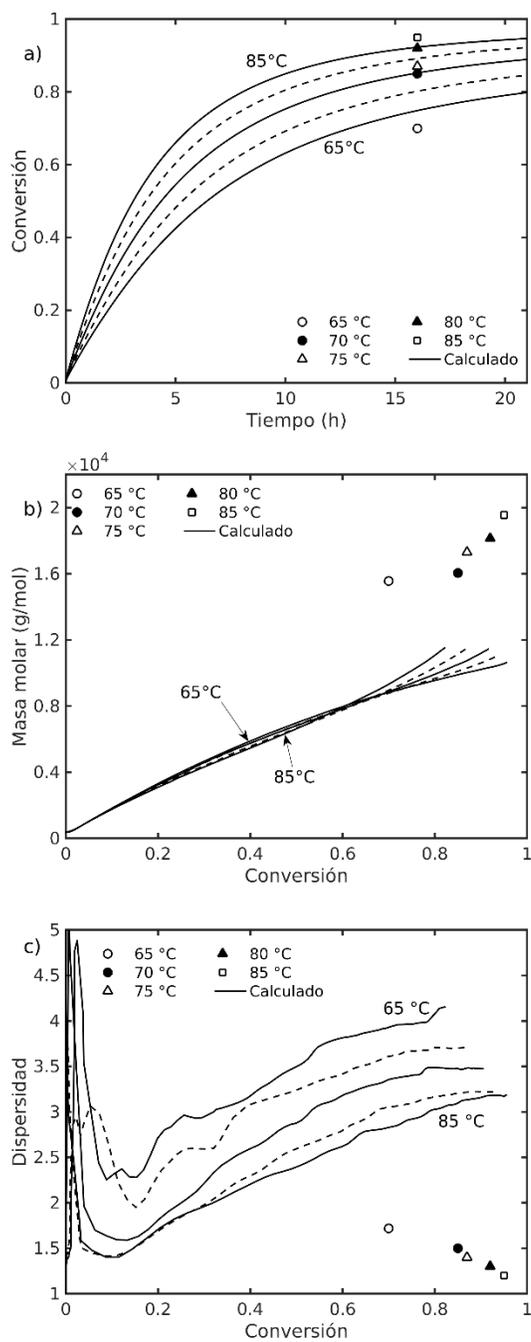


Figura 3.26 Comparación de datos experimentales y perfiles calculados de a) conversión contra tiempo, b) \bar{M}_n contra conversión, y c) \bar{M}_w/\bar{M}_n contra conversión, usando el Modelo B, a 300 bar y 65, 70, 75, 80 y 85 °C. Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry.

© 2020 The Royal Society of Chemistry.

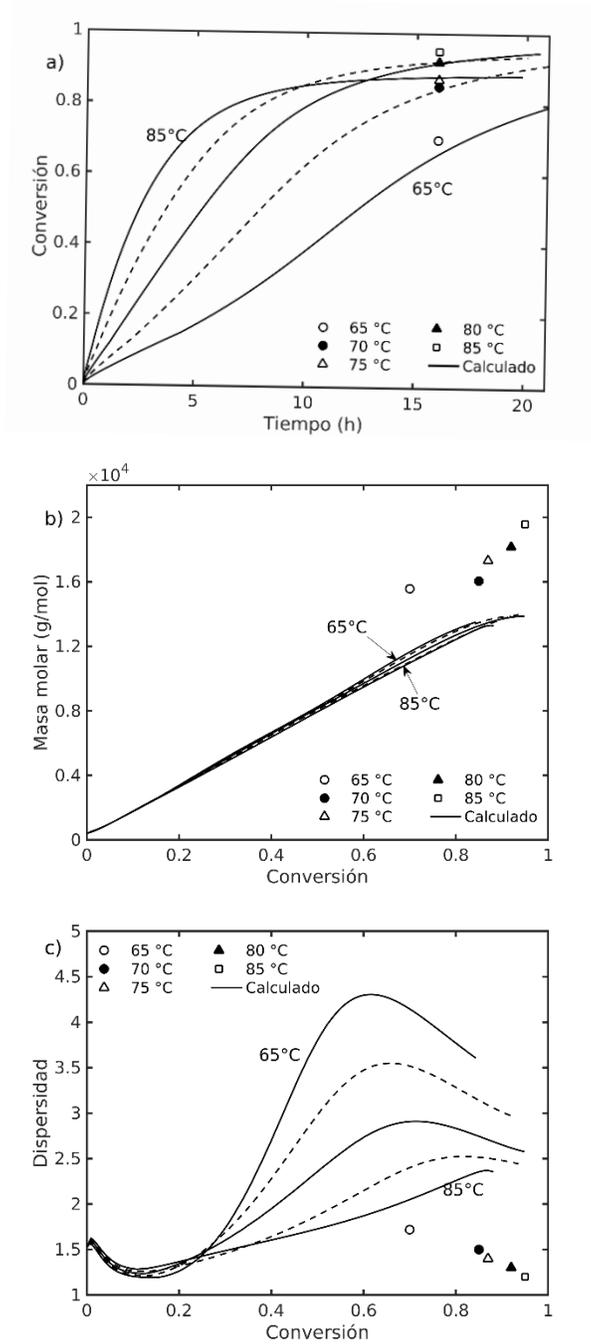


Figura 3.27 Comparación de datos experimentales y perfiles calculados de a) conversión contra tiempo, b) \bar{M}_n contra conversión, y c) \bar{M}_w/\bar{M}_n contra conversión, usando el Modelo C, a 300 bar y 65, 70, 75, 80 y 85°C. Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

Efecto de la presión en la polimerización RAFT de MMA en scCO₂

En lo que respecta al efecto de la presión en las constantes cinéticas, se supuso que los volúmenes de activación de las constantes cinéticas k_a , k_b y k_{tir} son similares a los de propagación y terminación, es decir, $V^\ddagger(k_a)=V^\ddagger(k_b)=V^\ddagger(k_p)=-16.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y $V^\ddagger(k_{tir})=V^\ddagger(k_t)=15.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [89]. En las **Figuras 3.28, 3.29 y 3.30** se comparan datos experimentales y perfiles calculados de conversión contra tiempo, \bar{M}_n contra conversión y \bar{D} contra conversión usando los Modelos A, B y C, respectivamente. Como se muestra en la Tabla 3.12, la solubilidad de oligómeros se favorece a altas presiones. La conversión de MMA aumenta al aumentar la presión y el rango de conversión final es más amplio con el Modelo C. Los Modelos A y B predicen un incremento de \bar{M}_n con la presión. En contraste, el Modelo C predice una ligera disminución, pero concuerda mejor con los datos experimentales. Los valores de \bar{D} disminuyen con la presión aplicando los Modelos A y C; por otro lado, el Modelo B predice un incremento en el comportamiento de \bar{D} . Cabe señalar que al inicio de la polimerización la mezcla MMA/CO₂ a 75 °C y 100 bar está formado por dos fases, una líquida y otra de vapor. Por lo tanto, no es extraño que las predicciones para este caso no sean confiables, como en efecto se confirma en la Figura 3.30, donde se observa que los perfiles predichos a 100 y 150 bar se desvían significativamente del resto.

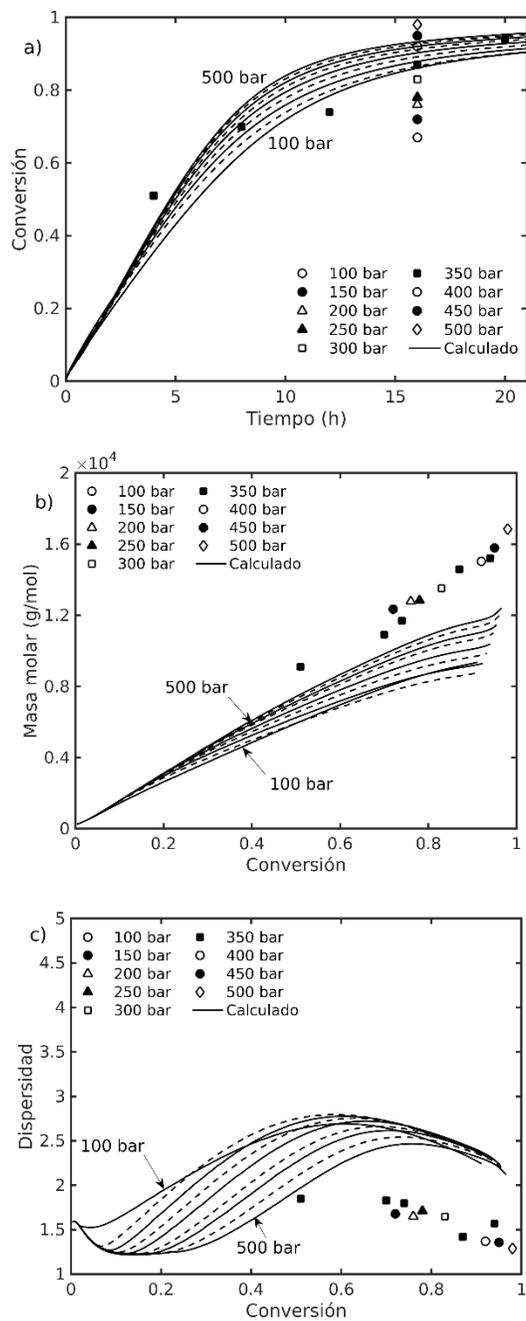


Figura 3.28 Comparación entre datos experimentales y perfiles calculados de a) conversión contra tiempo, b) \bar{M}_n contra conversión, y c) \bar{M}_w/\bar{M}_n contra conversión, usando el Modelo A, a 75 °C y 100 a 500 bar. Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry.

© 2020 The Royal Society of Chemistry.

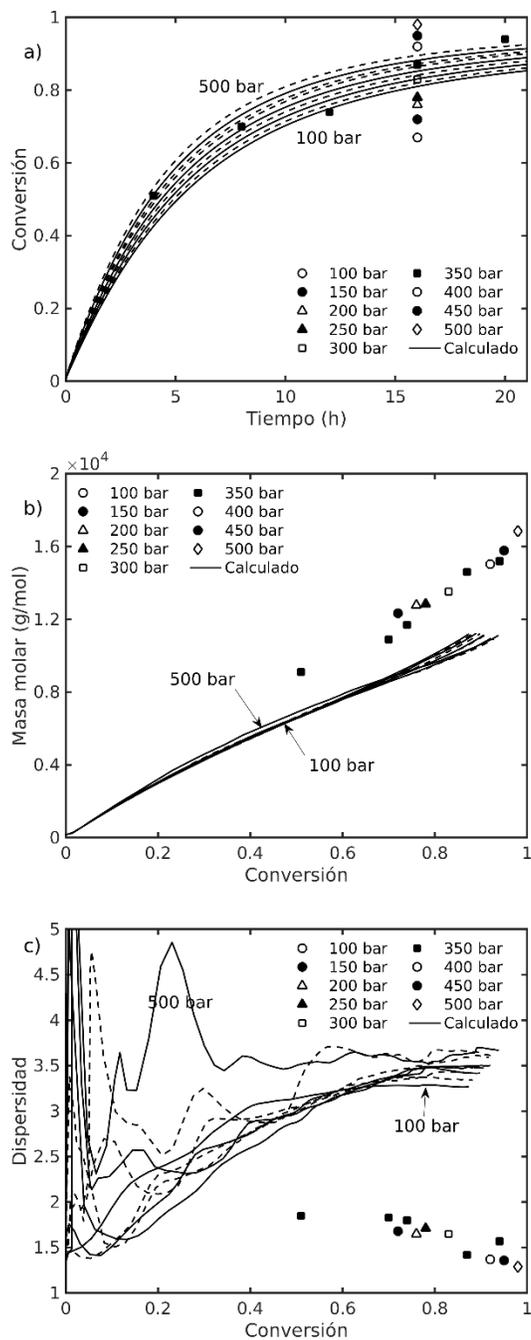


Figura 3.29 Comparación entre datos experimentales y perfiles calculados de a) conversión de monómero contra tiempo, b) \bar{M}_n contra conversión, y c) \bar{M}_w/\bar{M}_n contra conversión, usando el Modelo B, a 75 °C y 100 a 500 bar. Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

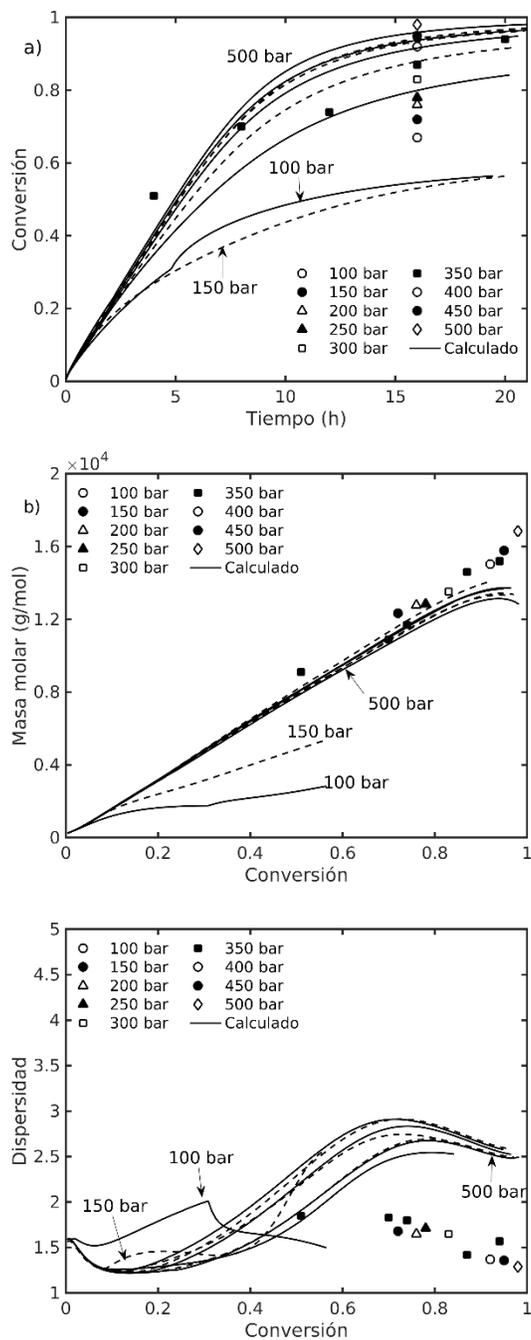


Figura 3.30 Comparación de los datos experimentales y perfiles calculados de a) conversión de monómero versus tiempo, b) \bar{M}_n versus conversión, y c) \bar{M}_w/\bar{M}_n versus conversión, usando el Modelo C a 75 °C y 100 a 500 bar. Adapted from Ref. [71] with permission from The Royal Society of Chemistry. © 2020 The Royal Society of Chemistry.

4. Aplicación del algoritmo estocástico de Gillespie (AEG) a polimerizaciones RDRP

En este capítulo se usará el algoritmo estocástico de Gillespie (AEG) para estudiar la cinética de polimerizaciones ATRP y RAFT. También el AEG se aplicará a un nuevo tipo de polimerización reversible. Se enfatiza el cálculo de la distribución de longitud de cadena.

Actualmente, se usan métodos Monte Carlo para describir propiedades específicas de materiales poliméricos, tales como tamaño de cadena y composición. Estas técnicas tienen la ventaja de que se pueden aplicar a cualquier mecanismo de reacción con un gran número de componentes [97]. El estudio cinético de reacciones químicas usando Monte Carlo fue propuesto por D. Gillespie en 1977 [98]. El algoritmo consiste en calcular dos números pseudo-aleatorios, s_1 y s_2 . El primero se usa para calcular el tiempo de reacción τ , mientras que el segundo se usa para elegir el tipo de reacción, de acuerdo con las **Ecuaciones (4.1)** y **(4.2)**. Las constantes cinéticas usadas se dividen por el número de Avogadro, N_A , y el volumen de simulación, V , como se indica en la **Ecuación (4.3)**.

$$\tau = \frac{-\ln(s_1)}{a_0}, \quad (4.1)$$

$$\frac{\sum_1^{\mu-1} a_i}{a_0} \leq s_2 < \frac{\sum_1^{\mu} a_i}{a_0}, \quad (4.2)$$

$$\frac{k_i}{N_A V}; \quad (4.3)$$

El AEG se puede programar en cualquier lenguaje que permita calcular números pseudo-aleatorios. En este proyecto, se usó Fortran 90 para programar el algoritmo. En la Figura 3.1 se resume el AEG. El número de moléculas de monómero y otros reactivos se calculan multiplicando la concentración de cada especie por el número de Avogadro y el volumen de simulación, $N_{M0} = [M]_0 N_A V$ ó $N_{I0} = [I]_0 N_A V$, como se muestra en la **Figura 4.2**. Para el estudio de radicales poliméricos, es necesario escoger un valor de V tal que se garantice la presencia de radicales poliméricos ($[R^*] \approx 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) [99]. En polimerizaciones en masa, comúnmente el número de moléculas iniciales de monómero es del orden de $N_M \approx 1 \times 10^9$, lo cual implica un número muy grande de iteraciones para alcanzar valores mayores a 60 % de conversión. Chaffey-Millar et. al. [100] propusieron diagramas binarios para acelerar la implementación del AEG; algunas de sus aplicaciones incluyeron a la polimerización RAFT. Más tarde, Van Steenberge et al. [101] aplicaron las ideas de Chaffey-Millar al estudio de copolimerizaciones radicáticas convencionales y ATRP de estireno y MMA; se calcularon con éxito distribuciones bivariadas de composición de copolímero y tamaño de cadena.

También se han propuesto métodos que combinan métodos numéricos determinísticos y estocásticos al estudio de cinética de polimerización para diversos esquemas de polimerización. Por ejemplo, se ha abordado la formación de redes poliméricas convencionales mediante la aplicación de integración numérica y el AEG [20]. Por otro lado, el software Predici® contiene su propia implementación del método Monte Carlo [102].

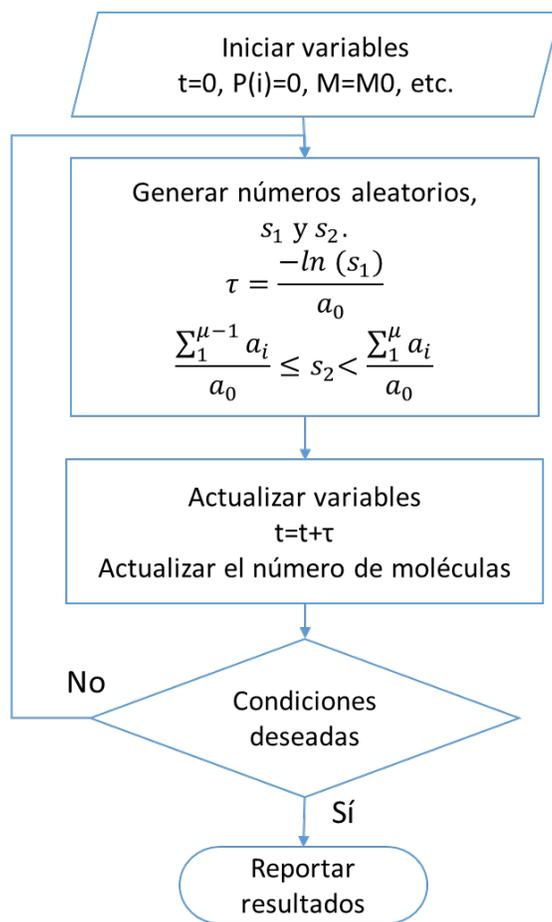


Figura 4.1 AEG

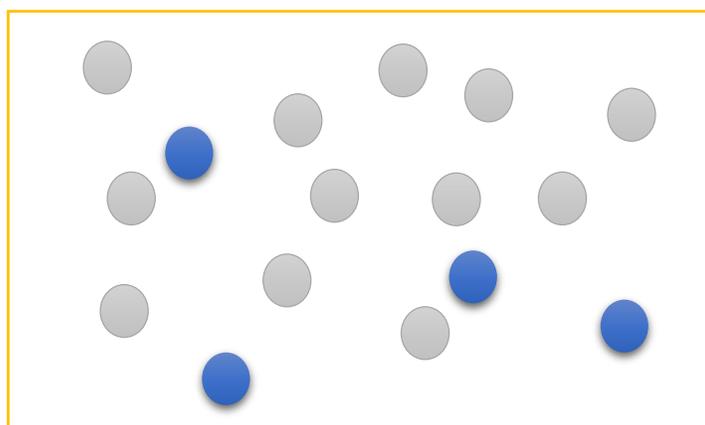


Figura 4.2 Esquema de volumen de simulación con moléculas de monómero e iniciador

4.1 Aplicación a la polimerización ATRP

4.1.1 Aplicación a la polimerización ATRP normal

Se han reportado varios trabajos en la literatura sobre la cinética de polimerización ATRP mediante la aplicación de métodos determinísticos y estocásticos [1, 2, 60-62,103]. Algunos de ellos incluyen el cálculo de la distribución completa de masas molares [60, 62]. En la **Tabla 4.1** se presentan las reacciones que participan en la polimerización ATRP normal. Participan tres compuestos de bajo peso molecular, a saber, iniciador (RX), catalizador (Cat) y monómero (M), así como tres poblaciones de polímero: activo (P), inactivo (D) y durmiente (PX).

Tabla 4.1 Esquema de polimerización de la polimerización normal ATRP normal.

Reacción	Representación	Coefficiente cinético
Iniciación	$RX + Cat \leftrightarrow R_{in} + XCat$	k_a, k_b
Primera propagación	$R_{in} + M \rightarrow P(1)$	k_p
Propagación	$P(n) + M \rightarrow P(n+1), n \geq 1$	k_p
Activación/Desactivación	$P(n) + XCat \leftrightarrow PX(n) + Cat, n \geq 1$	k_b, k_a
Terminación por combinación	$P(n) + P(m) \rightarrow D(n+m), n \text{ y } m \geq 1$	k_{tc}
Terminación por desproporción	$P(n) + P(m) \rightarrow D(n) + D(m), n \text{ y } m \geq 1$	k_{td}

En esta subsección se comparan los resultados obtenidos a través del método de momentos y el AEG. En la **Figura 4.2** se presentan los perfiles calculados de a) conversión logarítmica, $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$, contra tiempo (min), b) masa molar contra conversión, y c) dispersidad de masa molar, \mathcal{D} , contra conversión para la polimerización ATRP de estireno en masa a $T=95^\circ\text{C}$ [104]. Como se observa en la Figura 4.2a, la conversión final calculada con el AEG es mayor que la obtenida con el método de momentos. Se observa también que los perfiles de masa molar y dispersidad calculados con ambos métodos se superponen. En estos sistemas se espera que el tamaño de cadena aumente constantemente durante la reacción, lo cual ocurre, como se observa en la **Figura 4.2b**. Los valores bajos de dispersidad indican que la distribución de masas molares es muy estrecha, lo cual se puede comprobar usando el AEG (ver página 74).

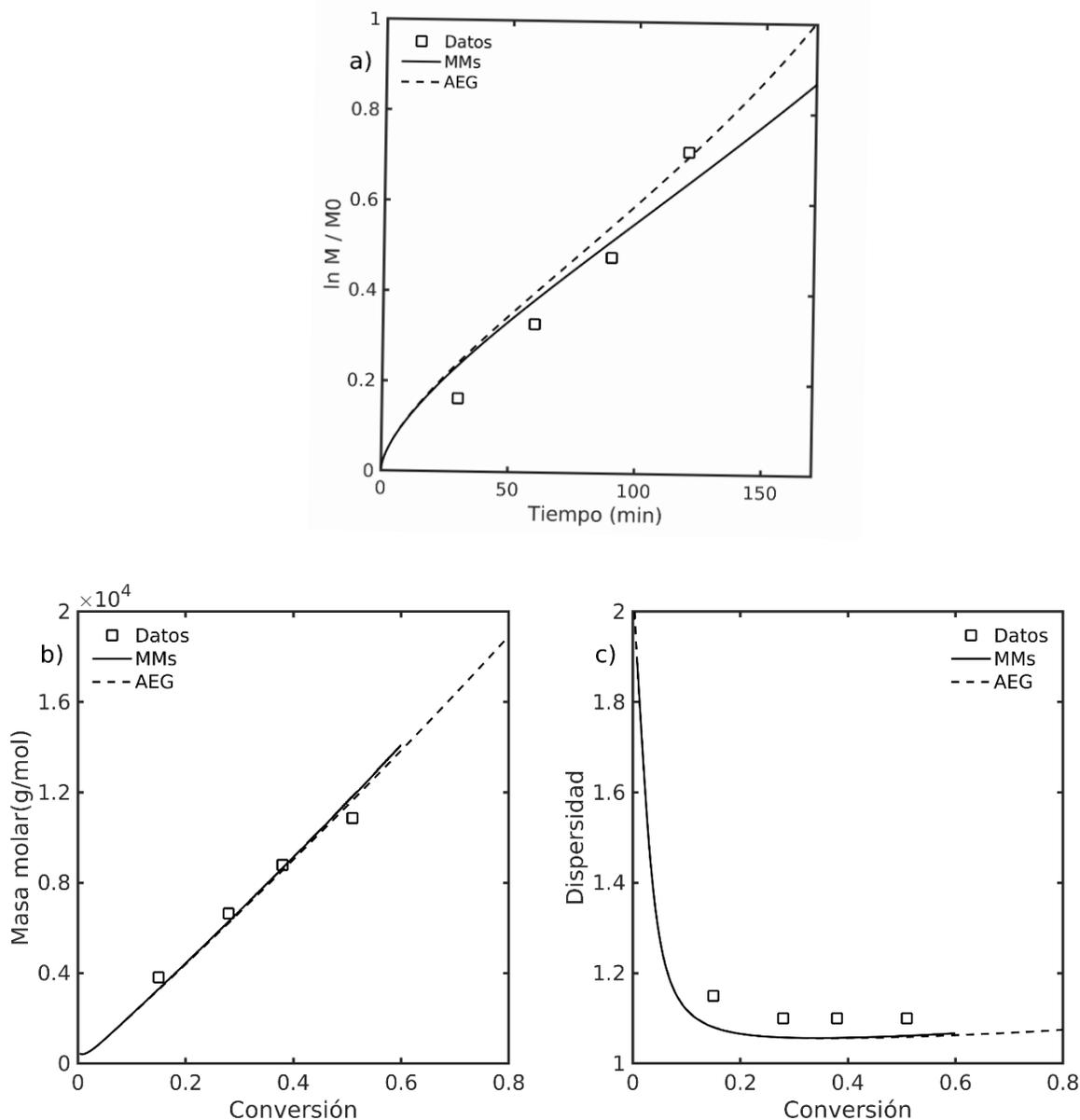


Figura 4.2 Comparación de datos experimentales con perfiles calculados de a) conversión logarítmica contra conversión, b) grado de polimerización contra conversión, y c) dispersidad contra conversión usando el AEG.

En la **Figura 4.3** se presentan los perfiles de concentración de a) iniciador, RX, b) catalizador, Cat, y c) momento de orden cero contra tiempo. Se observa que las simulaciones de estas 3 cantidades son prácticamente iguales, ya sea que se use el método de momentos o el AEG.

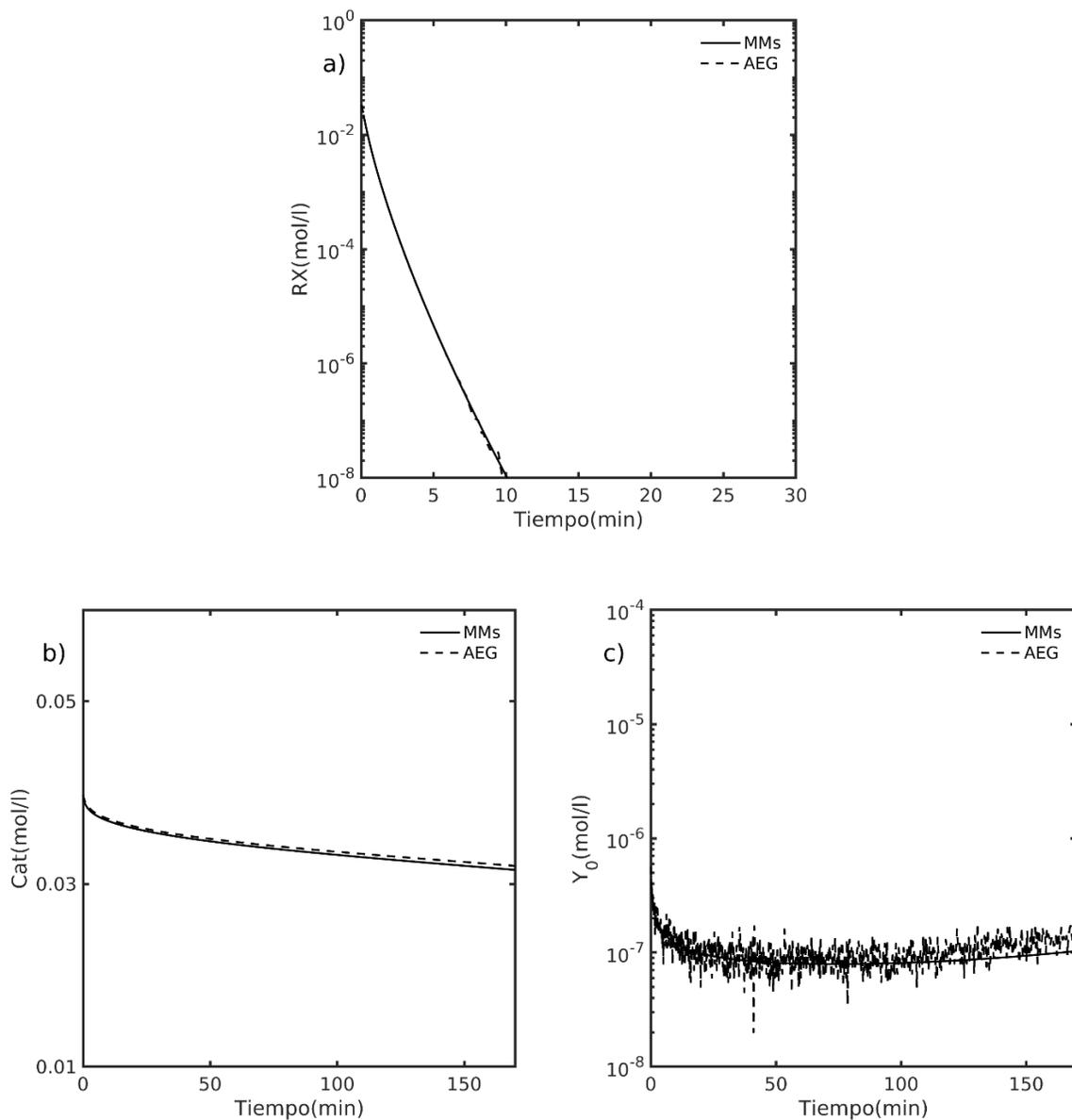


Figura 4.3 Perfiles calculados de a) cantidad de iniciador, b) cantidad de catalizador y c) momento de orden cero contra tiempo para ATRP de estireno usando el AEG.

El AEG permite calcular las características principales de cada molécula polimérica. En la Figura 4.4 se presentan las distribuciones en masa de la población del polímero durmiente a 5, 30 y 60 % de conversión de monómero. Se observa que la distribución se mueve a la derecha (masas molares más altas) conforme procede la polimerización.

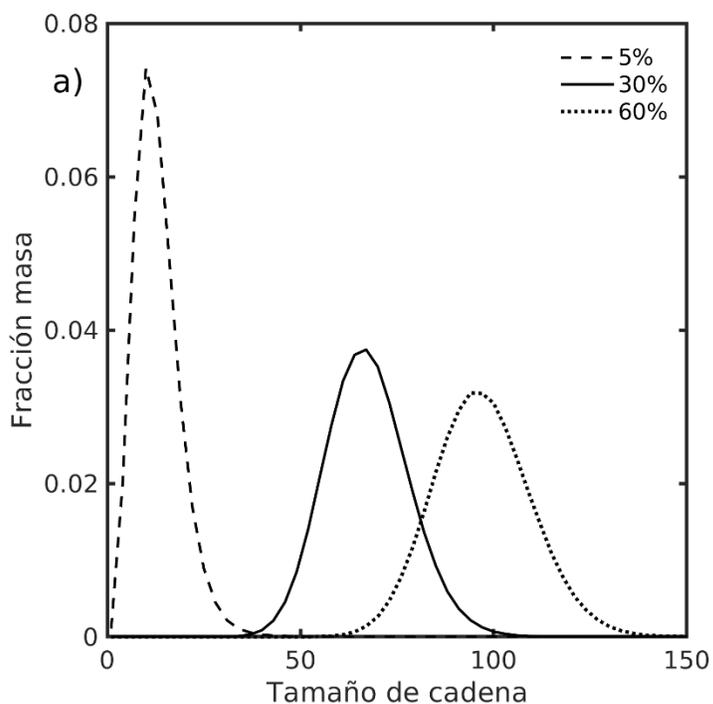


Figura 4.4 Distribución en masa de masas molares para polimerización ATRP de estireno. Se calculó vía el AEG.

4.1.2 Simulación de la polimerización ARGET ATRP

La gran cantidad de metal (Fe, Cu) utilizado en las polimerizaciones ATRP ($\sim 10^{-2}$ mol/L) implica una costosa purificación del producto, sobre todo si la reacción se lleva a cabo en escala industrial. Matyjaszewski et al. [105] propusieron variaciones de la polimerización ATRP donde las cantidades requeridas de catalizador están en el orden de partes por millón (ppm). Las polimerizaciones ICAR (*initiator for continuous activator regeneration*) y ARGET (*activator regeneration generated by electron transfer*) ATRP son prometedoras debido a que facilitan llevar el proceso a escala industrial [106]. Se estudió la polimerización ARGET ATRP de estireno en anisol, a 110 °C [107]. Los resultados obtenidos usando el AEG se comparan con los resultados correspondientes usando el método de momentos.

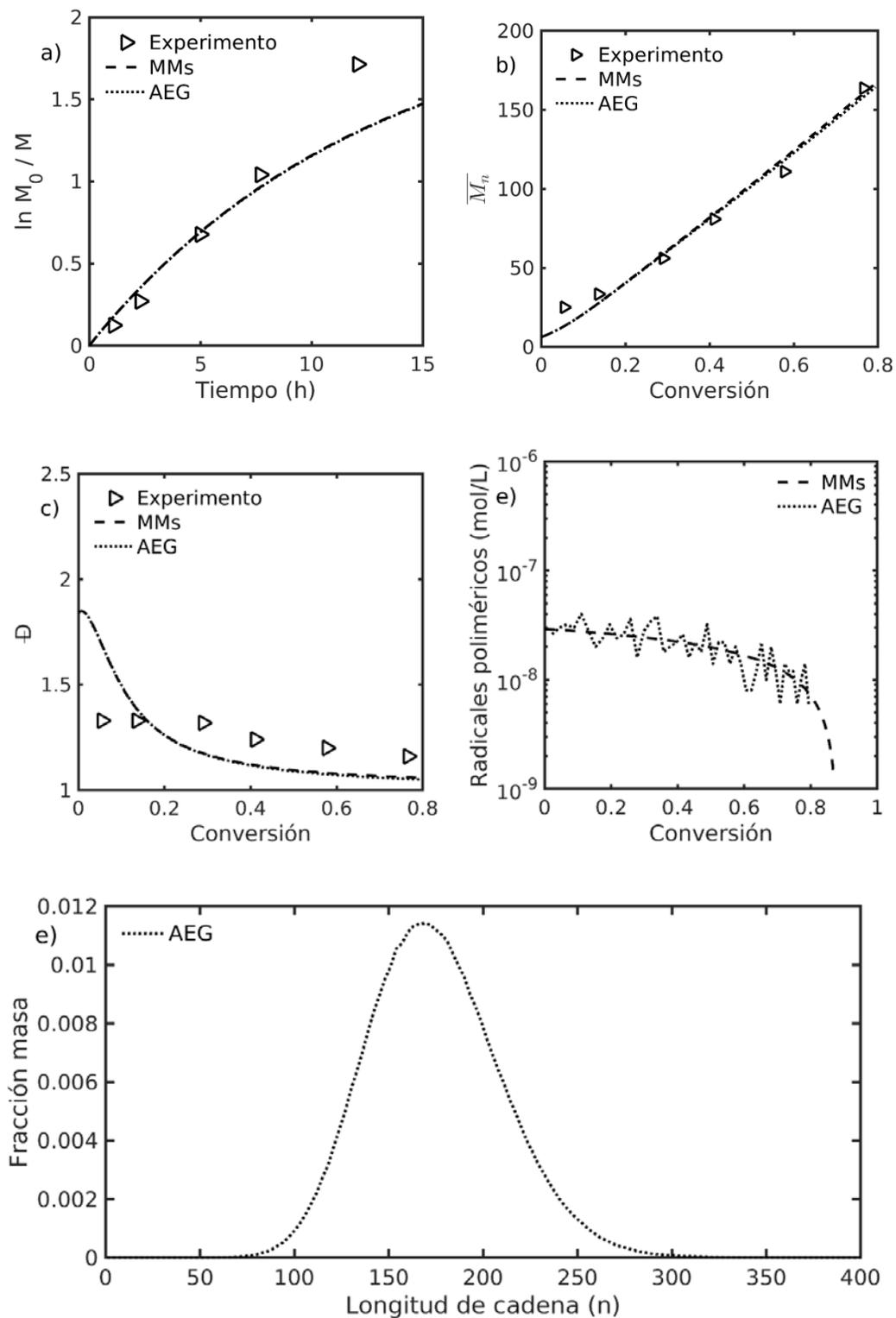


Figura 4.5 Comparación de perfiles calculados de a) conversión logarítmica contra tiempo, b) masa molar contra conversión, c) dispersidad contra conversión, d) concentración total de radicales libres. Se calculó vía el AEG.

4.1.3 Simulación de la polimerización ICAR ATRP

En la polimerización ICAR ATRP la fuente de radicales primarios, I^* , se obtiene de la descomposición térmica de un iniciador, I , como AIBN. Los radicales I^* reaccionan con el catalizador, $XCat$, para regenerar Cat e iniciar el equilibrio entre las especies activas $P(n)$ y durmientes $PX(n)$.

Tabla 4.2 Iniciación por radicales libres en ICAR ATRP.

Reacción	Representación	Coefficiente cinético
1. Iniciación térmica	$I \rightarrow 2I^*$	k_d (s^{-1})
2. Iniciación ATRP de IX	$IX + Cat \leftrightarrow I^* + Xcat$	k_b, k_a ($L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$)

Se estudió la cinética de polimerización de acrilonitrilo (M) con 2-bromopropionitrilo (RX), bromuro de cobre (II), $XCat$, y AIBN, a $T=65^\circ C$, con la relación $[M]/[RX]/[XCat]=200/1/0.01$. Se estudiaron cuatro casos de la relación $[I]/[RX]=0.05, 0.1, 0.2$ y 0.5 . Se usó el método de momentos para el cálculo de a), $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ contra tiempo (min), b) peso molecular promedio en número, M_n , contra conversión, y c), dispersidad de masa molar, \bar{D} , contra conversión. Los resultados se presentan en la Figura 3.5.1. Se observa que la rapidez de polimerización es proporcional a la cantidad de iniciador; se obtiene buen control del peso molecular y los valores de \bar{D} disminuyen al aumentar la conversión.

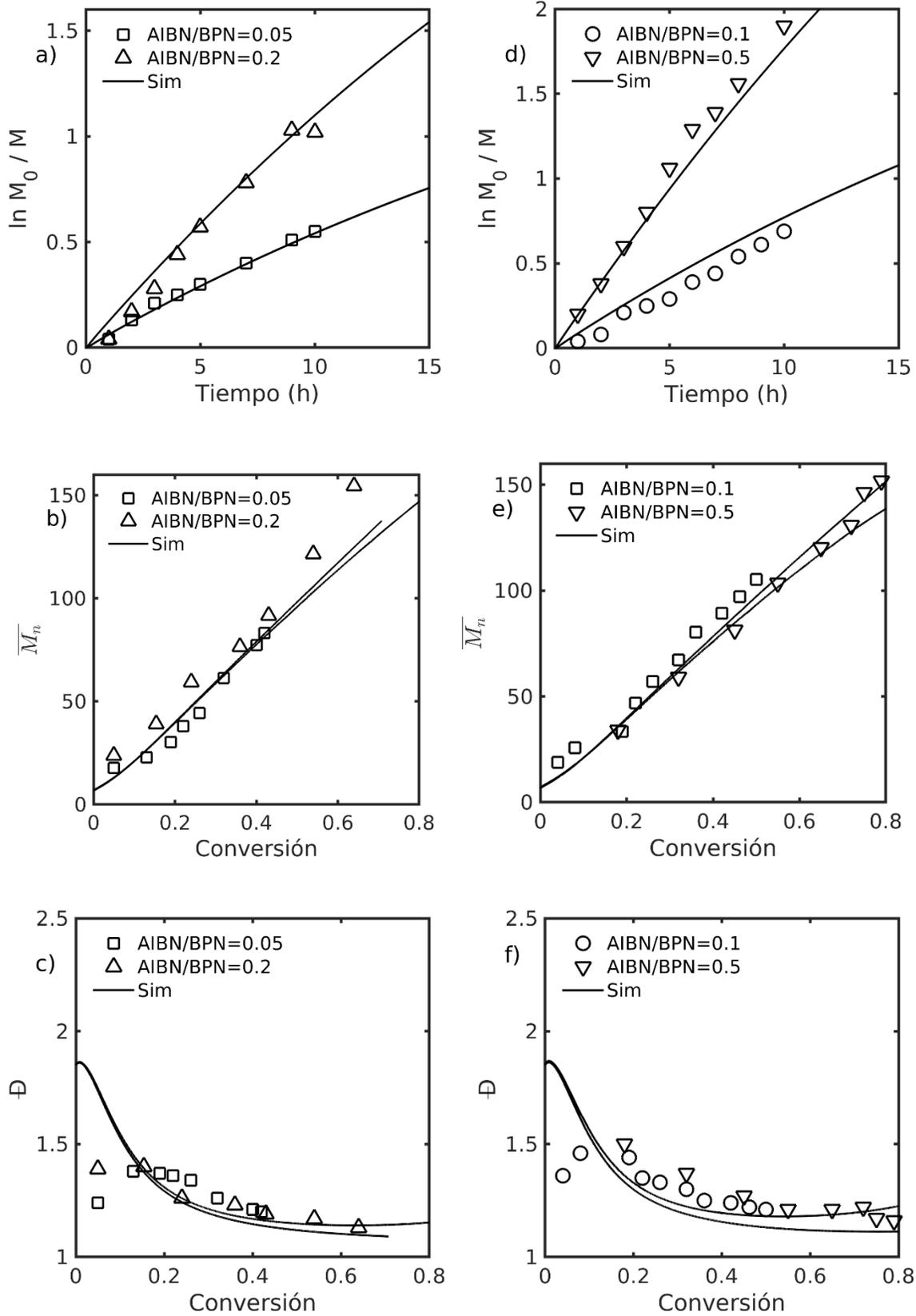


Figura 4.6 Polimerización ICAR ATRP de acrilonitrilo. Se calculó vía el AEG.

4.2 Simulación de polimerizaciones RAFT

La polimerización RAFT es fundamental para la síntesis de materiales con estructura controlada y presencia de grupos funciones especiales. El mecanismo de reacción, principalmente cuando se usan ditiobenzoatos, ha sido el foco principal de varias investigaciones teóricas y experimentales [65].

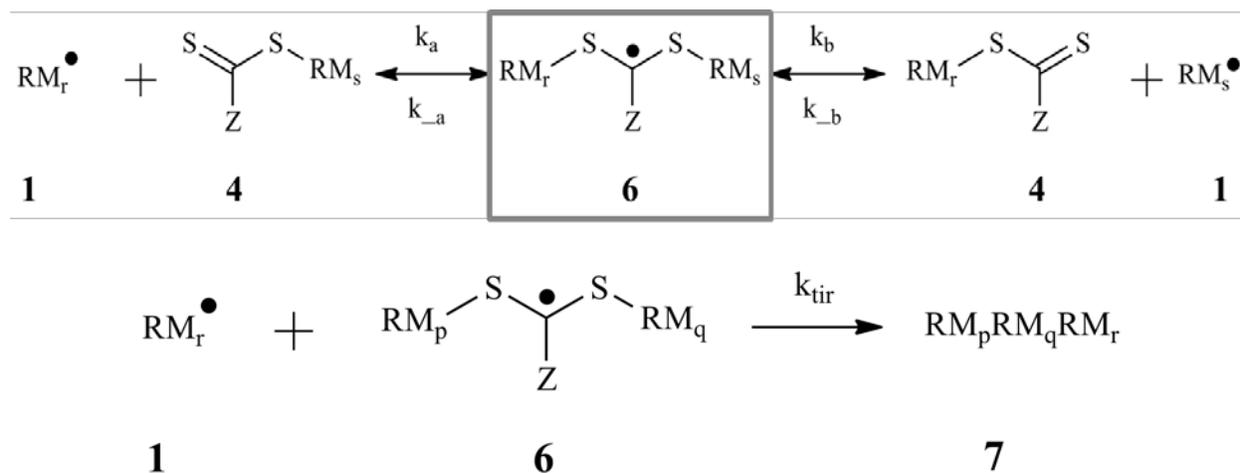


Figura 4.7 Reacciones principales de la polimerización RAFT de monómeros vinílicos.

Como se muestra en la **Figura 4.7**, la reacción entre las cadenas activas **1** y el polímero durmiente **6** origina la formación de un intermediario cuyo tiempo de vida media depende de la magnitud de la constante k_b . Algunas investigaciones han planteado que el intermediario **6** puede reaccionar con las moléculas activas para formar un polímero de tres brazos **7**. Se ha reportado que k_b es del orden de 10^{-2} a 10^{-1} L mol⁻¹ s⁻¹. Algunos modelos numéricos apoyan este resultado, al cual han llamado teoría de fragmentación lenta (SF, *Slow Fragmentation*). Por otro lado, cuando se observa la formación de polímero de tres brazos, (IRT, *Intermediate Radical Termination*), el orden de k_b varía de 10^4 a 10^6 L mol⁻¹ s⁻¹ [108].

Zapata-González et al. mostraron que la hipótesis de pseudo-estado estacionario en las cadenas poliméricas activas se puede aplicar a la teoría SF y a algunos casos a la teoría IRT [106, 107]. Se calcularon las distribuciones de longitudes de cadena de todas las poblaciones de polímero. En particular, se encontró que la teoría SF predice una distribución bimodal debido a la cantidad del intermediario **6**. Recientemente, Pintos et al. [110], mediante la aplicación del AEG, también hallaron que la teoría SF produce una distribución bimodal. En este trabajo se implementó el AEG a dos casos de polimerización RAFT.

Para comprobar que el AEG puede describir la distribución bimodal del aducto de dos brazos, se estudió la teoría SF suponiendo valores razonables de las constantes cinéticas de reacción. Los resultados se muestran en la **Figura 4.8**.

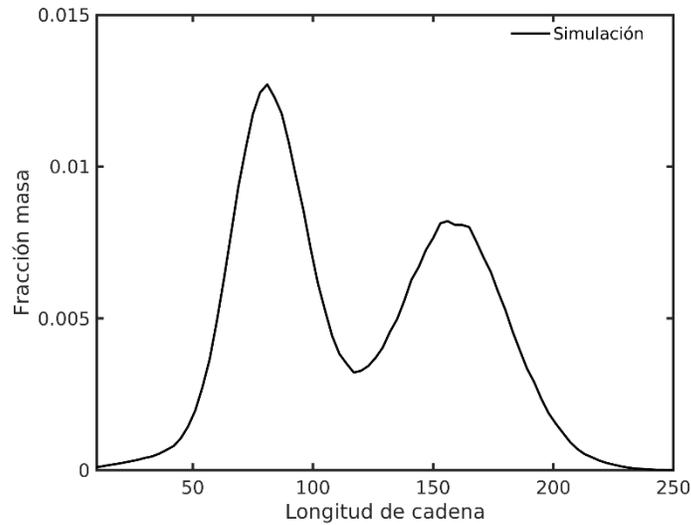


Figura 4.8 Distribución de aducto de dos brazos. Se calculó vía el AEG.

Para comprobar la predicción del AEG, se estudió la polimerización RAFT de MMA a 75 °C y 350 bar en CO₂ supercrítico [89]. En los cálculos numéricos se consideró que la reacción ocurre en una sola fase, aunque en realidad la reacción ocurre en dos fases después de que el polímero alcanza un valor crítico de longitud de cadena. En la **Figura 4.9** se comparan los perfiles calculados con el método de momentos y el AEG. Se observa que ambos perfiles se superponen y describen las tendencias experimentales.

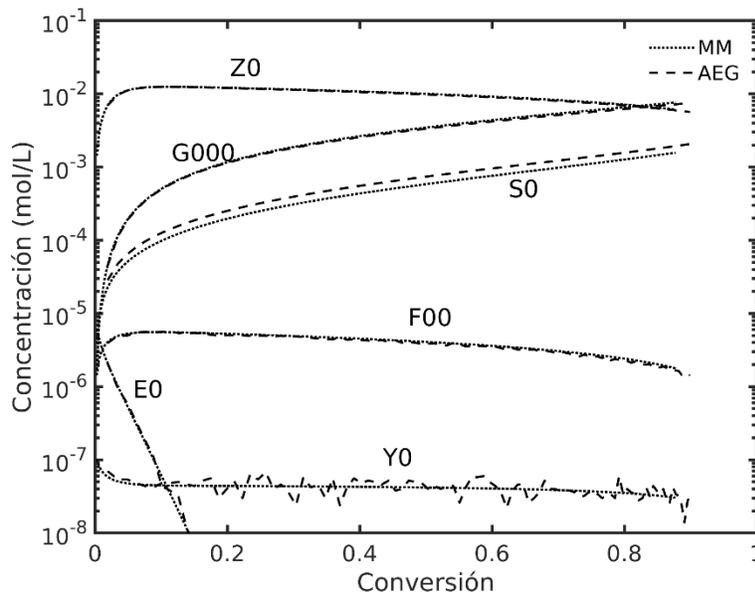


Figura 4.9 Cálculo de concentraciones de especies poliméricas en polimerización RAFT de MMA en scCO₂ a 75 °C y 350 bar. Se calculó vía el AEG.

4.3 Aplicación a procesos poliméricos novedososⁱ

Recientemente, se ha propuesto una nueva técnica RDRP por iniciación redox entre N-hidroxiftalamida (NHPI) y xantona (XT) [111].

De acuerdo con el esquema de polimerización, en la etapa de inicio existe un equilibrio en la reacción de transferencia de hidrógeno entre NHPI y XT, lo que produce dos tipos de radicales, el radical PINO y el radical ciclocetilo (CK) (ver reacción 1 en **Tabla 4.7**). Los radicales PINO resultantes inician la polimerización del monómero (metacrilato de metilo o estireno) en la reacción principal (reacción 4). Se ha propuesto que NHPI puede iniciar la polimerización reaccionando con moléculas de monómero (reacción 3). El mecanismo también incluye reacciones como transferencia a monómero y disolvente, terminación e iniciación de radicales primarios. Las reacciones de activación y desactivación (reacciones 11 y 12) permiten disminuir la concentración de radicales poliméricas; por lo tanto, se mantiene un crecimiento constante de ellas.

Tabla 4.7 Polimerización rédox de MMA usando NHPI y XT.

Reacción	Representación	Paso	Coefficiente cinético	Número de reacción
Transferencia de hidrógeno	$\text{NHPI} + \text{XT} \rightarrow \text{PINO} + \text{CK}$	<i>Elemental</i>	k_1 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1
Combinación de radical PINO con CK	$\text{PINO} + \text{CK} \rightarrow \text{NHPI} + \text{XT}$	<i>Elemental</i>	k_{-1} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	2
Reacción secundaria de NHPI con monómero	$\text{NHPI} + \text{M} \rightarrow \text{PINO} + \text{M}_r$	<i>Elemental</i>	k_{sM} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3
Primera propagación de radicales PINO	$\text{PINO} + \text{M} \rightarrow \text{R} (1)$	<i>Initiation (anion)</i>	k_i (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	4
Primera propagación de radicales M_r	$\text{M}_r + \text{M} \rightarrow \text{R} (1)$	<i>Initiation (anion)</i>	k_i (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	5

ⁱ Adapted from Ref. [112] with permission of Wiley-VCH. © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Tabla 4.7 Continuación

Primera propagación de radicales S_r	$S_r + M \rightarrow R(1)$	<i>Initiation (anion)</i>	k_{trs} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	6
Propagación	$R(s) + M \rightarrow R(s+1)$	<i>Propagation</i>	k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	7
Transferencia a monómero	$R(s) + M \rightarrow D(s) + M_r$	<i>Change</i>	k_{fm} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	8
Transferencia a disolvente	$R(s) + S \rightarrow D(s) + M_r$	<i>Change</i>	k_{trs} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	9
Activación	$RY(s) \rightarrow R(s) + CK$	<i>Change</i>	k_{frag} (s ⁻¹)	10
Desactivación	$R(s) + CK \rightarrow RY(s)$	<i>Change</i>	k_{ad} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	11
Terminación	$R(s) + R(r) \rightarrow D(s+r)$ $R(s) + R(r) \rightarrow D(s) + D(r)$	<i>Combination</i>	k_{tc}, k_{td} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	12
Terminación de radicales PINO	$R(s) + PINO \rightarrow D(s)$	<i>Change</i>	k_{tc} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	13

Se estudiaron dos casos, la polimerización de MMA y Sty. En la **Tabla 4.8** se enlistan los coeficientes cinéticos ajustados. Una comparación entre datos experimentales y perfiles calculados de a) conversión de monómero versus tiempo (h), b) eficiencia de NHPI versus conversión, c) \bar{M}_n versus conversión, d) \bar{D} versus conversión se presenta en la **Figura 4.10**. Se observa que la **Figura 4.10a)** que la rapidez de polimerización de MMA es mayor que la de Sty. Esto es lógico ya que $k_p(\text{MMA}) > k_p(\text{Sty})$. En una polimerización controlada ideal se esperaría que en ambos casos los perfiles de \bar{M}_n versus conversión siguieran la misma trayectoria. No obstante, la baja eficiencia de NHPI, menor a 0.2, ver **Figura 4.10b)**, lleva a perfiles diferentes de \bar{M}_n versus conversión como se observa en la **Figura 4.10c)**. Las dispersidades en este tipo de polimerización son muy altas, ver **Figura 4.10d)**, lo que indica un efecto considerable de las reacciones de terminación.

Tabla 4.8 Coeficientes cinéticos usados en las simulaciones

Coeficiente cinético de reacción	Unidades	Caso MMA	Caso Sty
k_1	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	2.7×10^{-2}	1.2×10^{-1}
k_{-1}	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	5.0×10^8	5.0×10^8
k_{ad}	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	1.5×10^5	3.6×10^4
k_{frag}	s^{-1}	3.9×10^{-4}	3.9×10^{-4}
k_{sM}	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	2.6×10^{-10}	0.0
k_{fm}	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.13	0.029
k_{fS}	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	2.5×10^{-10}	0.0

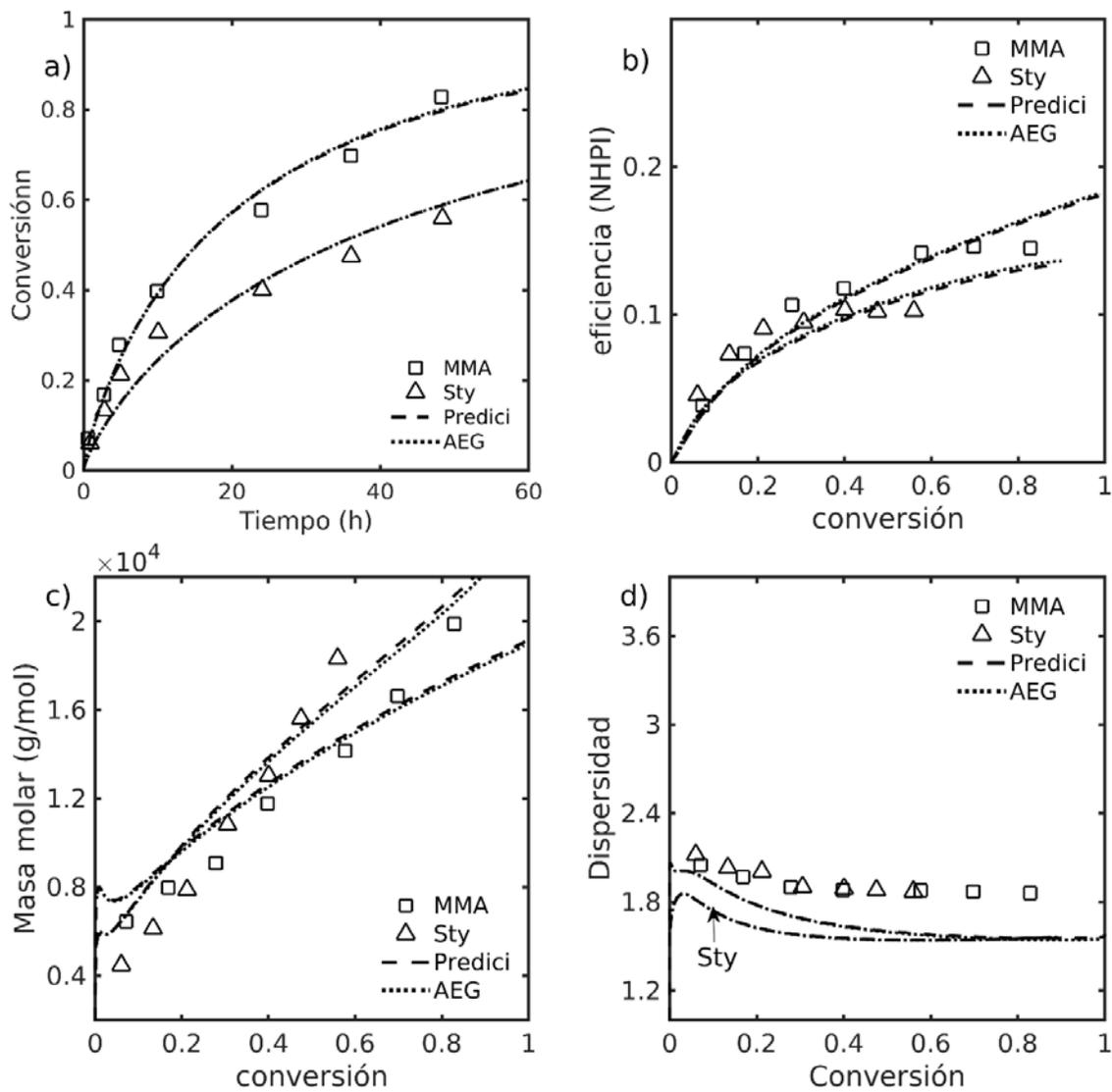


Figura 4.10. Comparación de datos experimentales con perfiles calculados para polimerización de MMA y Sty mediada por NHPI y XT. *Source: Adapted from [112]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

Los perfiles calculados de a) las diferentes concentraciones de especies poliméricas y b) la fracción del polímero con grupos funcionales provenientes de CK (EGF, *end group functionality*) se presentan en la **Figura 4.11**. La concentración de polímero del polímero es la mayor al inicio de la polimerización, sin embargo, al aumentar la conversión, aumenta considerablemente la cantidad de polímero muerto como se observa en la **Figura 4.11a) y b)**. Los perfiles de EGF en las **Figuras 4.11c) y d)** indican que el mejor aprovechamiento de este tipo de polimerización se obtiene con MMA en los rangos de conversiones baja y media. En tal caso, se producirían principalmente polímeros con $P_n < 150$.

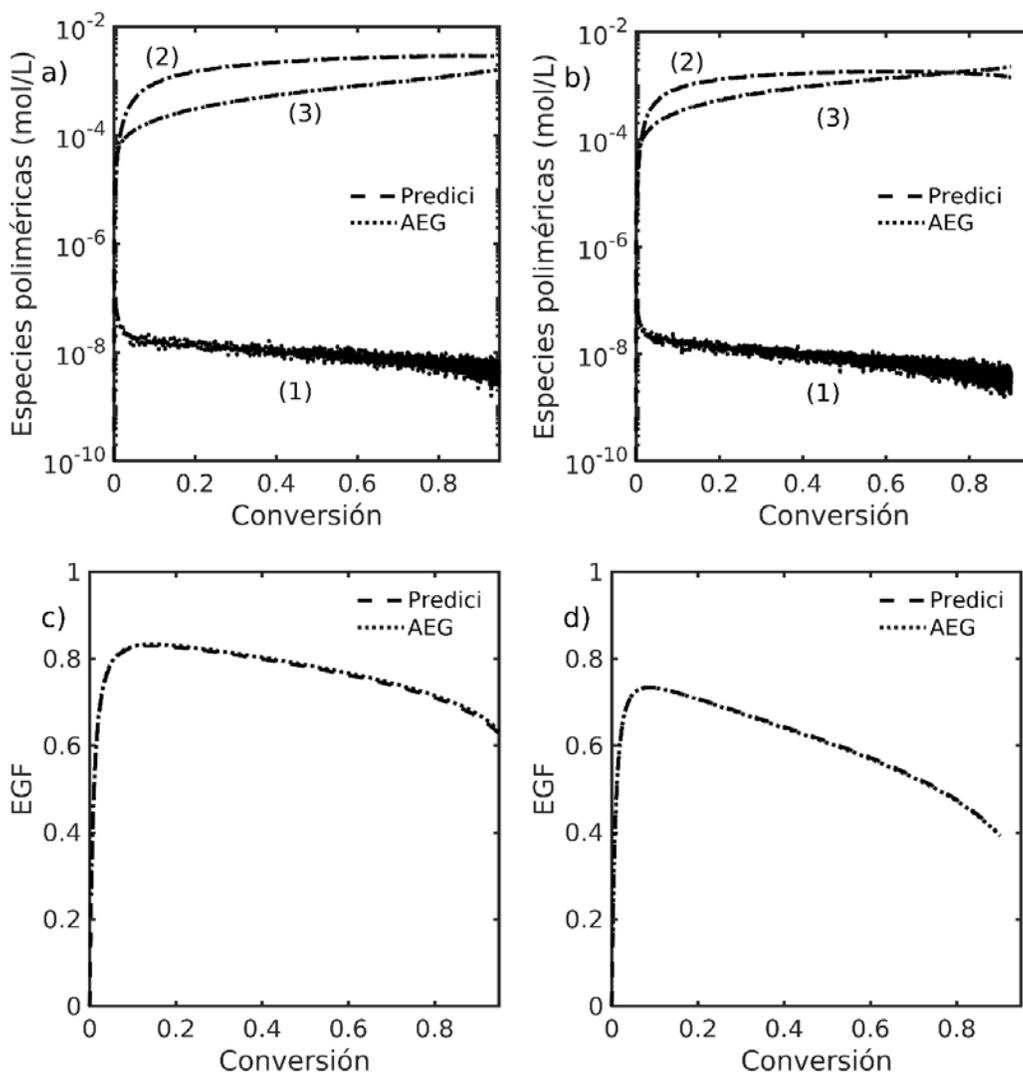


Figura 4.11. Perfiles calculados de a), b) especies poliméricas, c), d) EGF contra conversión para polimerización de MMA y Sty, respectivamente. *Source: Adapted from [112]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

La evolución de las distribuciones de longitud de cadena para las poblaciones poliméricas para la polimerización de MMA y Sty se muestra en la **Figura 4.12**. Se observa que las distribuciones varían en dos órdenes de magnitud con una cantidad considerable de polímeros de longitudes cortas debido a la formación de nuevos radicales a partir de la etapa de iniciación. Se estima que las distribuciones sean más estrechas para el caso de Sty.

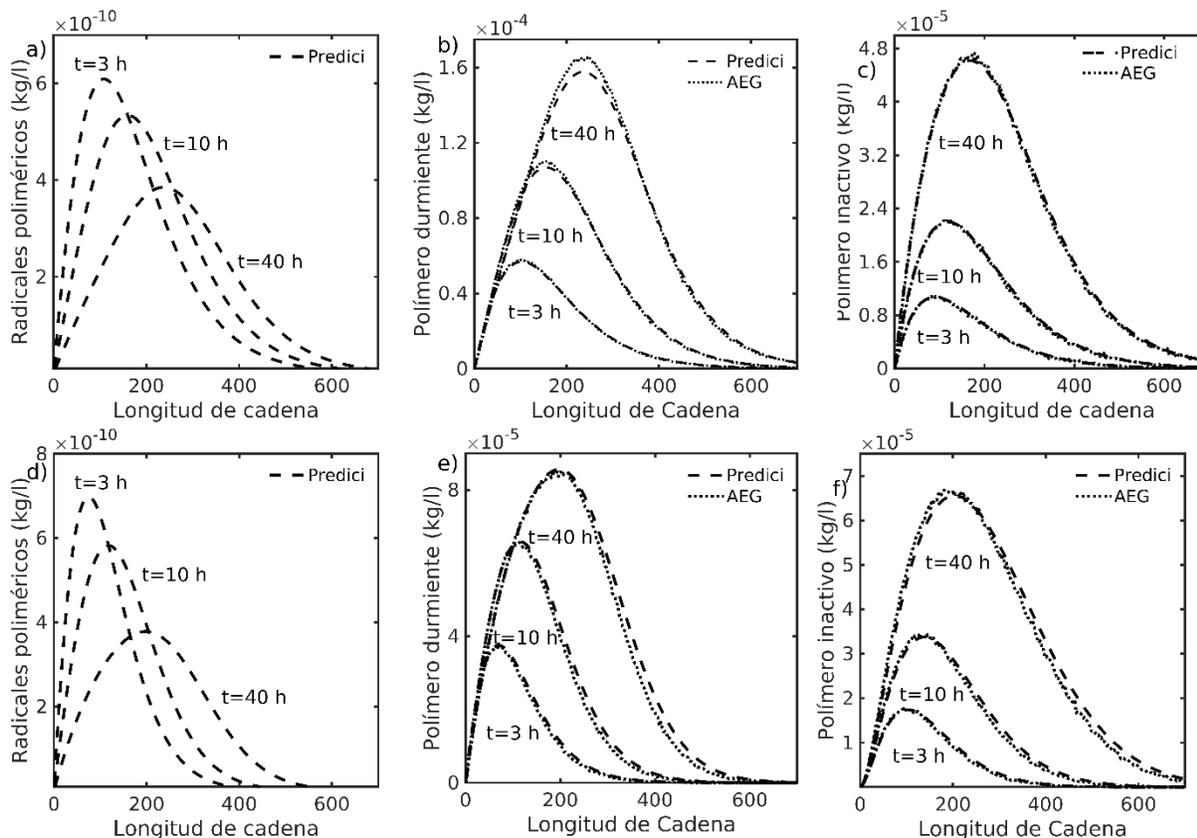


Figura 4.12. Distribuciones de a), d) radicales poliméricos, b), e) polímero durmiente y c), f) polímero inactivo para polimerización de MMA y Sty. *Source: Adapted from [212]. Reproduced with permission from Wiley-VCH. © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.*

5. Conclusiones

i) Modelación de procesos poliméricos en scCO₂

Se usaron tres modelos (denominados A, B y C) para estudiar la cinética de polimerización y evolución de masa molar de polimerizaciones controladas en dispersión. En los Modelos A y C se aplicó el método de momentos para calcular la rapidez de polimerización en cada fase. Las particiones de monómero y CO₂ se estimaron con ecuaciones semiempíricas sencillas en el Modelo A, mientras que en el Modelo C se utilizó la ecuación de estado PC-SAFT. Por otro lado, en el Modelo B el esquema de polimerización y el transporte de masa entre las fases presentes se implementaron y resolvieron usando el simulador comercial Predici®.

El Modelo A se aplicó al estudio de la copolimerización RAFT en dispersión de Sty y DVB usando AIBN y TBTGA como iniciador y agente RAFT, respectivamente. Se estudiaron 4 casos, uno sin agente RAFT (caso CRC) y 3 con agente RAFT. Se usó una modificación del modelo original con el fin de reducir la rigidez de las ecuaciones diferenciales, principalmente en la transición de la etapa 1 a la 2. La rapidez de polimerización disminuyó al aumentar la cantidad de agente RAFT en comparación con el caso convencional. La presencia de agente RAFT retrasó la aparición del punto de gelación, aunque el modelo predijo que estos puntos son cercanos para los casos controlados. Se compararon resultados experimentales de índice de hinchamiento para los 4 casos estudiados, usando la ecuación de Flory-Rehner. Los valores de índice de hinchamiento fueron muy similares para los casos controlados. El modelo predijo altas concentraciones de monómero e iniciador en la fase dispersa, las cuales son similares a los encontrados en CRCs.

Se compararon los Modelos A y B en el estudio de la polimerización RAFT de Sty con AIBN y TBTGA en scCO₂. En el Modelo A se usó una modificación al modelo original; se consideró que en la primera etapa de polimerización existe una pequeña cantidad de monómero en la fase dispersa. Ambos modelos proporcionaron excelentes resultados en la descripción de conversión de monómero en función del tiempo. No obstante, los modelos difirieron en las predicciones de masa molar, así como en la concentración de las especies presentes en el sistema de reacción en la fase dispersa.

Se usaron los Modelos A, B y C para el análisis de la cinética de la polimerización de MMA en scCO₂ usando AIBN y TBTGA en un rango de temperaturas y presiones de 65-85°C y 100-500 bar, respectivamente. Una herramienta fundamental fue el uso de la ecuación de estado PC-SAFT para estimar la conversión crítica de monómero (x_s) a la cual los oligómeros de tamaño \bar{P}_n llegan a ser insolubles en scCO₂. Esto permitió conocer la duración de la etapa 1 para cada T y p; se encontró que la presión afecta considerablemente la solubilidad de los oligómeros. Todos los modelos capturaron bien el efecto de la temperatura en el rendimiento de la polimerización, en el rango de 65-85°C. Respecto al efecto de la presión, se encontró que nuestras simulaciones a bajas presiones no permiten representar satisfactoriamente la cinética de la polimerización, especialmente a 100 bar, ya que la polimerización a tales condiciones empieza como una mezcla líquido-vapor. Los perfiles de concentración de monómero en la fase dispersa no mostraron un efecto significativo de autoaceleración. En general, la aplicación de la ecuación de estado PC-SAFT permitió un mejor entendimiento del proceso.

ii) Modelación de procesos estocásticos

Se comprobó que el AEG es un método confiable para el estudio de polimerizaciones ATRP y RAFT de monómeros vinílicos. Los resultados se compararon con el método de momentos, generando resultados similares. Se calculó la distribución completa de longitudes de cadena de los polímeros estudiados, lo cual es una característica única de este método. También se aplicó el modelo a un nuevo tipo de polimerización controlado, a saber, polimerización radicalica mediada por xantona y NHPI. Se encontró que la eficiencia de NHPI es baja, por lo cual se obtienen distribuciones ampliadas comparadas con otros métodos controlados. Se recomienda la aplicación de este método para la síntesis de polímeros con longitudes de cadena menores a 150.

El AEG se puede extender a sistemas más complejos como copolimerizaciones lineales binarias, polimerizaciones heterogéneas y polimerizaciones por crecimiento en pasos. Otro caso importante en el que se puede aplicar el AEG es cuando las reacciones son dependientes de la longitud de cadena del polímero.

6. Trabajos derivados de la tesis

Artículos

- a) P. López-Domínguez; J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima, Modeling of RAFT Copolymerization with Crosslinking of Styrene/Divinylbenzene in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. Theory Simul.* **2018**, 27 (1): 1700064. DOI: 10.1002/mats.201700064
- b) P. López-Domínguez; G. Jaramillo-Soto; E. Vivaldo-Lima, A Modeling Study on the RAFT Polymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. React. Eng.* **2018**, 12 (4): 1800011. DOI: 10.1002/mren.201800011
- c) P. López-Domínguez; J. E. Rivera-Peláez; G. Jaramillo-Soto; J. F. Barragán-Aroche; E. Vivaldo-Lima, Modeling of RAFT polymerization of MMA in supercritical carbon dioxide using the PC-SAFT equation of state. *React. Chem. Eng.* **2020**, 5 (3): 547-560. DOI: 10.1039/C9RE00461K
- d) S. Masoumi; T. A. Duever; A. Penlidis; R. Azimi; P. López-Domínguez; E. Vivaldo-Lima, Model Discrimination between RAFT Polymerization Models Using Sequential Bayesian Methodology. *Macromol. Theory Simul.* **2018**, 27 (5): 1800016. DOI: 10.1002/mats.201800016
- e) P. López-Domínguez; D. A. Clemente-Montes; E. Vivaldo-Lima, Modeling of Reversible Deactivation Radical Polymerization of Vinyl Monomers Promoted by Redox Initiation Using NHPI and Xanthone. *Macromol. React. Eng.* **2020**, DOI: 10.1002/mren.202000020.
- f) R. Cuatrecasas-Díaz; B. L. López-Méndez; P. López-Domínguez; M. E. Albores-Velasco; A. Penlidis; E. Vivaldo-Lima*, The Role of Nitroxide Degradation on the Efficiency of the Controller in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) of Styrene, submitted to *Ind. Eng. Chem. Res.*, July 19, **2020**.

Capítulos de libro

a) P. López-Domínguez; I. Zapata-González; E. Saldívar-Guerra; E. Vivaldo-Lima, "Mathematical Modeling of RAFT Polymerization", "RAFT Polymerization. Methods, Synthesis and Applications", co-edited by G. Moad, S. Thang, and E. Rizzardo, Wiley-VCH, en imprenta, **2020**.

b) P. Pérez-Salinas; P. López-Domínguez; A. Rosas-Aburto; J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima, "RAFT Crosslinking Polymerization" (contribución invitada), "RAFT Polymerization. Methods, Synthesis and Applications", co-edited by G. Moad, S. Thang, and E. Rizzardo, Wiley-VCH, en imprenta, **2020**.

Conferencias

a) Poster: P. López-Domínguez; E. Vivaldo Lima, Modeling of ATRP polymerization via Kinetic Monte Carlo and the Method of Moments, 67th Canadian Chemical Engineering Conference, **2017**, Edmonton, Canada, October 22-25.

b) Invited oral presentation: P. López-Domínguez; J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima, "Modeling of RAFT Homo- and Copolymerization of Vinyl/Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide", 67th Canadian Chemical Engineering Conference, **2017**, Edmonton, October 22-25.

c) Invited oral presentation: P. López-Domínguez; J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima, "Modeling of polymer network formation by RAFT copolymerization of vinyl/divinyl monomers in supercritical carbon dioxide", XI International Symposium: "Chemical Research at the Border Region", **2018**, Tijuana, B.C., November 14-16.

d) Poster: P. López-Domínguez; E. Vivaldo Lima, A kinetic study on RAFT polymerization of MMA in supercritical carbon dioxide, 13th international workshop on polymer reaction Engineering, **2019**, Hamburg, Germany, June 11-14.

7. Referencias

[1] E. Mastan; X. Li; S. Zhu, Modeling and theoretical development in controlled radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 45: 71-101.

[2] X. Li; E. Mastan; W.-J. Wang; B.-G. Li; S. Zhu, Progress in reactor engineering of controlled radical polymerization: A comprehensive review. *React. Chem. Eng.* **2016**, 1: 23-59.

[3] E. Saldívar-Guerra; E. Vivaldo Lima, Introduction to polymers and polymer types, in *Handbook of polymer synthesis, characterization and processing 1*, (Eds: E. Saldívar-Guerra and E. Vivaldo Lima) Wiley, New Jersey, **2013**, Ch. 1.

[4] S. Beuermann; M. Buback, Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27 (2): 191-254.

[5] M. G. Neira-Velázquez; Rodríguez-Hernández, María Teresa; E. Hernández-Hernández; A. R. Y. Ruiz-Martínez, Polymer molecular weight measurement, in *Handbook of polymer synthesis, characterization and processing*, (Eds: E. Saldívar-Guerra and E. Vivaldo Lima) Wiley, New Jersey, **2013**, Ch. 17.

- [6] S. Penczek; G. Moad, Glossary of terms related to kinetics, thermodynamics, and mechanisms of polymerization (IUPAC Recommendations 2008). *Pure and Applied Chemistry* **2008**, 80 (10): 2163.
- [7] X. Pan; M. A. Tasdelen; J. Laun; T. Junkers; Y. Yagci; K. Matyjaszewski, Photomediated controlled radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, 62: 73-125.
- [8] G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang, Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58 (6): 379-410.
- [9] G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang, Living radical polymerization by the RAFT process - A first update. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59 (10): 669-692.
- [10] G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang, Living radical polymerization by the RAFT process a third update. *Aust. J. Chem.* **2012**, 65 (8): 985-1076.
- [11] M. Destarac, Controlled Radical Polymerization: Industrial Stakes, Obstacles and Achievements. *Macromol. React. Eng.* **2010**, 4 (3-4): 165-179.
- [12] G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang, A RAFT Tutorial. *The Strem Chemiker* **2011**, XXV (1): 2-12.
- [13] G. Moad; E. Rizzardo; S. H. Thang, Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). *Material Matters* **2010**, 5 (1): 2-5.
- [14] K. Matyjaszewski; N. V. Tsarevsky, Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (18): 6513-6533.
- [15] G. Moad, RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) crosslinking (co)polymerization of multi-olefinic monomers to form polymer networks. *Polym. Int.* **2015**, 64 (1): 15-24.
- [16] R. Bachmann; M. Melchioris; E. Avtomonov, Modelling and Optimization of Nonlinear Polymerization Processes. *Macromol. Symp.* **2016**, 370 (1): 135-143.
- [17] M. Lattuada; E. Del Gado; T. Abete; L. De Arcangelis; S. Lazzari; V. Diederich; G. Storti; M. Morbidelli, Kinetics of free-radical cross-linking polymerization: Comparative experimental and numerical study. *Macromolecules* **2013**, 46 (15): 5831-5841.
- [18] S. Lazzari; S. Hamzehlou; Y. Reyes; J. R. Leiza; M. R. P. F. N. Costa; R. C. S. Dias; G. Storti, Bulk Crosslinking Copolymerization: Comparison of Different Modeling Approaches. *Macromol. React. Eng.* **2014**, 8 (10): 678-695.
- [19] S. Hamzehlou; Y. Reyes; J. R. Leiza, A New Insight into the Formation of Polymer Networks: A Kinetic Monte Carlo Simulation of the Cross-Linking Polymerization of S/DVB. *Macromolecules* **2013**, 46 (22): 9064-9073.
- [20] A. K. Tripathi; J. G. Tsavalas; D. C. Sundberg, Monte carlo simulations of free radical polymerizations with divinyl cross-linker: Pre- and postgel simulations of reaction kinetics and molecular structure. *Macromolecules* **2015**, 48 (1): 184-197.
- [21] I. Kryven; A. Berkenbos; P. Melo; D. M. Kim; P. D. Iedema, Modeling crosslinking polymerization in batch and continuous reactors. *Macromol. React. Eng.* **2013**, 7 (5): 205-220.
- [22] J. Lyu; Y. Gao; Z. Zhang; U. Greiser; H. Tai; W. Wang, Can Flory-Stockmayer theory be applied to predict conventional free radical polymerization of multivinyl monomers? A study via Monte Carlo simulations. *Science China Chemistry* **2018**, 61 (3): 319-327.
- [23] L. G. Aguiar, A Cross-Linking Copolymerization Mathematical Model Including Phase Separation and Cyclization Kinetics. *Macromol. Theory Simul.* **2015**, 24 (3): 176-180.
- [24] S. Lazzari; G. Storti, Modeling multiradicals in crosslinking MMA/EGDMA bulk copolymerization. *Macromol. Theory Simul.* **2014**, 23 (1): 15-35.

- [25] A. N. Nikitin; M. Wulkow; C. Schütte, Modeling of free radical styrene/divinylbenzene copolymerization with the numerical fractionation technique. *Macromol. Theory Simul.* **2013**, 22 (9): 475-489.
- [26] L. G. Aguiar, Styrene–dimethacrylate copolymerization kinetic modeling. *Polym. Int.* **2016**, 65 (1): 142-151.
- [27] M. A. D. Gonçalves; V. D. Pinto; R. C. S. Dias; M. R. P. F. N. Costa, Modeling Studies on the Synthesis of Superabsorbent Hydrogels Using Population Balance Equations. *Macromol. Symp.* **2011**, 306-307 (1): 107-125.
- [28] N. Ide; T. Fukuda, Nitroxide-controlled free-radical copolymerization of vinyl and divinyl monomers. Evaluation of pendant-vinyl reactivity. *Macromolecules* **1997**, 30 (15): 4268-4271.
- [29] N. Ide; T. Fukuda, Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation. *Macromolecules* **1999**, 32 (1): 95-99.
- [30] E. Vivaldo-Lima; G. Jaramillo-Soto; A. Penlidis, Nitroxide-Mediated Polymerization, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, (Eds: Wiley, New York, **2016**, Ch.
- [31] A. J. Scott; A. Nabifar; A. Penlidis, Branched and Crosslinked Polymers Synthesized through NMRP: Quantitative Indicators for Network Homogeneity? *Macromol. React. Eng.* **2014**, 8 (9): 639-657.
- [32] A. J. Scott; A. Nabifar; J. C. Hernández-Ortiz; N. T. McManus; E. Vivaldo-Lima; A. Penlidis, Crosslinking nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene with divinylbenzene. *Eur. Polym. J.* **2014**, 51: 87-111.
- [33] J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima; L. M. F. Lona; N. T. McManus; A. Penlidis, Modeling of the Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene. *Macromol. React. Eng.* **2009**, 3 (5-6): 288-311.
- [34] J. Lyu; Y. Gao; Z. Zhang; U. Greiser; P. Polanowski; J. K. Jeszka; K. Matyjaszewski; H. Tai; W. Wang, Monte Carlo Simulations of Atom Transfer Radical (Homo)polymerization of Divinyl Monomers: Applicability of Flory–Stockmayer Theory. *Macromolecules* **2018**, 51 (17): 6673-6681.
- [35] J. Poly; D. J. Wilson; M. Destarac; D. Taton, Synthesis of Poly(vinyl acetate) Nanogels by Xanthate-Mediated Radical Crosslinking Copolymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29 (24): 1965-1972.
- [36] J. Poly; D. J. Wilson; M. Destarac; D. Taton, A comprehensive investigation into “controlled/living” chain growth crosslinking copolymerization including a back to basics modeling. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47 (20): 5313-5327.
- [37] C. Satheeshkumar; M. Seo, Creation of micropores by RAFT copolymerization of conjugated multi-vinyl cross-linkers. *Polym. Chem.* **2018**, 9 (48): 5680-5689.
- [38] B. Yuan; M. Ding; W. Duan; M. Cao; K. Shi; W. Zhang, Thermoresponsive hydrogels with high elasticity and rapid response synthesized by RAFT polymerization via special crosslinking. *Polymer* **2018**, 159: 1-5.
- [39] H. Peng; X. Huang; A. Melle; M. Karperien; A. Pich, Redox-responsive degradable prodrug nanogels for intracellular drug delivery by crosslinking of amine-functionalized poly(N-vinylpyrrolidone) copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, 540: 612-622.
- [40] J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima; A. Penlidis, Modeling of Network Formation in Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Vinyl/Divinyl Monomers Using a Multifunctional Polymer Molecule Approach. *Macromol. Theory Simul.* **2012**, 21 (5): 302-321.
- [41] J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima; M. A. Dubé; A. Penlidis, Modeling of Network Formation in the Atom Transfer Radical Co-Polymerization (ATRP) of Vinyl/Divinyl Monomers

- Using a Multifunctional Polymer Molecule Approach. *Macromol. Theory Simul.* **2014**, 23 (7): 429-441.
- [42] R. Wang; Y. Luo; B.-G. Li; S. Zhu, Modeling of Branching and Gelation in RAFT Copolymerization of Vinyl/Divinyl Systems. *Macromolecules* **2009**, 42 (1): 85-94.
- [43] J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima; M. A. Dubé; A. Penlidis, Modeling of network formation in reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) copolymerization of vinyl/divinyl monomers using a multifunctional polymer molecule approach. *Macromol. Theory Simul.* **2014**, 23 (3): 147-169.
- [44] D. Wang; X. Li; W.-J. Wang; X. Gong; B.-G. Li; S. Zhu, Kinetics and Modeling of Semi-Batch RAFT Copolymerization with Hyperbranching. *Macromolecules* **2012**, 45 (1): 28-38.
- [45] J. Pallares; G. Jaramillo-Soto; C. Flores Cataño; E. Vivaldo Lima; L. M. F. Lona; A. Penlidis, A Comparison of Reaction Mechanisms for Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer Polymerization Using Modeling Tools. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2006**, 43 (9): 1293-1322.
- [46] M. F. Kemmere, Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes, in *Supercritical Carbon Dioxide*, (Eds: M. F. Kemmere and T. Meyer) Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Ch. 1.
- [47] C. Magee; A. Earla; J. Petraitis; C. Higa; R. Braslau; P. B. Zetterlund; F. Aldabbagh, Synthesis of fluorinated alkoxyamines and alkoxyamine-initiated nitroxide-mediated precipitation polymerizations of styrene in supercritical carbon dioxide. *Polym. Chem.* **2014**, 5 (19): 5725-5733.
- [48] Q. L. Pham; Y. Haldorai; V. H. Nguyen; C. Kang; J.-J. Shim, Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of vinyl acetate and vinyl pivalate in supercritical carbon dioxide. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2014**, 31 (11): 2101-2107.
- [49] J. Jennings; M. Beija; J. T. Kennon; H. Willcock; R. K. O'Reilly; S. Rimmer; S. M. Howdle, Advantages of Block Copolymer Synthesis by RAFT-Controlled Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules* **2013**, 46 (17): 6843-6851.
- [50] M. T. Islam; Y. Haldorai; V. H. Nguyen; M. N. Islam; C. S. Ra; J.-J. Shim, Controlled radical polymerization of vinyl acetate in supercritical CO₂ catalyzed by CuBr/terpyridine. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2014**, 31 (6): 1088-1094.
- [51] *Aspen Polymers, User Guide Volume 2: Physical Property Methods & Models*, Aspen Technology, Inc. , Burlington, MA, USA, **2008**.
- [52] M. Wulkow, Computer Aided Modeling of Polymer Reaction Engineering—The Status of Predici, I-Simulation. *Macromol. React. Eng.* **2008**, 2 (6): 461-494.
- [53] E. Vivaldo-Lima; A. E. Hamielec; P. E. Wood, Batch Reactor Modelling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene Up to High Conversions. *Polym. React. Eng.* **1994**, 2: 87.
- [54] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, New York, **1953**.
- [55] A. Jomekian; S. J. Poormohammadian, Improved prediction of solubility of gases in polymers using an innovative non-equilibrium lattice fluid/Flory-Huggins model. *Fluid Phase Equilib.* **2019**, 500: 112261.
- [56] P. A. Mueller; B. Bonavoglia; G. Storti; M. Morbidelli, Heterogeneous Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide, in *Supercritical Carbon Dioxide*, (Eds: M. F. Kemmere and T. Meyer) Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Ch. 6.

- [57] M. Z. Hossain; A. S. Teja, Modeling phase equilibria in CO₂+polymer systems. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, 96: 313-323.
- [58] C. Kiparissides; N. Pagalos; C. Chatzidoukas; C. Mantelis (1999) Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Fluids
- [59] O. Delgadillo-Velazquez; E. Vivaldo-Lima; I. A. Quintero-Ortega; S. Zhu, Effects of Diffusion-Controlled Reactions on Atom-Transfer Radical Polymerization. *AIChE J.* **2002**, 48 (11): 2597-2608.
- [60] I. Zapata-González; R. A. Hutchinson; K. A. Payne; E. Saldívar-Guerra, Mathematical modeling of the full molecular weight distribution in ATRP techniques. *AIChE Journal* **2016**, 62 (8): 2762-2777.
- [61] E. Mastan; D. Zhou; S. Zhu, Development of Molecular Weight Distribution in ATRP with Radical Termination. *Macromol. Theory Simul.* **2014**, 23 (3): 227-240.
- [62] M. Al-Harhi; J. B. P. Soares; L. C. Simon, Dynamic Monte Carlo Simulation of Atom-Transfer Radical Polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291 (8): 993-1003.
- [63] H. Schroeder; J. Buback; J. Schrooten; M. Buback; K. Matyjaszewski, Modeling Atom-Transfer Radical Polymerization of Butyl Acrylate. *Macromol. Theory Simul.* **2014**, 23 (4): 279-287.
- [64] P. López-Domínguez; G. Jaramillo-Soto; E. Vivaldo-Lima, A Modeling Study on the RAFT Polymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. React. Eng.* **2018**, 12 (4): 1800011.
- [65] G. Moad, Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization - Status of the Dilemma. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215 (1): 9-26.
- [66] M. Wulkow; M. Busch; T. P. Davis; C. Barner-Kowollik, Implementing the reversible addition-fragmentation chain transfer process in PREDICI. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42 (6): 1441-1448.
- [67] P. López-Domínguez; J. C. Hernández-Ortiz; E. Vivaldo-Lima, Modeling of RAFT Copolymerization with Crosslinking of Styrene/Divinylbenzene in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. Theory Simul.* **2018**, 27 (1): 1700064.
- [68] P. B. Zetterlund; F. Aldabbagh; M. Okubo, Controlled/living heterogeneous radical polymerization in supercritical carbon dioxide. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47 (15): 3711-3728.
- [69] L. I. Costa; G. Storti; M. Morbidelli; L. Ferro; O. Scialdone; G. Filardo; A. Galia, Copolymerization of VDF and HFP in Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Analysis of the Reaction Loci. *Macromolecules* **2010**, 43 (23): 9714-9723.
- [70] G. Jaramillo-Soto; M. L. Castellanos-Cárdenas; P. R. García-Morán; E. Vivaldo-Lima; G. Luna-Bárceñas; A. Penlidis, Simulation of RAFT Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. Theory Simul.* **2008**, 17 (6): 280-289.
- [71] P. López-Domínguez; J. E. Rivera-Peláez; G. Jaramillo-Soto; J. F. Barragán-Aroche; E. Vivaldo-Lima, Modeling of RAFT polymerization of MMA in supercritical carbon dioxide using the PC-SAFT equation of state. *React. Chem. Eng.* **2020**, 5 (3): 547-560

- [72] I. A. Quintero-Ortega; E. Vivaldo-Lima; R. B. Gupta; G. Luna-Bárceñas; A. Penlidis, Modeling of the Homogeneous Free-Radical Copolymerization Kinetics of Fluoromonomers in Carbon Dioxide at Supercritical Conditions. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2007**, 44 (2): 205-213.
- [73] I. A. Quintero-Ortega; P. R. García-Moran; G. Jaramillo-Soto; E. Vivaldo-Lima; G. Luna-Bárceñas, Evaluation of the Performance of a Kinetic Model for Free-Radical Copolymerization of Vinyl/Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. Symp.* **2009**, 283–284 (1): 103-109.
- [74] I. A. Quintero-Ortega; E. Vivaldo-Lima; G. Luna-Bárceñas; J. F. J. Alvarado; J. F. Louvier-Hernández; I. C. Sanchez, Modeling of the Free-Radical Copolymerization Kinetics with Cross Linking of Vinyl/Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (8): 2823-2844.
- [75] I. A. Quintero-Ortega; G. Jaramillo-Soto; P. R. García-Morán; M. L. Castellanos-Cárdenas; G. Luna-Bárceñas; E. Vivaldo-Lima, A Comparison of Modeling Approaches for Dispersion Homopolymerization of MMA and Styrene in Supercritical CO₂. *Macromol. React. Eng.* **2008**, 2 (4): 304-320.
- [76] M. Wulkow, The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods. *Macromol. Theory Simul.* **1996**, 5 (3): 393-416.
- [77] J. Gross; G. Sadowski, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (4): 1244-1260.
- [78] A. Funabashi; Y. Sato; H. Inomata, Measurement and prediction of phase equilibria of ethylene + methyl acrylate + poly(ethylene-co-methyl acrylate) systems. *Fluid Phase Equilib.* **2018**, 465: 100-106.
- [79] J. Gross; G. Sadowski, Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41 (5): 1084-1093.
- [80] F. Tumakaka; J. Gross; G. Sadowski, Thermodynamic modeling of complex systems using PC-SAFT. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 228-229: 89-98.
- [81] M. Görnert; G. Sadowski, Phase-equilibrium measurement and modeling of the PMMA/MMA/carbon dioxide ternary system. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, 46 (3): 218-225.
- [82] P. F. Arce; M. Aznar, Modeling of thermodynamic behavior of PVT properties and cloud point temperatures of polymer blends and polymer blend+carbon dioxide systems using non-cubic equations of state. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, 286 (1): 17-27.
- [83] N. I. Uzun; M. Akgün; N. Baran; S. Deniz; S. Dinçer, Methyl Methacrylate + Carbon Dioxide Phase Equilibria at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50 (4): 1144-1147.
- [84] A. Rajendran; B. Bonavoglia; N. Forrer; G. Storti; M. Mazzotti; M. Morbidelli, Simultaneous Measurement of Swelling and Sorption in a Supercritical CO₂-Poly(methyl methacrylate) System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (8): 2549-2560.
- [85] N. von Solms; M. L. Michelsen; G. M. Kontogeorgis, Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42 (5): 1098-1105.
- [86] G. Jaramillo-Soto; E. Vivaldo-Lima, RAFT Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene in Supercritical Carbon Dioxide. *Aust. J. Chem.* **2012**, 65 (8): 1177-1185.
- [87] S. Beuermann, presented at Polymer Reaction Engineering IV Conference, Individual rate coefficients for free-radical polymerizations in bulk and in solution of CO₂, 2000, Florida, USA, March, 2000.

- [88] G. Jaramillo-Soto; P. R. García-Morán; F. J. Enríquez-Medrano; H. Maldonado-Textle; M. E. Albores-Velasco; R. Guerrero-Santos; E. Vivaldo-Lima, Effect of stabilizer concentration and controller structure and composition on polymerization rate and molecular weight development in RAFT polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide. *Polymer* **2009**, 50 (21): 5024-5030.
- [89] P. A. Mueller; G. Storti; M. Morbidelli, Detailed modelling of MMA dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60: 1911-1925.
- [90] *Product Data Sheet, Perkadox® AIBN*, Akzo Nobel Chemicals, Inc., Chicago, **2017**.
- [91] G. Jaramillo-Soto; P. R. García-Morán; E. Vivaldo-Lima, Effect of Stabilizer Concentration, Pressure and Temperature on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in RAFT Polymerization of MMA in scCO₂. *Macromol. Symp.* **2010**, 289 (1): 149-154.
- [92] M. Zhang; W. H. Ray, Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (20): 4336-4352.
- [93] P. López-Domínguez; E. Vivaldo-Lima, Analysis of the Microwave Activated Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene Using Modeling Tools. *Macromol. React. Eng.* **2013**, 7 (9): 463-476.
- [94] J. C. Hernández-Ortiz; G. Jaramillo-Soto; J. Palacios-Alquisira; E. Vivaldo-Lima, Modeling of Polymerization Kinetics and Molecular Weight Development in the Microwave-Activated RAFT Polymerization of Styrene. *Macromol. React. Eng.* **2010**, 4 (3-4): 210-221.
- [95] W. Meiser; J. Barth; M. Buback; H. Kattner; P. Vana, EPR Measurement of Fragmentation Kinetics in Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization. *Macromolecules* **2011**, 44 (8): 2474-2480.
- [96] M. L. Coote, The Kinetics of Addition and Fragmentation in Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization: An ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109 (6): 1230-1239.
- [97] A. L. T. Brandão; J. B. P. Soares; C. Pinto; A. L. T. Brand; L. Alberton, When Polymer Reaction Engineers Play Dice: Applications of Monte Carlo Models in PRE. *Macromol. Theory Simul.* **2015**, 9 (3): 141-185.
- [98] D. T. Gillespie, Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81 (25): 2340-2361.
- [99] A. K. Tripathi; D. C. Sundberg, A Hybrid Algorithm for Accurate and Efficient Monte Carlo Simulations of Free-Radical Polymerization Reactions. *Macromol. Theory Simul.* **2015**, 24 (1): 52-64.
- [100] H. Chaffey-Millar; D. Stewart; M. M. T. Chakravarty; G. Keller; C. Barner-Kowollik, A Parallelised High Performance Monte Carlo Simulation Approach for Complex Polymerisation Kinetics. *Macromol. Theory Simul.* **2007**, 16 (6): 575-592.
- [101] P. H. M. Van Steenberge; D. R. D'hooge; M. F. Reyniers; G. B. Marin, Improved kinetic Monte Carlo simulation of chemical composition-chain length distributions in polymerization processes. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, 110: 185-199.
- [102] C. Schütte; M. Wulkow, A Hybrid Galerkin–Monte-Carlo Approach to Higher-Dimensional Population Balances in Polymerization Kinetics. *Macromol. React. Eng.* **2010**, 4 (9-10): 562-577.
- [103] E. Mastan; S. Zhu, Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics. *Eur. Polym. J.* **2015**, 68: 139-160.

- [104] P. Marcasuzaa; S. Reynaud; B. Grassl; H. Preud'homme; J. Desbrières; M. Trchová; O. F. X. Donard, Microwave synthesis: An alternative approach to synthesize conducting end-capped polymers. *Polymer* **2011**, 52 (1): 33-39.
- [105] K. Matyjaszewski; W. Jakubowski; K. Min; W. Tang; J. Huang; W. A. Braunecker; N. V. Tsarevsky, Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, 103 (42): 15309.
- [106] K. A. Payne; D. R. D'hooge; P. H. M. Van Steenberge; M.-F. Reyniers; M. F. Cunningham; R. A. Hutchinson; G. B. Marin, ARGET ATRP of Butyl Methacrylate: Utilizing Kinetic Modeling To Understand Experimental Trends. *Macromolecules* **2013**, 46 (10): 3828-3840.
- [107] W. Jakubowski; K. Matyjaszewski, Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2005**, 38 (10): 4139-4146.
- [108] I. Zapata-González; E. Saldívar-Guerra; J. Ortiz-Cisneros, Full molecular weight distribution in RAFT polymerization. New mechanistic insight by direct integration of the equations. *Macromol. Theory Simul.* **2011**, 20 (6): 370-388.
- [109] I. Zapata-González; E. Saldívar-Guerra; A. Flores-Tlacuahuac; E. Vivaldo-Lima; J. Ortiz-Cisneros, Efficient numerical integration of stiff differential equations in polymerisation reaction engineering: Computational aspects and applications. *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, 90 (4): 804-823.
- [110] E. Pintos; C. Sarmoria; A. Brandolin; M. Asteasuain, Modeling of RAFT Polymerization Processes Using an Efficient Monte Carlo Algorithm in Julia. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55 (31): 8534-8547.
- [111] X. Yan; L. Zhang; Q. Liu; G. Wang; X. Liu; W. Yang, A novel radical polymerization system initiated by a redox reaction with NHPI and xanthone. *Polym. Chem.* **2017**, 8: 6356-6361.
- [112] López-Domínguez, P.; Clemente-Montes, D. A.; Vivaldo-Lima, E., Modeling of Reversible Deactivation Radical Polymerization of Vinyl Monomers Promoted by Redox Initiation Using NHPI and Xanthone. *Macromol. React. Eng.* 2020, DOI: 10.1002/mren.202000020.