



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

MODELADO DE SISTEMAS NOVEDOSOS DE POLIMERIZACIÓN

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

PRESENTA:
M. I. JUAN ENRIQUE ROMERO HERNANDEZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. EDUARDO VIVALDO LIMA, FACULTAD DE QUÍMICA
COMITÉ TUTOR
DR. MARTIN RIVERA TOLEDO, UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN X., INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. (AGOSTO) 2024



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: Dra. YARA CECILIA ALMANZA ARJONA

Secretario: Dr. JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR

1 er. Vocal: Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA

2 do. Vocal: Dr. ALBERTO ROSAS ABURTO

3 er. Vocal: Dr. HUMBERTO VÁZQUEZ TORRES

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 el otorgamiento de la beca de doctorado, con número CVU 576557.
- b) Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM), Proyectos PAPIIT IG100718, IV100119, e IG100122.
- c) Facultad de Química, UNAM, Presupuesto PAIP 5000-9078.
- d) Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC-UNAM), Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-316.

ABREVIATURAS

[]	Denota concentración molar, mol L ⁻¹
A	Molécula de polímero con grupo funcional A en ambos extremos (polímero tipo A)
A ₂	Monómero A (HDI, bifenilo o terfenilo)
B	Molécula de polímero con grupo funcional B en ambos extremos (polímero tipo B)
B ₂	Monómero B (PEG200, isatina o isatina modificada)
R	Cociente de desbalance estequiométrico
k _{ab}	Constante cinética de rapidez para la reacción de A con B, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k _{am}	Constante cinética de rapidez para la reacción de A con M, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k _{bm}	Constante cinética de rapidez para la reacción de B con M, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k _c	Constante cinética de rapidez para la reacción de ciclación, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k _{mm}	Constante cinética de rapidez para la reacción de M con M, L mol ⁻¹ s ⁻¹
M	Molécula de polímero con un grupo funcional A en un extremo y un grupo funcional B en el otro (polímero tipo M)
M _n	Promedio en número de masa molar de moléculas de polímero, g mol ⁻¹
M _w	Promedio en masa de masa molar de moléculas de polímero, g mol ⁻¹
N(R)	Fracción número (fracción molar) de especies cíclicas
R	Molécula de polímero cíclica (polímero tipo R)
r _N	Promedio en número de tamaño de cadena de moléculas de polímero, adimensional
r _w	Promedio en masa de tamaño de cadena de moléculas de polímero, adimensional
t	Tiempo, s (a menos que se indique otra cosa)



Letras griegas

α	Fracción de grupos funcionales consumidos por reacciones intermoleculares
α_m	Momento de orden m para moléculas de polímero tipo A, mol L ⁻¹
B	Fracción total de grupos funcionales consumidos
β_m	Momento de orden m para moléculas de polímero tipo B, mol L ⁻¹
μ_m	Momento de orden m para moléculas de polímero tipo M, mol L ⁻¹
γ_m	Momento de orden m para moléculas de polímero tipo R, mol L ⁻¹
σ	Fracción de grupos funcionales consumidos por reacciones intramoleculares

Otros símbolos

\mathcal{D}	Dispersidad de masa molar
---------------	---------------------------



RESUMEN

El objetivo de este proyecto de doctorado se centra en el modelado matemático de la polihidroalquilación catalizada por superácidos con ciclación de isatina modificada y bifenilo y la polimerización por apertura de anillo (ROP) de L,L-lactida. Se utilizan diferentes métodos de modelado como el método de integración secuencial directa (MISD), el método de momentos (MM), el método de momentos fraccionados y el método de Monte Carlo. Se ajustaron parámetros cinéticos para estudiar la influencia de la ciclación en la evolución de los promedios de masas molares, dispersidad de masa molar y distribuciones de tamaño de cadena. Se observó que la ciclización limita el crecimiento de las cadenas poliméricas y afecta la amplitud de las distribuciones de masas molares. Además, se investiga el efecto de la proporción molar entre monómero e iniciador en la polimerización por apertura de anillo (ROP), y se encontró cómo influye en el tamaño promedio de la cadena polimérica. En general, el estudio contribuye al entendimiento y predicción de la polimerización de lactida y la polihidroalquilación catalizada por superácidos, y se plantean futuras investigaciones para abordar ciertas discrepancias observadas en los resultados.

En el caso de la polihidroalquilación catalizada por superácidos con ciclación se proponen dos métodos nuevos denominados “método híbrido” y “método acoplado” para la solución simultánea de las ecuaciones de balance de materia y ecuaciones de momentos con el objetivo de optimizar el tiempo de cálculo de las simulaciones.

Las predicciones de los modelos se compararon con datos experimentales de masas molares y dispersidad de masa molar, con buena concordancia. Se explora la aplicación del método de Monte Carlo y se realiza un análisis comparativo del simulador Predici® contra el modelo de polimerización por etapas AB y $A_2 + B_2$.



ÍNDICE

1	Introducción	1
2	Antecedentes.....	5
2.1	Tipos de polímeros y polimerizaciones.....	5
2.2	Los superácidos: Ácido trifluorometanosulfónico (TFSA).....	13
2.3	Función de acidez de Hammett	14
2.4	Polihidroalquilación catalizada con superácidos.....	15
2.5	Polimerización por pasos $A_2 + B_2$ convencional	16
2.5.1	Ecuaciones de balance de materia	18
2.5.2	Ecuaciones de momentos	19
2.5.3	Características del proceso clásico de polimerización $A_2 + B_2$	20
2.6	Polihidroalquilación $A_2 + B_2$ sin ciclación catalizada con superácidos.....	20
2.6.1	Ecuaciones de balance de materia	22
2.6.2	Ecuaciones de momentos	23
2.7	Polimerización por pasos $A_2 + B_2$ con ciclación	27
2.7.1	Modelado.....	30
2.7.2	Ecuaciones de balance de materia	30
2.7.3	Parámetros cinéticos	34
2.7.4	Resolución numérica	35
2.8	Herramientas numéricas.....	36
3	Objetivos.....	37
3.1	Objetivo General	37
3.2	Objetivos Particulares	37
4	Hipótesis o premisas de investigación	38
5	Estrategia metodológica	39
6	Resultados y discusión	41
6.1	Polimerización por pasos $A_2 + B_2$ con ciclización de HDI y PEG200	41
6.2	Polimerización catalizada con superácidos de isatina y bifenilo	54





6.2.1	Efecto cualitativo de la ciclación en la cinética y longitud de cadena	54
6.3	Polimerización catalizada con superácidos de isatina modificada y bifenilo	57
6.3.1	Análisis comparativo de evolución de masas molares con datos experimentales ...	57
6.4	Análisis comparativo Simulador Predici® contra modelo AB y $A_2 + B_2$	61
6.4.1	Simulación en programa comercial Predici®	62
6.4.2	Comparación ecuaciones de momentos polimerización $A_2 + B_2$	68
6.5	Polimerización catalizada con superácidos de 1-propilisatina y bifenilo	72
6.5.1	Ecuaciones de balance de materia	72
6.5.2	Ecuaciones de momentos	74
6.5.3	Método Híbrido	75
6.5.4	Método Acoplado	76
6.6	ROP de L,L-lactida con 1-dodecanol catalizada con $Sn(Oct)_2$	84
6.6.1	Ecuaciones de balance de materia	86
6.6.2	Definición de momentos	88
6.6.3	Ecuaciones de momentos	88
6.6.4	Fórmula de cerradura	90
6.6.5	Distribución de masas molares de cada población de polímero	91
6.7	ROP de L,L-lactida con etilenglicol (EG) catalizada por LiCl	101
6.8	ROP de L,L-lactida con metil-D-glucósido (MGlc) catalizada por LiCl	110
7	Conclusiones	116
8	Trabajo derivado de la tesis	120
9	Bibliografía	121
10	Anexos	129
10.1	Anexo A	129
10.1.1	Simulación por método de Monte Carlo	129
10.2	Anexo B	134
10.2.1	Deducción de ecuaciones de momentos para polimerización AB	134





1 Introducción

En este capítulo se presenta la polihidroalquilación de derivados de isatina con bi- o terfenilo catalizada con superácidos, enfatizando las desviaciones del comportamiento clásico y el impacto de las reacciones de ciclación. Asimismo, se muestra la polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactida, así como sus principales características y aplicaciones.

La ingeniería en reacciones de polimerización (PRE, por sus siglas en inglés) es una disciplina científico-tecnológica consolidada que ha permitido el diseño, escalamiento, simulación, modificación y control de los procesos de polimerización más importantes [1-3]. Compañías como BASF, Dow Chemical, DuPont, Sulzer, Bayer, ExxonMobil Chemical Co., SABIC, etc. tienen áreas específicas que usan y desarrollan herramientas PRE en sus centros de investigación y en las áreas operativas de sus plantas [4].

Recientemente, el equipo de investigación del Dr. Mikhail Zolotukhin en el IIM-UNAM ha creado una nueva ruta sintética para la polihidroalquilación, utilizando catalizadores superácidos [5-11], la cual es una polimerización por pasos, pero en la cual se pueden obtener altas masas molares y dispersidades de masa molar (\bar{M}_w o PDI) iguales o superiores a 2. Hasta la fecha, nuestro equipo de trabajo ha llevado a cabo estudios teóricos y experimentales con un enfoque cinético para examinar el comportamiento de la polihidroalquilación de derivados de isatina con bi- o terfenilo, catalizada con superácidos. Estos estudios se han centrado en explicar de manera detallada las desviaciones del comportamiento clásico del caso $A_2 + B_2$ en polimerizaciones por pasos en el caso de polihidroalquilaciones catalizadas con superácidos [12-15]. En los modelos propuestos inicialmente se obtuvo un buen ajuste para el promedio en masa de masa molar (M_w) y el promedio en número de masa molar (M_n) versus tiempo para diferentes sistemas de reacción; sin embargo, el ajuste para la dispersidad de masa molar (\bar{M}_w) versus tiempo no fue satisfactorio. Esta discrepancia se asoció con dificultades para la



determinación experimental de masas molares mediante SEC-MALLS GPC. El enfoque que se abordó en este trabajo de doctorado fue analizar la influencia de las reacciones de ciclación en la polimerización por crecimiento en etapas, la cual anteriormente se suponía era despreciable ($k_c=0$), y analizar la competencia cinética anillo-cadena en polímeros lineales.

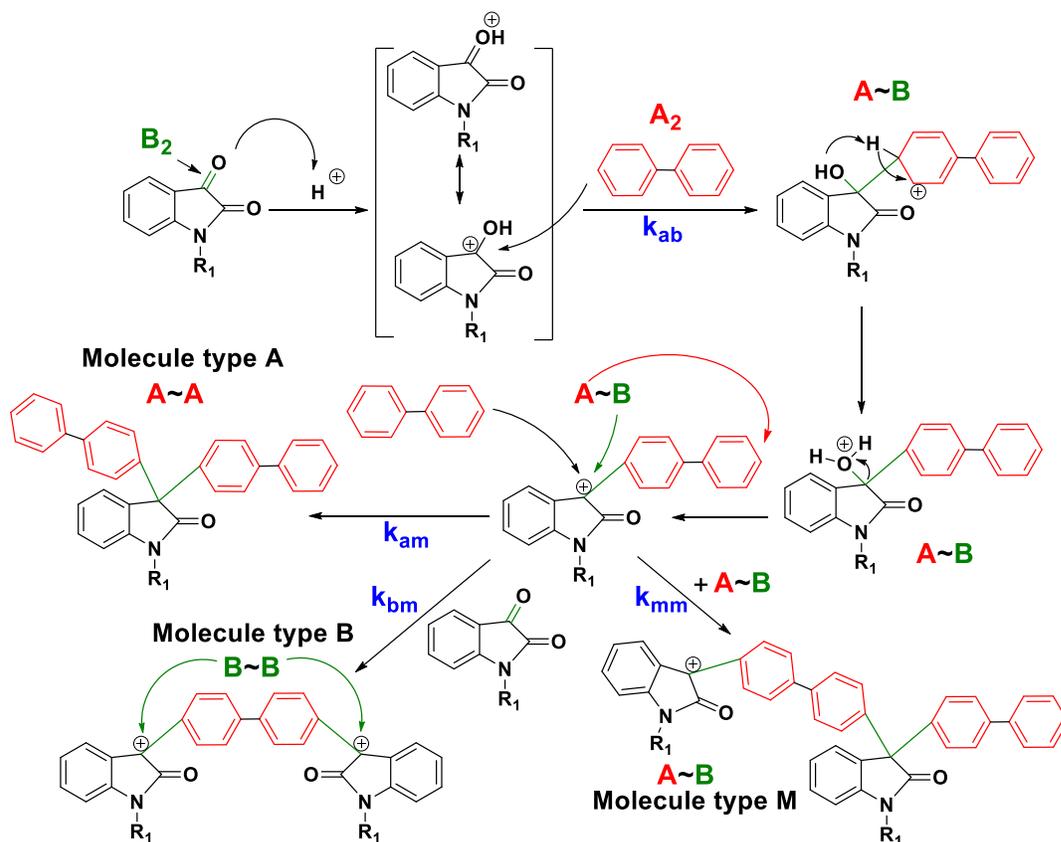


Figura 1.1 Esquema de polimerización para la polihidroxiálquilación catalizada por superácidos de isatina y bifenilo. A_2 corresponde al monómero bifenilo y B_2 al grupo funcional carbonilo. Adaptado con permiso de Ref.[12] Copyright © 2017 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Las polimerizaciones por apertura de anillo (ROP) también pueden ser inducidas con ácido trifluorometanosulfónico (TFSA). Ha habido un creciente interés en los poli(hidroxiálcanoatos) y, en particular, las polilactidas como polímeros biodegradables y biocompatibles [16]. Recientemente, se ha informado que una combinación de ácido trifluorometanosulfónico y un solvente protónico (alcoholes o agua) inicia la polimerización catiónica de la lactida a temperatura ambiente [17, 18]. Se ha demostrado que la polimerización ocurre selectivamente mediante la

D-324B

ruptura del enlace acilo-oxígeno (**Figura 1.2**). Las características del polímero muestran que el ácido trifluorometanosulfónico activa preferentemente al monómero, en comparación con la cadena del polímero. La polimerización de L,L-lactida resultó en la formación de un polímero perfectamente isotáctico [18], lo que indica que no ocurrió epimerización.

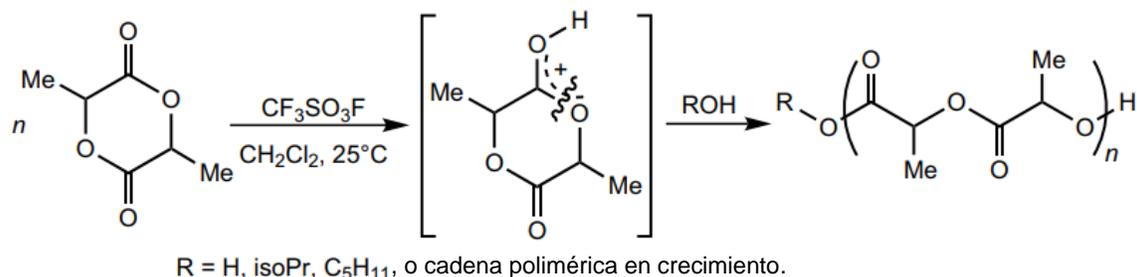


Figura 1.2 Mecanismo propuesto para la polimerización catiónica de lactida mediante ROP. Adaptado con permiso de Ref.[16] Copyright © 2008 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

La polimerización de lactida (LA) se presenta como un reto de suma importancia de cara a la obtención de polímeros biodegradables con nuevas microestructuras y/o propiedades, debido a la presencia de un átomo de carbono asimétrico en la unidad que se repite a lo largo de la cadena polimérica [19, 20]. El proceso de polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos ('Ring-Opening Polymerization', ROP) usa como fuerza directriz la liberación de la tensión del anillo, y es necesario el uso de un catalizador metálico ácido de Lewis [21-23]. El mecanismo más aceptado para explicar este tipo de polimerización consiste en una serie de etapas, iniciación, propagación y terminación, y fue formulado en 1971 por Dittich and Schulz [24, 25].

En la actualidad, los iniciadores más utilizados en procesos de ROP son derivados de alcóxido de aluminio y octanoato de estaño. Sin embargo, existe un campo de investigación muy activo en la búsqueda de iniciadores más selectivos y activos de metales de tierras raras y de los considerados 'friendly metals' (metales amigables) [26, 27].



En el marco de este proyecto de doctorado, se realizó el modelado matemático de la polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactida (LA) con: a) 1-dodecanol catalizada con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, b) etilenglicol (EG) catalizada con LiCl y c) metil-D-glucósido (MGlc) catalizada con LiCl.





2 Antecedentes

2.1 Tipos de polímeros y polimerizaciones

Los *polímeros* son macromoléculas construidas mediante la unión de grandes cantidades de moléculas mucho más pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan entre sí para formar las moléculas de polímero se denominan *monómeros*, y las reacciones mediante las cuales se combinan se denominan *polimerizaciones*. Puede haber cientos, miles, decenas de miles o más moléculas de monómero unidas en una molécula de polímero. Cuando se habla de polímeros, se refiere a materiales cuyas masas molares pueden llegar a las centenas de miles o millones [28].

Durante el desarrollo de la ciencia de los polímeros, se han utilizado dos tipos de clasificaciones. Una clasificación se basa en la estructura del polímero y divide a los polímeros en *polímeros de condensación* y *polímeros de adición*. La otra clasificación se basa en el mecanismo de polimerización y las divide en *polimerizaciones por etapas* y *polimerizaciones en cadena*.

Los términos "condensación" y "etapa" se utilizan frecuentemente como sinónimos, al igual que "adición" y "cadena". Esto se debe a que la mayoría de los polímeros de condensación se obtienen a través de polimerizaciones por etapas, y la mayoría de los polímeros de adición se generan mediante polimerizaciones en cadena. No obstante, estas equivalencias no son siempre correctas.

La clasificación de condensación-adición se basa en la composición o estructura de los polímeros. La clasificación de etapa-cadena se basa en los mecanismos de los procesos de polimerización.

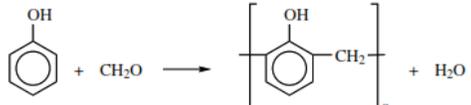
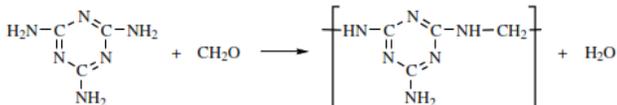
En resumen, por su composición o estructura, un polímero se clasifica como un polímero de condensación si su síntesis implica la eliminación de pequeñas moléculas, o si contiene grupos funcionales como parte de la cadena polimérica, o si su unidad repetitiva carece de ciertos átomos presentes en el monómero





(hipotético) al cual puede degradarse. Si un polímero no cumple ninguno de estos requisitos, se clasifica como un polímero de adición (Véase la **Tabla 2.1** y **2.2**).

Tabla 2.1 Polímeros de condensación típicos ^a.

Type	Characteristic Linkage	Polymerization Reaction
Polyamide	-NH-CO-	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{ClCO}-\text{R}'-\text{COCl} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Protein, wool, silk	-NH-CO-	Naturally occurring polypeptide polymers; degradable to mixtures of different amino acids. $\text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H}$
Polyester	-CO-O-	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{R}''\text{O}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{R}'' \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{R}''\text{OH}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Polyurethane	-O-CO-NH-	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{OCN}-\text{R}'-\text{NCO} \longrightarrow \left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{CO}\right\}_n$
Polysiloxane	-Si-O-	$\text{Cl}-\text{SiR}_2-\text{Cl} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\text{SiR}_2-\text{OH} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{SiR}_2\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Phenol-formaldehyde	-Ar-CH ₂ -	
Urea-formaldehyde	-NH-CH ₂ -	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \left\{\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\right\}_n + \text{H}_2\text{O}$
Melamine-formaldehyde	-NH-CH ₂ -	
Polysulfide	-S _m -	$\text{Cl}-\text{R}-\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_m \longrightarrow \left\{\text{S}_m-\text{R}\right\}_n + \text{NaCl}$
Polyacetal	-O-CH(O)- R	$\text{R}-\text{CHO} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH} \longrightarrow \left\{\text{O}-\text{R}'-\text{OCHR}\right\}_n + \text{H}_2\text{O}$

^a Adaptado con permiso de Ref. [28] Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

El uso de terminología coherente para describir polimerizaciones es importante para litigios, patentes, investigación y educación [29]. La imprecisión en estas áreas puede ser costosa y confusa. Para hacer frente a esta situación, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) ha realizado recomendaciones, que se resumen a continuación [30].

Cuando la polimerización involucra reacciones entre moléculas de todos los grados de polimerización (DP, por sus siglas en inglés) presentes, el proceso se conoce como una poliadición o una policondensación.





Cuando esto implica la adición secuencial de moléculas de monómero a un sitio activo, el proceso se conoce como polimerización en cadena.

Históricamente, la poliadición y la policondensación se conocían colectivamente como polimerización de crecimiento en etapas. Se desaconseja el uso de este último término. El uso de términos convencionales en la clasificación de mecanismos de polimerización, a pesar de la recomendación de la IUPAC, se justifica por su amplia aceptación en la comunidad científica, su compatibilidad con la literatura existente, y su simplicidad y claridad. Además, facilitan una transición gradual hacia la nueva terminología. La coexistencia de términos tradicionales y nuevos permite a la comunidad adaptarse a la terminología actualizada sin perder los conceptos establecidos, promoviendo así una comunicación más efectiva y una transición más suave.

Aunque Flory continuó utilizando los términos condensación y adición [29, 30] en sus discusiones sobre el mecanismo de polimerización, la terminología más ampliamente usada clasifica las polimerizaciones en polimerizaciones por etapas y en cadena. Las polimerizaciones por etapas avanzan mediante la reacción paso a paso entre los grupos funcionales de los reactivos. El tamaño de las moléculas de polímero aumenta a un ritmo relativamente lento en este tipo de polimerizaciones. Se avanza desde el monómero al dímero, trímero, tetrámero, pentámero, y así sucesivamente hasta que finalmente se forman moléculas de polímero de gran tamaño. La característica de la polimerización por etapas que la distingue de la polimerización en cadena es que la reacción ocurre entre cualquiera de las especies de diferentes tamaños presentes en el sistema de reacción.

La situación es bastante diferente en la polimerización en cadena, donde se utiliza un iniciador para producir una especie iniciadora R^* con un centro reactivo. El centro reactivo puede ser un radical libre, un catión o un anión. La polimerización ocurre mediante la propagación del centro reactivo mediante las sucesivas adiciones de un gran número de moléculas de monómero en una reacción en cadena.





La característica distintiva de la polimerización en cadena es que el crecimiento del polímero se lleva a cabo solo mediante la reacción del monómero con el centro reactivo. El monómero no reacciona con el monómero y las especies de diferentes tamaños, como el dímero, trímero, tetrámero y n-mero, no reaccionan entre sí. El ejemplo más común de polimerización en cadena es el de los monómeros vinílicos.

Cada molécula de monómero que se añade a un centro reactivo regenera el centro reactivo. El crecimiento del polímero se produce mediante las sucesivas adiciones de cientos, miles o más moléculas de monómero. El crecimiento de la cadena del polímero se detiene cuando el centro reactivo es destruido por una o más de varias posibles reacciones de terminación.

Las polimerizaciones por etapas y en cadena típicas difieren significativamente en la relación entre la masa molar del polímero y el porcentaje de conversión del monómero. Por lo tanto, si comenzamos las polimerizaciones por etapas y en cadena simultáneamente, podemos observar una variedad de situaciones en cuanto a sus grados de polimerización. Sin embargo, las masas molares de los polímeros producidos en cualquier momento después del inicio de las reacciones siempre serán muy diferentes de manera característica para las dos polimerizaciones. Si las dos polimerizaciones se detienen al 0.1% de conversión, 1% de conversión, 10% de conversión, 40% de conversión, 90% de conversión, y así sucesivamente, siempre se observará el mismo comportamiento.

La polimerización en cadena mostrará la presencia de moléculas de polímero de alta masa molar en todos los porcentajes de conversión. No hay moléculas de tamaño intermedio en la mezcla de reacción, solo monómero, polímero de alta masa molar y especies iniciadoras.

El único cambio que ocurre con la conversión (es decir, el tiempo de reacción) es el aumento continuo en el número de moléculas de polímero (**Figura 2.1a**).



Tabla 2.2 Polímeros de adición típicos ^b.

Polymer	Monomer	Repeating Unit
Polyethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Polyisobutylene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Polyacrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$
Poly(vinyl chloride)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
Polystyrene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\phi$	$-\text{CH}_2-\underset{\phi}{\text{CH}}-$
Poly(methyl methacrylate)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Poly(vinyl acetate)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$
Poly(vinylidene chloride)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$
Polytetrafluoroethylene	$\begin{array}{c} \text{F} \ \text{F} \\ \ \\ \text{C}=\text{C} \\ \ \\ \text{F} \ \text{F} \end{array}$	$-\overset{\text{F}}{\text{C}}-\overset{\text{F}}{\text{C}}-$
Polyisoprene (natural rubber)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}-$

^b Adaptado con permiso de Ref. [28] Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Por otro lado, en las polimerizaciones por etapas, solo se obtiene polímero de alta masa molar cerca del final de la reacción (>98% de conversión) (**Figura 2.1b**). Así, en la polimerización por etapas, tanto el tamaño como la cantidad de polímero resultante están determinados por la conversión. La clasificación de los polímeros según el mecanismo de polimerización, al igual que según su estructura y composición, no está exenta de ambigüedades. Algunas polimerizaciones muestran un aumento lineal de la masa molar con la conversión (**Figura 2.1c**) cuando el mecanismo de polimerización se aparta de la ruta normal en cadena.





Esto se observa en ciertas polimerizaciones en cadena, que implican un proceso de iniciación rápido junto con la ausencia de reacciones que terminen los centros reactivos de propagación. Las síntesis biológicas de proteínas también muestran el comportamiento descrito en la **Figura 2.1c**, ya que las diversas moléculas de monómero reaccionan de manera muy específica bajo un proceso controlado enzimáticamente.

Las polimerizaciones por apertura de anillo de monómeros cíclicos como el óxido de propileno o la ϵ -caprolactama generalmente se llevan a cabo mediante el mecanismo de polimerización en cadena, pero la dependencia de la masa molar del polímero con la conversión casi nunca sigue el comportamiento mostrado en la **Figura 2.1a**. Las polimerizaciones de apertura de anillo a menudo siguen el comportamiento descrito en la **Figura 2.1c**.

Las polimerizaciones por apertura de anillo señalan muy claramente que se debe distinguir entre la clasificación del mecanismo de polimerización y la estructura del polímero. Las dos clasificaciones no siempre se pueden usar indistintamente.

La situación es aún más complicada para un polímero como el obtenido a partir de ϵ -caprolactama. El mismo polímero exacto se puede obtener mediante la polimerización por etapas del monómero lineal ácido ϵ -amino-caproico.

En este punto, es importante enfatizar que los términos "condensación" y "polímero por etapas" o "polimerización por etapas" no son sinónimos, al igual que los términos "adición" y "polímero en cadena" o "polimerización en cadena", a pesar de que a menudo se utilizan indistintamente.



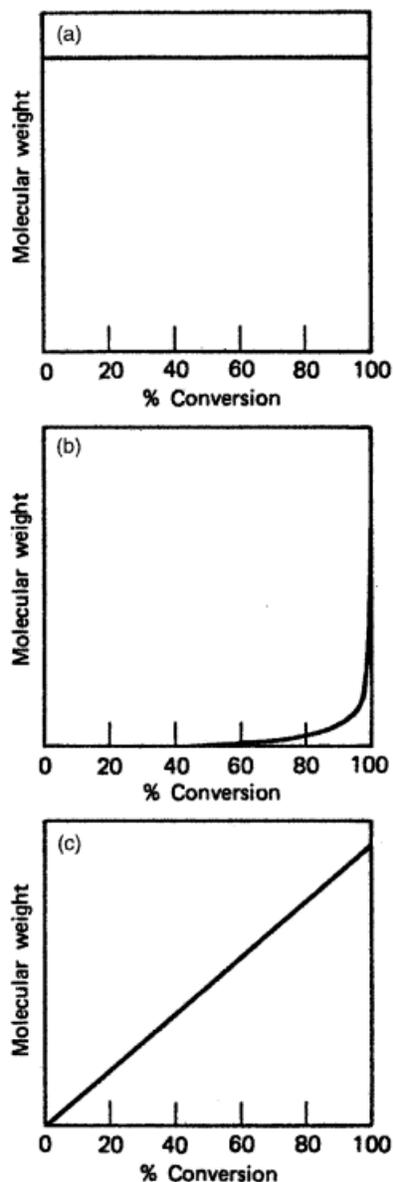


Figura 2.1 Variación de la masa molar con la conversión: **(a)** polimerización en cadena; **(b)** polimerización por etapas; **(c)** polimerización en cadena sin terminación y síntesis de proteínas. Adaptado con permiso de Ref. [28] Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

La clasificación de los polímeros basada únicamente en la estructura del polímero o sólo en el mecanismo de polimerización es a menudo una simplificación excesiva que conduce a ambigüedad y errores. Tanto la estructura como el mecanismo generalmente son necesarios para clasificar claramente un polímero [28].



Una diferencia importante por considerar al momento de realizar el modelado de la polimerización por etapas y la polimerización en cadena es que en la primera todas las especies son consideradas polímero, incluyendo a los monómeros que son considerados moléculas de polímero de tamaño 1, mientras que en la polimerización en cadena el monómero sin reaccionar es considerado una especie química distinta del polímero [31]. Esta y otras características se resumen en la **Tabla 2.3**.

Tabla 2.3. Diferencias entre la polimerización por etapas y la polimerización en cadena ^c.

<i>Characteristic</i>	<i>Stepwise Polymerization</i>	<i>Chainwise Polymerization</i>	
		<i>"Living"</i>	<i>Usual</i>
Number and kind of reactions	Only one necessary reaction, that between two functional groups, usually dissimilar	Only two reactions: Initiation Propagation	At least three reactions: Initiation Propagation Termination May also have transfer and inhibition
Reacting species	Two dissimilar functional groups; species of any size may react with one another	Active species (anion or cation) with a monomer; active species of any size may react with monomer only in propagation step	Active species (e.g., free radical) with a monomer; active species of any size may react with monomer only in propagation step
Convention as to what is considered polymer	All species considered to be polymer	Unreacted monomer is considered to be distinct from polymer	Unreacted monomer is considered to be distinct from polymer

^c Adaptado con permiso de Ref. [31] Copyright © 1996 American Chemical Society. Todos los derechos reservados.





2.2 Los superácidos: Ácido trifluorometanosulfónico (TFSA)

Un superácido es un ácido con una acidez mayor que el ácido sulfúrico cuando este se encuentra al 100% en la escala de Hammett. Los superácidos más fuertes se preparan combinando dos componentes: un ácido de Lewis fuerte y un ácido de Bronsted fuerte [32]. El término superácido fue inicialmente propuesto por James Bryant Conant en 1927 para describir ácidos más fuertes que los minerales [33]. El superácido más fuerte, el ácido fluoroantimónico, es una combinación de fluoruro de hidrógeno y SbF_5 . En este sistema, el HF se disocia, uniéndose el fluoruro al SbF_5 , formándose SbF_6^- , el cual es simultáneamente un nucleófilo muy débil y una base muy débil. El protón queda literalmente “desnudo”, lo que le da al sistema una acidez extrema. El ácido fluoroantimónico es 1016 veces más fuerte que el ácido sulfúrico puro. Algunos superácidos disponibles comercialmente son el ácido trifluorometanosulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), el ácido trifluoroacético (CF_3COOH) y el ácido fluorosulfúrico (FSO_3H), siendo estos más de mil veces más ácidos que el ácido sulfúrico [33].

El ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), comúnmente denominado como ácido triflico, es el primer miembro de la familia de los ácidos perfluoroalcanosulfónicos. El TFSA es un líquido incoloro, soluble en disolventes polares y altamente higroscópico que emana vapores en aire húmedo, formando triflato hidronio, que a temperatura ambiente es sólido. El carácter ácido en sólidos se mide a través de la función de acidez de Hammett, la cual es una medida de la acidez que se usa para soluciones muy concentradas de ácidos fuertes, incluyendo superácidos. La acidez neta del TFSA en escala de acidez de Hammett, es $H_0 = -14.1$ y es atribuida a la acción de la cadena del perfluorocarbono sobre el grupo ácido sulfónico [34].

En la **Figura 2.2b** se muestra una representación de la estructura molecular del TFSA, donde se puede identificar un grupo hidrofóbico, debido a la presencia del grupo funcional $-\text{CF}_3$; mientras que la segunda región que posee el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ es hidrofílica; además, se observa el protón ácido de la molécula (H^+) [35].



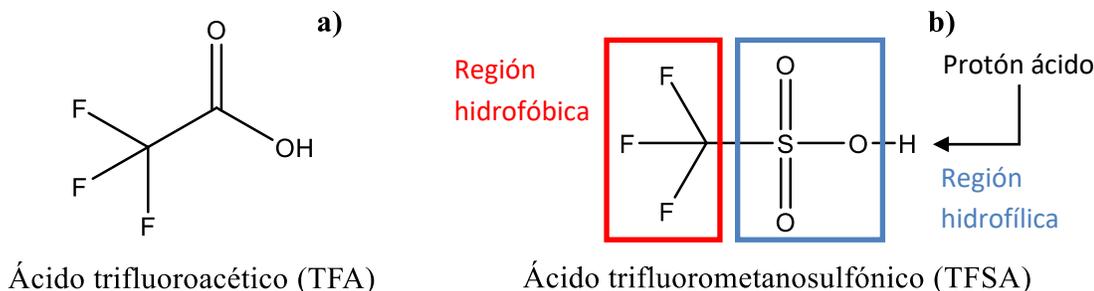


Figura 2.2 Estructura de la molécula de: **a)** ácido trifluoroacético (TFSA) y **b)** ácido trifluorometanosulfónico (TFSA).

2.3 Función de acidez de Hammett

La función de acidez de Hammett (H_0) es una medida de acidez que se utiliza para soluciones muy concentradas de ácidos fuertes, incluidos los superácidos.

Fue propuesta por el fisicoquímico orgánico Louis Plack Hammett y es la función de acidez más conocida que se utiliza para extender la medida de acidez Brønsted-Lowry más allá de las soluciones acuosas diluidas para las cuales la escala de pH es útil. En soluciones altamente concentradas, las aproximaciones simples como la ecuación de Henderson-Hasselbalch ya no son válidas debido a las variaciones de los coeficientes de actividad. La función de acidez de Hammett se utiliza en campos como la química orgánica para el estudio de las reacciones catalizadas por ácidos, porque algunas de estas reacciones utilizan ácidos en concentraciones muy altas, o incluso puros.

Se define en términos del equilibrio:



y la constante de equilibrio para la disociación de BH^+ es:

$$K_{BH^+} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \quad (2.2)$$



Las ventajas de la polihidroalquilación catalizada por superácidos son las siguientes: reacciones a temperatura y presión ambiente, disponibilidad comercial y gran variedad estructural de los monómeros, altos rendimientos, alta regioselectividad, periodos aceptables de tiempo de reacción, gran versatilidad de arquitectura de polímeros, accesibilidad a reacciones de modificación química de polímeros, fácil purificación de polímeros, así como buenas propiedades térmicas, químicas y físicas de los polímeros obtenidos [12].

2.5 Polimerización por pasos $A_2 + B_2$ convencional

En la polimerización por pasos para el caso $A_2 + B_2$ se tienen dos monómeros bifuncionales con grupos funcionales distintos, los cuales reaccionan entre sí. Tanto la poliamida más común (Nylon 6/6), como el poliéster más común (PET) caen dentro de este esquema de reacción [31].

Tabla 2.4. Descripción de los tipos de moléculas presentes en la polimerización $A_2 + B_2$

Tipo de molécula	Grupos terminales	Fórmula desarrollada	Polímero	Restricción
"A"	A~A	$(AA-BB)_{i-1} - AA$	$P_{i,i-1}$	$i \geq 1$
"B"	B~B	$BB - (AA-BB)_i$	$P_{i,i+1}$	$i \geq 0$
"M"	A~B	$(AA-BB)_{i-1} - AA - BB$	$P_{i,i}$	$i \geq 1$

En la polimerización $A_2 + B_2$, no es suficiente con especificar el tamaño de cadena, n , porque el número de grupos A_2 (i) y B_2 (j) puede diferir, obteniéndose diferentes grupos terminales. Por lo tanto, en el caso $A_2 + B_2$ hay tres tipos distintos de moléculas: "A", "B" y "M" (Véase la **Tabla 2.4**).

Las moléculas de tipo A y B, tienen en sus extremos a los grupos funcionales A y B, respectivamente, mientras que las moléculas tipo M tienen en un extremo un grupo funcional A y en el otro extremo un grupo funcional B.





Para las moléculas tipo A y B, se considera que los monómeros son polímeros de tamaño uno. De esta manera, se representa a los diferentes tipos de polímeros como $P_{i,j}$, donde el subíndice “i” representa la cantidad de veces que se repite el grupo A_2 , mientras que el “j” representa las repeticiones del grupo B_2 en la cadena de polímero.

Una de las complicaciones de la polimerización $A_2 + B_2$ es la posibilidad de un desbalance estequiométrico, lo que, en la teoría clásica, resultaría en una limitación en la masa molar alcanzable. Por lo anterior, resulta importante determinar el resultado de tener un reactivo limitante, que por convención será el monómero A_2 .

El cociente de desbalance estequiométrico se define como:

$$r = \frac{[A_2]_0}{[B_2]_0} \leq 1 \quad (2.4)$$

El sistema consistirá en todas las especies consideradas “polímero”, incluyendo a los monómeros A_2 ($P_{1,0}$) y B_2 ($P_{0,1}$).

Las cadenas de tipo “A” pueden ser formadas sólo por reacción de una cadena de tipo “M” con una de tipo “A” y puede desaparecer sólo por reacción con cadenas de tipo “B” o tipo “M”. Restricciones similares existen para las cadenas de los otros tipos, como se muestra en el siguiente esquema:

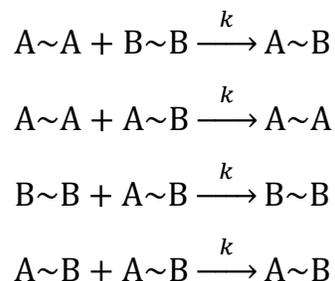


Figura 2.5 Esquema de reacción para la polimerización por pasos $A_2 + B_2$ convencional





Por lo tanto, se pueden escribir las ecuaciones de balance que se indican en las siguientes subsecciones [31].

2.5.1 Ecuaciones de balance de materia

Moléculas tipo “A”

$$\frac{dP_{i,i-1}}{dt} = 2k \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s-1} P_{i-s,i-s} - 2kP_{i,i-1} \left\{ 2 \sum_{s=0}^{\infty} P_{s,s+1} + \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} \quad (2.5)$$

Moléculas tipo “B”

$$\frac{dP_{i-1,i}}{dt} = 2k \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s} - 2kP_{i-1,i} \left\{ 2 \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s-1} + \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} \quad (2.6)$$

Moléculas tipo “M”

$$\frac{dP_{i,i}}{dt} = 4k \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s-1} + 2k \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s} P_{i-s,i-s} - 2kP_{i,i} \left\{ \sum_{s=0}^{\infty} P_{s,s+1} + \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s-1} + \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} \quad (2.7)$$

Para simplificar la notación se plantea el siguiente cambio de variables:

$$A_i = P_{i,i-1} \quad (2.8)$$

$$B_i = P_{i-1,i} \quad (2.9)$$

$$C_i = P_{i,i} \quad (2.10)$$

Con el objetivo de reducir el tiempo de cálculo del sistema de ecuaciones diferenciales se plantean los momentos para cada una de las especies involucradas en el sistema de reacción (Véase la **Tabla 2.5**).





Tabla 2.5. Definición de momentos de las diferentes distribuciones de polímeros

Especie	Definición de momento
Polímero tipo A	$\alpha_m = \sum_{i=1}^{\infty} i^m A_i$
Polímero tipo B	$\beta_m = \sum_{i=1}^{\infty} i^m B_i$
Polímero tipo M	$\mu_m = \sum_{i=1}^{\infty} i^m C_i$

Aplicando el método de momentos al sistema de ecuaciones diferenciales de la sección 2.5.1, se obtienen las ecuaciones de momentos de la sección 2.5.2.

2.5.2 Ecuaciones de momentos

Moléculas tipo "A"

$$\frac{d\alpha_m}{dt} = 2k \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \alpha_s \mu_{m-s} - 2k\alpha_m \{2\beta_0 + \mu_0\} \quad (2.11)$$

Moléculas tipo "B"

$$\frac{d\beta_m}{dt} = 2k \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \beta_s \mu_{m-s} - 2k\beta_m \{2\alpha_0 + \mu_0\} \quad (2.12)$$

Moléculas tipo "M"

$$\frac{d\mu_m}{dt} = 4k \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \beta_s \alpha_{m-s} + 2k \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \mu_s \mu_{m-s} - 2k\mu_m \{\alpha_0 + \beta_0 + \mu_0\} \quad (2.13)$$

Donde "m" es el momento, ya sea 0, 1 ó 2





2.5.3 Características del proceso clásico de polimerización $A_2 + B_2$

- Los monómeros son polímero de tamaño 1.
- El sistema puede no ser estequiométrico.
- Las diferentes reacciones son irreversibles.
- La reactividad de los grupos funcionales en cada monómero es igual.
- Producir polímeros de alta masa molar requiere una cantidad equimolar de monómeros.
- No se presentan reacciones de ciclación [31].

2.6 Polihidroalquilación $A_2 + B_2$ sin ciclación catalizada con superácidos

Debido a que se tenía evidencia experimental de que un exceso estequiométrico de isatina causa altas masas molares, se propuso una modificación a la teoría clásica de polimerización $A_2 + B_2$ para explicar el efecto no estequiométrico.

Dicha modificación fue la siguiente: Cada una de las cuatro diferentes reacciones posibles entre los diferentes tipos de moléculas (A, B ó M) se lleva a cabo a diferente rapidez, lo cual se modeló mediante cuatro constantes de rapidez de reacción diferentes (Véase la **Tabla 2.6**).

En la **Figura 2.6**, se muestra el esquema general para la reacción de una molécula tipo A (bifenilo ó terfenilo) con una molécula tipo B (Isatina) para formar una molécula de tipo M.



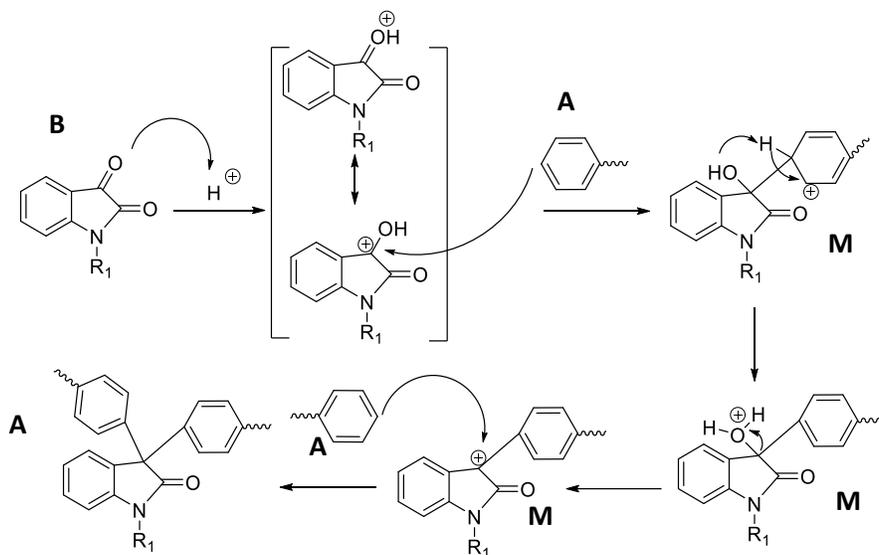


Figura 2.6. Esquema de reacción de $A + B \rightarrow M$, $A + M \rightarrow A$

Tabla 2.6. Definición de constantes de rapidez para la polimerización activada por superácidos

Constante	Definición de la constante
k_{ab}	Constante de rapidez de reacción de una molécula de tipo A con una de tipo B
k_{am}	Constante de rapidez de reacción de una molécula de tipo A con una de tipo M
k_{bm}	Constante de rapidez de reacción de una molécula de tipo B con una de tipo M
k_{mm}	Constante de rapidez de reacción de una molécula de tipo M con otra de tipo M

Aplicando las consideraciones anteriores el nuevo esquema de reacción sería el siguiente:

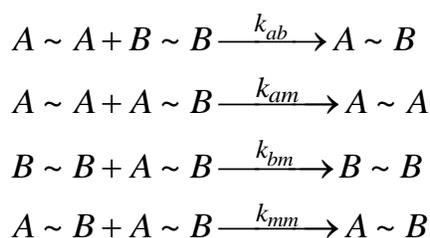


Figura 2.7 Esquema de reacción para la polihidroalquilación $A_2 + B_2$ catalizada con superácidos.



Por lo cual ahora el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver sería el indicado en la sección 2.6.1.

2.6.1 Ecuaciones de balance de materia

Moléculas tipo "A"

$$\frac{dP_{i,i-1}}{dt} = 2k_{am} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s-1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i,i-1} \left\{ 2k_{ab} \sum_{s=0}^{\infty} P_{s,s+1} + k_{am} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} \quad (2.14)$$

Moléculas tipo "B"

$$\frac{dP_{i-1,i}}{dt} = 2k_{bm} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i-1,i} \left\{ 2k_{ab} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s-1} + k_{bm} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} \quad (2.15)$$

Moléculas tipo "M"

$$\begin{aligned} \frac{dP_{i,i}}{dt} = & 4k_{ab} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s-1} + 2k_{mm} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s} P_{i-s,i-s} \\ & - 2P_{i,i} \left\{ k_{bm} \sum_{s=0}^{\infty} P_{s,s+1} + k_{am} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s-1} + k_{mm} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Aplicando el método de momentos al sistema de ecuaciones diferenciales de 2.6.1, se obtienen las ecuaciones de momentos indicadas en la sección 2.6.2.



**2.6.2 Ecuaciones de momentos****Moléculas tipo “A”**

$$\frac{d\alpha_m}{dt} = 2k_{am} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \alpha_s \mu_{m-s} - 2\alpha_m \{2k_{ab}\beta_0 + k_{am}\mu_0\} \quad (2.17)$$

Moléculas tipo “B”

$$\frac{d\beta_m}{dt} = 2k_{bm} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \beta_s \mu_{m-s} - 2\beta_m \{2k_{ab}\alpha_0 + k_{bm}\mu_0\} \quad (2.18)$$

Moléculas tipo “M”

$$\frac{d\mu_m}{dt} = 4k_{ab} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \beta_s \alpha_{m-s} + 2k_{mm} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \mu_s \mu_{m-s} - 2\mu_m \{k_{am}\alpha_0 + k_{bm}\beta_0 + k_{mm}\mu_0\} \quad (2.19)$$

Donde “m” es el momento, ya sea 0, 1 ó 2.

Los cálculos de \bar{M}_n y \bar{M}_w fueron realizados de acuerdo con las Ecuaciones (2.20) y (2.21).

$$\bar{M}_n = \left[\frac{\alpha_1 + \beta_1 + \mu_1}{\alpha_0 + \beta_0 + \mu_0} \right] \cdot PM_0 \quad (2.20)$$

$$\bar{M}_w = \left[\frac{\alpha_2 + \beta_2 + \mu_2}{\alpha_1 + \beta_1 + \mu_1} \right] \cdot PM_0 \quad (2.21)$$

La dispersidad de masa molar (\mathfrak{D}), también conocida como índice de polidispersidad (PDI), fue calculada usando la Ecuación (2.22).

$$\mathfrak{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (2.22)$$





Las ecuaciones del modelo fueron resueltas usando un código desarrollado en un software matemático comercial, utilizando la biblioteca numérica LSODE para ecuaciones diferenciales rígidas [39].

Los datos cinéticos experimentales fueron proporcionados por el grupo de investigación del Dr. Mikhail Zolotukhin, del IIM-UNAM. Los parámetros cinéticos ajustados y las condiciones iniciales usadas se reportan en el artículo publicado por el grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima [12]. La obtención de masas molares ultraaltas en las polihidroalquilaciones catalizadas por superácidos hace que los efectos controlados por difusión (DC) sean significativos en conversiones medias a altas.

En nuestro modelo, incorporamos la teoría del volumen libre [40-43], representada por la **Ecuación (2.23)**, para considerar los efectos de DC. En esta ecuación, la constante cinética efectiva, k , se relaciona con la constante cinética intrínseca, k_0 , el volumen libre fraccional, V_{f0} , en condiciones iniciales, el volumen libre fraccional, V_f , en el tiempo, t , y el parámetro de volumen libre, β . Para determinar el volumen libre fraccional, utilizamos la **Ecuación (2.24)**, la cual involucra la temperatura de reacción, T , la temperatura de transición vítrea, T_{gi} , del componente i , el volumen, V_i , del componente i , y el volumen total, V_t . Debido a la falta de información suficiente sobre los parámetros de volumen libre de nuestros monómeros, modificamos la **Ecuación (2.23)** y la transformamos en la **Ecuación (2.25)**. En esta nueva ecuación, introducimos los parámetros de volumen libre a_i y b_i para el componente i , los cuales se definen mediante las **Ecuaciones (2.26)** y **(2.27)**, respectivamente.

$$k = k_0 \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (2.23)$$

$$V_f = \sum_{i=1}^N \left[0.025 + \alpha_i (T - T_{gi}) \right] \frac{V_i}{V_t} \quad (2.24)$$





$$k_i = k_i^0 \exp \left[a_i - b_i \frac{t}{3600} \right] \quad (2.25)$$

$$a_i = \frac{\beta_i}{v_{f0}} \quad (2.26)$$

$$\frac{\beta_i}{v_f} = b_i \frac{t}{3600} \quad (2.27)$$

De esta manera se realiza el ajuste de cada constante de rapidez, usando un par de parámetros, a y b , para cada caso estequiométrico y los parámetros estimados para el modelado de efectos de difusión.

En la **Figura 2.8** se muestra el perfil promedio en masa de masa molar (M_w) y dispersidad de masa molar (\mathcal{D}) contra tiempo, para la polihidroalquilación $A_2 + B_2$ sin ciclación de isatina modificada con bifenilo, catalizada con superácidos, a diferentes condiciones estequiométricas (r).

Como puede observarse, se ha desarrollado un modelo novedoso que representa el primer esquema reportado en la literatura para sistemas de este tipo [12]. Se ha comprobado la posibilidad de obtener masas molares ultraaltas mediante el mecanismo de reacción de polihidroalquilación a través de una modificación de la teoría clásica de la polimerización por pasos $A_2 + B_2$. En general, se ha logrado una concordancia satisfactoria entre el perfil calculado de M_w en función del tiempo y los valores experimentales correspondientes. Sin embargo, se ha observado una menor precisión al comparar el perfil de \mathcal{D} en función del tiempo.

En el marco de este proyecto de doctorado, se ha identificado que las discrepancias observadas al comparar el perfil de \mathcal{D} en función del tiempo pueden ser atribuibles a la omisión de las reacciones de ciclación en la polimerización $A_2 + B_2$.



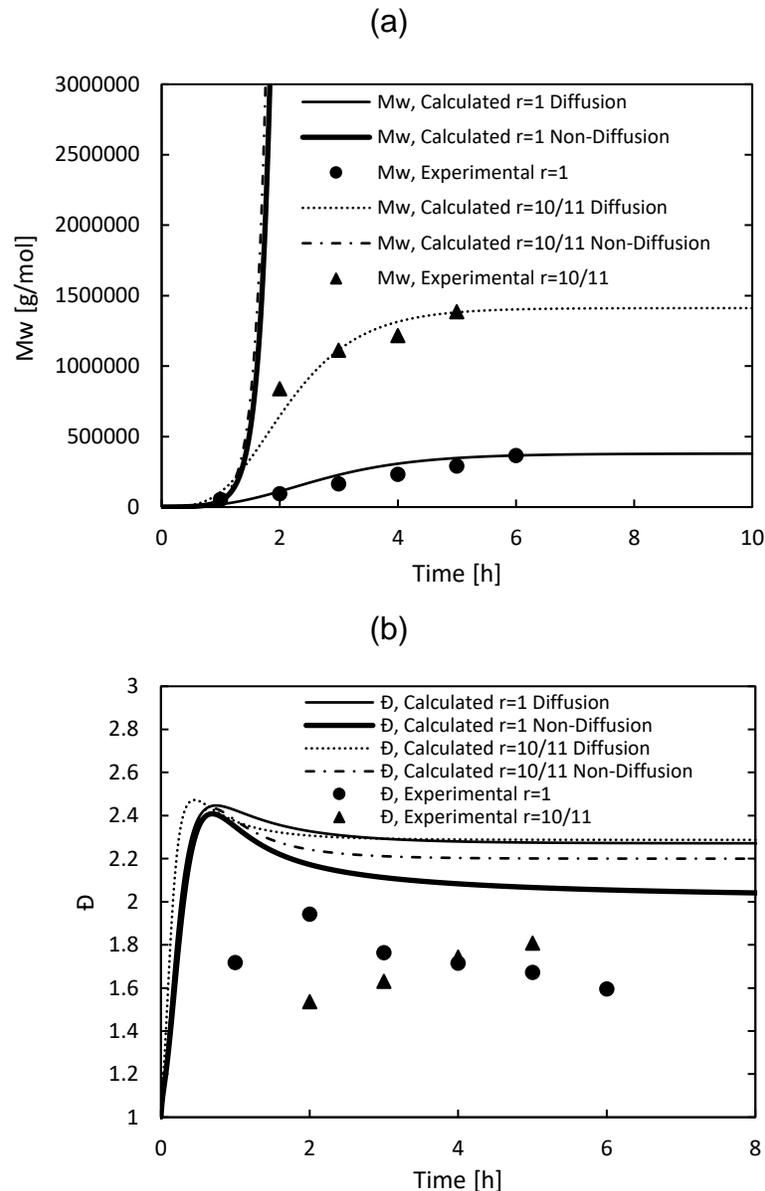


Figura 2.8. Comparación de predicciones del modelo y datos experimentales de: a) M_w versus tiempo, b) \bar{D} versus tiempo, para la polihidroalquilación catalizada por superácidos de isatina modificada y bifenilo a $r=1$ y $r=10/11$. Perfiles calculados con y sin efectos controlados por difusión (DC). Adaptado con permiso de Ref. [12] Copyright © 2017 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Para superar esta limitación y mejorar la comprensión del proceso de polimerización, se propone un enfoque focalizado en el desarrollo de un modelo matemático que incorpore la competencia entre la formación de ciclos y el crecimiento lineal de las cadenas.



Este modelo permitirá un análisis más preciso y detallado de la cinética y la evolución de la longitud de cadena en el proceso de polimerización, sentando así las bases para futuras investigaciones y el diseño de polímeros con propiedades controladas y optimizadas.

2.7 Polimerización por pasos $A_2 + B_2$ con ciclación

Se presenta un modelo matemático que describe la cinética y el desarrollo de la longitud de cadena en la polimerización por crecimiento en etapas $A_2 + B_2$, donde se produce una competencia entre la ciclación y el crecimiento lineal de las cadenas. Este modelo requiere dos constantes cinéticas de rapidez: una para las reacciones que generan moléculas de polímero lineal (k) y otra para la ciclación dependiente de la longitud de la cadena (k_c). El modelo ofrece una descripción detallada del comportamiento cualitativo del sistema, considerando la influencia de la concentración inicial de monómero y la relación entre los grupos funcionales limitantes y en exceso en el grado de ciclación. Para validar el modelo, se analizaron dos sistemas de polimerización: uno convencional $A_2 + B_2$ utilizando diisocianato de hexametileno (HDI) y polietilenglicol (PEG200), y otro que emplea la polihidroalquilación catalizada por superácidos de isatina modificada y bifenilo. En el segundo caso, se necesitaron cuatro constantes cinéticas de rapidez diferentes para las cuatro reacciones que generan moléculas de polímero lineal.

Se utiliza un cociente de desbalance estequiométrico, definido por la Ecuación (2.4), en las polimerizaciones por crecimiento en etapas $A_2 + B_2$ no estequiométricas [31]. En la Ecuación (2.4), A representa el reactivo limitante, por lo tanto, B está en exceso.

Según se muestra en la **Tabla 2.7**, los polímeros del tipo "A" y "B" contienen grupos funcionales A y B, respectivamente, en ambos extremos de la cadena. Por su parte, los polímeros del tipo "M" tienen un grupo funcional A en un extremo y un grupo funcional B en el otro extremo de la molécula. Las moléculas de polímero cíclicas se identifican como tipo "R".





En la **Tabla 2.7**, $P_{i,j}$ representa una molécula de polímero que consta de i unidades monoméricas A_2 y j unidades monoméricas B_2 .

Tabla 2.7. Tipos de moléculas presentes en la polimerización $A_2 + B_2$ con ciclación.

Tipo de molécula	Grupos terminales	Fórmula desarrollada	Polímero	Restricción
"A"	A~A	$(AA-BB)_{i-1} - AA$	$P_{i,i-1}$	$i \geq 1$
"B"	B~B	$BB - (AA-BB)_i$	$P_{i,i+1}$	$i \geq 0$
"M"	A~B	$(AA-BB)_{i-1} - AA - BB$	$P_{i,i}$	$i \geq 1$
"R"	$\overline{A \sim B}$	$\overline{(AA-BB)_{i-1} - AA - BB \leftarrow}$	$R_{i,i}$	$i \geq 1$

En una polimerización por crecimiento en etapas $A_2 + B_2$ con ciclación controlada cinéticamente, ocurren cinco reacciones diferentes. Estas cinco reacciones, que involucran los cuatro tipos de moléculas de polímero mencionados previamente, se resumen en la **Tabla 2.8**.

Tabla 2.8. Esquema de polimerización por pasos $A_2 + B_2$ cinéticamente controlada con ciclación.

Moléculas de polímero reaccionantes	Reacción
Tipo "A" reacciona con tipo "B"	$A \sim A + B \sim B \xrightarrow{k_{ab}} A \sim B$
Tipo "A" reacciona con tipo "M"	$A \sim A + A \sim B \xrightarrow{k_{am}} A \sim A$
Tipo "B" reacciona con tipo "M"	$B \sim B + A \sim B \xrightarrow{k_{bm}} B \sim B$
Tipo "M" reacciona con tipo "M"	$A \sim B + A \sim B \xrightarrow{k_{mm}} A \sim B$
Ciclación de una molécula de tipo "M"	$A \sim B \xrightarrow{k_c} \overline{A \sim B}$





La ciclización se ha descrito de manera detallada en sistemas en equilibrio, asumiendo que es independiente de la longitud de la cadena polimérica [44, 45]. Sin embargo, en las polimerizaciones por pasos $A_2 + B_2$ dependientes de la longitud de cadena y controladas cinéticamente, no se cumple esta suposición de una distribución más probable para las cadenas poliméricas lineales. Gordon y Temple llevaron a cabo un estudio sobre polimerizaciones por pasos controladas cinéticamente con ciclización mediante la integración numérica de las ecuaciones cinéticas y una estrategia de truncamiento para reducir la complejidad numérica del sistema [46]. Su investigación se centró en la estimación de tres parámetros: la constante cinética de ciclización (k_c), las longitudes de enlace efectivas (b) y reales (l), utilizando datos experimentales de la fracción numérica de especies cíclicas ($N(R)$), en relación con la fracción de grupos funcionales reaccionados (β) [47]. Por otro lado, Yuan et al. desarrollaron un método más preciso que redujo el error de truncamiento [48].

No obstante, debido a las limitaciones de capacidad de cómputo de las computadoras utilizadas en ese tiempo, se tuvieron que realizar suposiciones simplificadoras que disminuyeron la confiabilidad de los cálculos, como la suposición de que todas las moléculas de polímero de tipo "M" producían tempranamente moléculas de polímero cíclicas durante la polimerización.

Su objetivo era demostrar que la distribución del tamaño de los anillos se determina mediante $iR \propto i^{-3/2}$ para una amplia gama de parámetros, o mediante $R \propto i^{-5/2}$, para una situación de equilibrio [44].





2.7.1 Modelado

Según Gordon y Temple [46], se estableció que la formación de anillos es una reacción unimolecular que depende de la concentración de moléculas poliméricas de tipo "M", siendo ponderada por un factor que está asociado a una distribución Gaussiana y tiene en cuenta el número de enlaces en el anillo de la molécula más pequeña de polímero que se puede formar (ν). Este factor considera la probabilidad disminuida de producir moléculas poliméricas con anillos de mayor tamaño; es decir, que la probabilidad de que una molécula lineal forme un ciclo disminuye conforme aumenta el tamaño de la molécula lineal.

A partir del esquema de polimerización descrito en la **Tabla 2.8**, se obtienen las **Ecuaciones (2.28) a (2.31)**. Si todas las reacciones se producen con la misma rapidez, es decir, si $k_{bm} = k_{am} = k_{mm} = k_{ab}$, estas ecuaciones serían equivalentes a las obtenidas previamente por Gordon y Temple [46] y también reportadas en Dotson et al. [31] para una polimerización por pasos $A_2 + B_2$ con ciclación. Para simplificar la notación, se utilizan variables de índice único para representar las moléculas poliméricas A, B, M y R. Se introducen las variables A_i , B_i , C_i y R_i , definidas por las **Ecuaciones (2.32) a (2.35)**. Se calculan las longitudes promedio en número (r_N) y en masa (r_W) a partir de los momentos de las distribuciones de polímero, utilizando las **Ecuaciones (2.36) y (2.37)**, respectivamente. Los momentos de las poblaciones de polímero se calculan directamente a partir de sus definiciones, que se encuentran en la **Tabla 2.9**, ya que se dispone de las distribuciones completas de las longitudes de cadena. Finalmente, la dispersidad de masa molar (\mathcal{D}) se calcula utilizando la **Ecuación (2.38)**.

2.7.2 Ecuaciones de balance de materia

Moléculas tipo "A"

$$\frac{dP_{i,i-1}}{dt} = 2k_{am} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s-1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i,i-1} \left\{ 2k_{ab} \sum_{s=0}^N P_{s,s+1} + k_{am} \sum_{s=1}^N P_{s,s} \right\} \quad (2.28)$$



**Moléculas tipo "B"**

$$\frac{dP_{i-1,i}}{dt} = 2k_{bm} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i-1,i} \left\{ 2k_{ab} \sum_{s=1}^N P_{s,s-1} + k_{bm} \sum_{s=1}^N P_{s,s} \right\} \quad (2.29)$$

Moléculas tipo "M"

$$\begin{aligned} \frac{dP_{i,i}}{dt} = & 4k_{ab} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s-1} + 2k_{mm} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s} P_{i-s,i-s} \\ & - 2P_{i,i} \left\{ k_{bm} \sum_{s=0}^N P_{s,s+1} + k_{am} \sum_{s=1}^N P_{s,s-1} + k_{mm} \sum_{s=1}^N P_{s,s} \right\} - k_c \frac{P_{i,i}^3}{(iv)^2} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Moléculas tipo "R"

$$\frac{dR_{i,i}}{dt} = k_c \frac{P_{i,i}^3}{(iv)^2} \quad (2.31)$$

Cambio de variable para moléculas de tipo "A"

$$A_i = P_{i,i-1} \quad (2.32)$$

Cambio de variable para moléculas de tipo "B"

$$B_i = P_{i-1,i} \quad (2.33)$$

Cambio de variable para moléculas de tipo "M"

$$C_i = P_{i,i} \quad (2.34)$$

Cambio de variable para moléculas de tipo "R"

$$R_i = R_{i,i} \quad (2.35)$$





$$r_N = \frac{\alpha_1 + \beta_1 + \mu_1 + \gamma_1}{\alpha_0 + \beta_0 + \mu_0 + \gamma_0} \quad (2.36)$$

$$r_W = \frac{\alpha_2 + \beta_2 + \mu_2 + \gamma_2}{\alpha_1 + \beta_1 + \mu_1 + \gamma_1} \quad (2.37)$$

$$\mathbb{D} = \frac{r_W}{r_N} \quad (2.38)$$

Tabla 2.9. Definición de ecuaciones de momentos para las distribuciones de polímero en la polimerización por pasos $A_2 + B_2$ con ciclación ^c.

Especies	Definición de momento
Polímero tipo A	$\alpha_m = \sum_{i=1}^N (2i-1)^m A_i$
Polímero tipo B	$\beta_m = \sum_{i=1}^N (2i-1)^m B_i$
Polímero tipo M	$\mu_m = \sum_{i=1}^N (2i)^m C_i$
Polímero tipo R	$\gamma_m = \sum_{i=1}^N (2i)^m R_i$

^c Nota sobre los subíndices: $m = 0, 1, 2, \dots$ Adaptado con permiso de Ref. [13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Otras variables utilizadas para describir la polimerización de HDI y PEG200 son la fracción de grupos funcionales consumidos por reacciones intermoleculares (α), la fracción de grupos funcionales consumidos por reacciones intramoleculares (σ), la fracción total de grupos funcionales consumidos (β), que está relacionada con α y σ a través de la **Ecuación (2.39)**, y la fracción de moléculas poliméricas cíclicas ($N(R)$), definida por la **Ecuación (2.40)**. La relación entre α y σ con la concentración de moléculas poliméricas se expresa mediante las **Ecuaciones**





(2.41) y (2.42). Es importante señalar que α y α_m son variables diferentes; como se mencionó anteriormente, la primera representa la fracción de grupos funcionales consumidos por reacciones intermoleculares, mientras que la segunda es el momento de orden m para la población de polímero de tipo A, de forma análoga ocurre con β y β_m que corresponden a la fracción total de grupos funcionales consumidos y el momento de orden m para la población de polímero de tipo B, respectivamente.

$$\beta = \alpha + \sigma, \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad (2.39)$$

$$N(R) = N(R)(\alpha) = \frac{\sigma}{1-\alpha} = \frac{\gamma_0}{\alpha_0 + \beta_0 + \mu_0 + \gamma_0} \quad (2.40)$$

$$\alpha = \frac{[A_2]_0 - \alpha_0 + [B_2]_0 - \beta_0 + [M]_0 - \mu_0 - \gamma_0}{[A_2]_0 + [B_2]_0 + [M]_0} \quad (2.41)$$

$$\sigma = \frac{\gamma_0}{[A_2]_0 + [B_2]_0 + [M]_0} \quad (2.42)$$

Es importante destacar que Stepto y Waywell [47], al igual que Gordon y Temple [46], utilizaron la **Ecuación (2.43)** para calcular $N(R)$, lo que conduce a la **Ecuación (2.44)** e implica que todas las moléculas poliméricas de tipo M se ciclan instantáneamente. Este resultado es válido para sistemas en equilibrio o para sistemas controlados cinéticamente a altas conversiones, como en el caso de las polimerizaciones por etapas catalizadas por superácidos [12, 13].

$$N(R) = 1 - \frac{\left(1 + \frac{1}{r} - 2p\right)M_n}{M_a + \frac{M_b}{r}} \quad (2.43)$$

$$\alpha = \frac{[A_2]_0 - \alpha_0 + [B_2]_0 - \beta_0 + [M]_0 - \mu_0}{[A_2]_0 + [B_2]_0 + [M]_0} \quad (2.44)$$





2.7.3 Parámetros cinéticos

Como se indica en el resumen de este estudio, nos hemos enfocado en dos sistemas de polimerización: (i) la polimerización por pasos $A_2 + B_2$ con ciclación de diisocianato de hexametileno (HDI) y polietilenglicol (PEG200), y (ii) la polimerización catalizada por superácidos de isatina modificada y bifenilo, también considerando la ciclación. Para modelar el primer sistema, hemos utilizado las mismas constantes cinéticas empleadas por Gordon y Temple [46], las cuales se resumen en la **Tabla 2.10**.

Tabla 2.10. Parámetros cinéticos utilizados para la polimerización del PEG200 y HDI ^d.

Concentración total inicial de monómero [mol L ⁻¹]	$r = \frac{NCO}{OH}$	k_c [s ⁻¹]	k [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
5.54	1	100	10
0.881	1	110	10
0.474	1	130	10
0.219	1	170	10
0.222	0.6	170	10
0.233	1.56	170	10
0.24	3.03	220	10
0.0134	1	>170	10

^d Adaptado con permiso de Ref. [13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

En el caso de la polimerización catalizada por superácidos de isatina modificada y bifenilo, se supuso que las constantes cinéticas eran controladas por difusión, de acuerdo con las **Ecuaciones (2.45) a (2.47)** y se resumen en la **Tabla 2.11** [12].





$$k_i = k_i^0 \exp \left[a_i - b_i \frac{t}{3600} \right] \quad (2.45)$$

$$a_i = \frac{\beta_i}{v_f^0} \quad (2.46)$$

$$\frac{\beta_i}{v_f} = b_i \frac{t}{3600} \quad (2.47)$$

Tabla 2.11. Parámetros cinéticos utilizados para la polimerización de isatina modificada y bifenilo ^e.

Sistema de reacción	Parámetro, unidades	Valor	a_i	b_i, s^{-1}
(b) Isatina modificada + bifenilo	$k_{ab}, L mol^{-1} s^{-1}$	5.7×10^{-3}	0.15	0.8875
	$k_{am}, L mol^{-1} s^{-1}$	1×10^{-7}	0.15	0.8875
	$k_{bm}, L mol^{-1} s^{-1}$	1×10^{-7}	0.15	0.8875
	$k_{mm}, L mol^{-1} s^{-1}$	5×10^{-3}	0.25	0.8875

^e Adaptado con permiso de Ref. [13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

2.7.4 Resolución numérica

El modelo consta de 4N ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), Ecuaciones (2.28) a (2.31), donde N es un límite de truncamiento de longitud de cadena. Las ecuaciones se resolvieron utilizando la biblioteca numérica LSODE [39] en un software matemático comercial.





2.8 Herramientas numéricas

En el análisis de la cinética química de polimerizaciones, se pueden emplear métodos numéricos determinísticos o estocásticos [49-51]. Para cuantificar el consumo de reactivos, se utilizan balances de materia para cada especie presente en el reactor, basados en el esquema de polimerización o mecanismo de reacción. Hay varios métodos disponibles para el análisis y modelado de polimerizaciones, adaptados a diferentes tipos de reacciones y sistemas poliméricos. Algunos ejemplos incluyen el método de integración secuencial directa [31], el método de momentos [52], el método de momentos fraccionados [53-55] y el método de Monte Carlo [56-59].

En la actualidad, existen paquetes matemáticos especializados que permiten el análisis y la optimización de procesos poliméricos. En particular, el software Predici® ofrece una interfaz amigable para modelar polimerizaciones complejas, que involucran entrecruzamiento y procesos por etapas [3], entre otros.

Para resolver ecuaciones diferenciales rígidas, se recomienda utilizar herramientas matemáticas como Matlab® o Mathematica®, así como lenguajes de programación como Python, C y Fortran 90. Estas técnicas proporcionan una alta precisión y versatilidad en el estudio de las polimerizaciones.





3 Objetivos

3.1 Objetivo General

Desarrollar e implementar modelos matemáticos que describan la cinética de polimerización y evolución de pesos moleculares para:

1. Polimerización por etapas catalizada por superácidos.
2. Síntesis enzimática por apertura de anillo de biopolilactonas.

3.2 Objetivos Particulares

- Generar esquemas de polimerización o mecanismos de reacción para la policondensación catalizada con superácidos y para la síntesis enzimática por apertura de anillo de biopolilactonas.
- Extender el estudio cinético del modelado de polimerización por crecimiento en etapas de monómeros de isatina con bifenilo o terfenilo catalizada con superácidos, realizado por nuestro equipo de trabajo, a sistemas de policondensación en los cuales la influencia de reacciones de ciclación no es despreciable.
- Realizar un estudio cinético de sistemas de reacción enzimática de biopolilactonas. En primera instancia se modelará el crecimiento en etapas y posteriormente un esquema donde ocurran reacciones de apertura de anillo.





4 Hipótesis o premisas de investigación

1. Las desviaciones que presentan algunos sistemas de reacción de polimerización catalizada con superácidos pueden ser explicadas por la influencia de reacciones de ciclación.
2. El proceso de polimerización por apertura de anillo (ROP) de biopolilactonas sigue un comportamiento similar a la polimerización en cadena sin terminación o viviente.





5 Estrategia metodológica

La metodología propuesta para modelar los sistemas de reacción y generar esquemas de polimerización se puede describir de la siguiente manera:

1. Estudio detallado de los sistemas: Se llevará a cabo un análisis exhaustivo de los sistemas de reacción para generar esquemas de polimerización. Esto implica investigar y comprender los mecanismos de reacción involucrados en la polimerización, incluyendo las etapas y los intermediarios químicos clave.
2. Generación de modelos cinéticos: Se desarrollarán modelos cinéticos para los mecanismos de reacción identificados en el paso anterior. Dichos sistemas de reacción se modelaron resolviendo numéricamente las ecuaciones resultantes, usando un paquete matemático. Para ello, se utilizarán dos métodos: el método de solución secuencial directa y el método de momentos. Estos métodos permitirán describir matemáticamente la cinética de la polimerización y establecer relaciones entre las concentraciones de los reactivos y productos en función del tiempo.
3. Ajuste de parámetros cinéticos: Se ajustarán los parámetros cinéticos del modelo utilizando un conjunto de datos experimentales. Específicamente, se utilizarán datos de evolución de promedio en masa de masa molar (M_w) en función del tiempo. Ajustar los parámetros posibilitará que el modelo se adecúe de forma precisa a los datos experimentales y logre capturar las propiedades macroscópicas distintivas del sistema de polimerización.
4. Exploración del poder predictivo de los modelos: Se evaluará el poder predictivo de los modelos desarrollados mediante la comparación de las predicciones del modelo con datos experimentales adicionales. Se analizarán las evoluciones del promedio en masa de masa molar (M_w), promedio en número de masa molar (M_n) y dispersidad de masa molar (\mathcal{D}) en función del tiempo.





Esta evaluación permitirá determinar la capacidad del modelo para predecir el comportamiento de la polimerización en diferentes condiciones y para diferentes sistemas de polimerización.

Es importante destacar que esta metodología requiere ajustes específicos según las características particulares de cada sistema de polimerización y los datos experimentales disponibles.





6 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del modelado matemático de:

- 1) Sistemas de polimerización en los que se presenta competencia entre la ciclación y el crecimiento lineal de cadena en polimerizaciones por pasos $A_2 + B_2$ controladas cinéticamente.
- 2) Modelado de la distribución de masa molar en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de L,L-lactida.

Para la resolución de estos sistemas poliméricos se utilizaron herramientas de modelado tales como el método de integración secuencial directa, método de momentos y métodos de momentos fraccionales. Asimismo, se realizaron algunas implementaciones mediante el uso del software Predici® y el método de Monte Carlo, los cuáles se muestran de forma detallada en los **Anexos**. Este capítulo se dividió en dos secciones; en la primera se muestra el modelado de polimerizaciones $A_2 + B_2$ por crecimiento en etapas con ciclación y en la segunda sección, los resultados del modelado de la distribución de masas molares en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de L,L-lactida.

6.1 Polimerización por pasos $A_2 + B_2$ con ciclización de HDI y PEG200

El primer sistema de reacción se centra en la competencia entre la formación lineal y cíclica de polímero en la polimerización de HDI y PEG200 para producir poliuretano lineal.



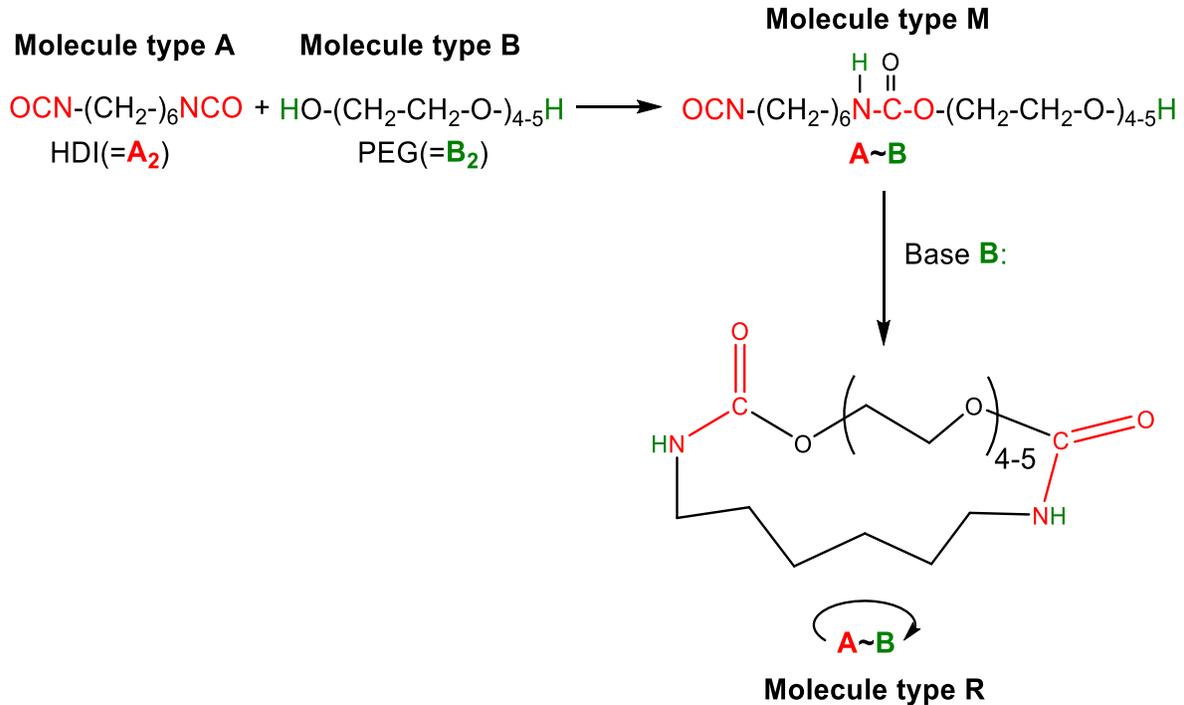


Figura 6.1. Polimerización por pasos de HDI y PEG200. Adaptado con permiso de Ref.[13]
Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Las condiciones iniciales de reacción para este sistema se resumen en la **Tabla 2.10**. Se supuso una única constante cinética para las reacciones que producen polímero lineal; es decir, $k_{ab}=k_{am}=k_{bm}=k_{mm}=k=10\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [46].

Inicialmente, solo están presentes los monómeros A₂ y B₂ en el sistema de reacción. Por lo tanto, no hay moléculas de polímero tipo M ni tipo R al comienzo de la polimerización. Esto significa que a $t=0$, $\alpha_0=\alpha_1=\alpha_2=[A_2]_0$; $\beta_0=\beta_1=\beta_2=[B_2]_0$; $\mu_0=\mu_1=\mu_2=0$; $\gamma_0=\gamma_1=\gamma_2=0$. Para el sistema estudiado, se determinó que el tamaño mínimo del anillo fue $v=24.77$ enlaces, esto debido a que se asume que el PEG consiste en una mezcla de tetrámero y pentámero (promedio 4.59) [46], posteriormente Stepto y Waywell prefirieron el valor 25.2 utilizado en sus cálculos [47], pero esto conduciría a diferencias insignificantes. El modelo fue utilizado para generar perfiles de $N(R)$ contra β , así como de r_N , r_W y \bar{D} contra β o tiempo.

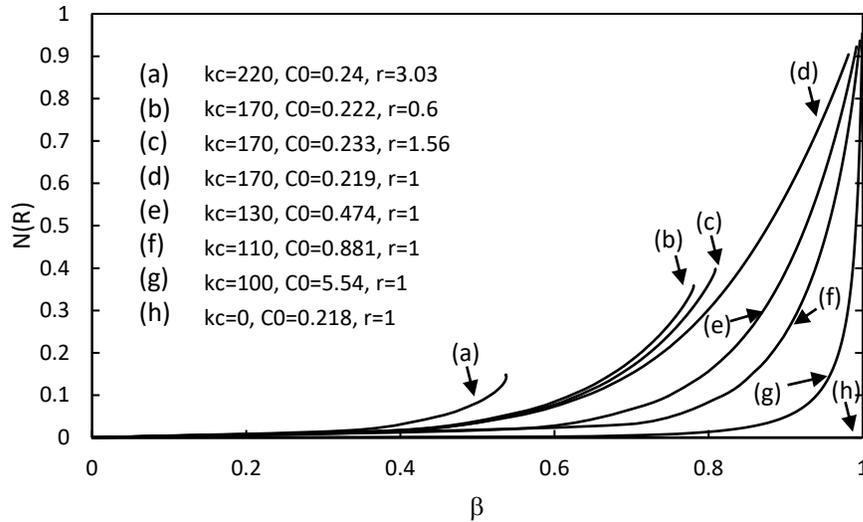


Figura 6.2. Efecto de k_c , C_0 y r en la evolución de los perfiles de $N(R)$ contra β calculados con nuestro modelo a las condiciones de la **Tabla 2.10**. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

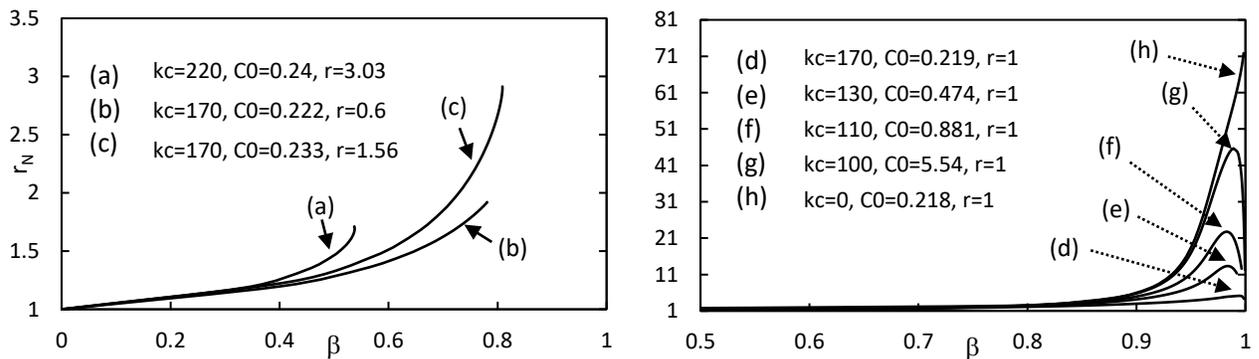


Figura 6.3. Efecto de k_c , C_0 y r en la evolución de los perfiles de r_N contra β calculados con nuestro modelo a las condiciones de la **Tabla 2.10**. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Se puede observar en la **Figura 6.2** que $N(R)$ se acerca a 1 a medida que β se acerca a 1 en sistemas que se encuentran en condiciones estequiométricas ($r=1$). Por otro lado, se observa que el valor máximo de $N(R)$ es inferior a 1 en valores de β también inferiores a 1 cuando el sistema es no estequiométrico.

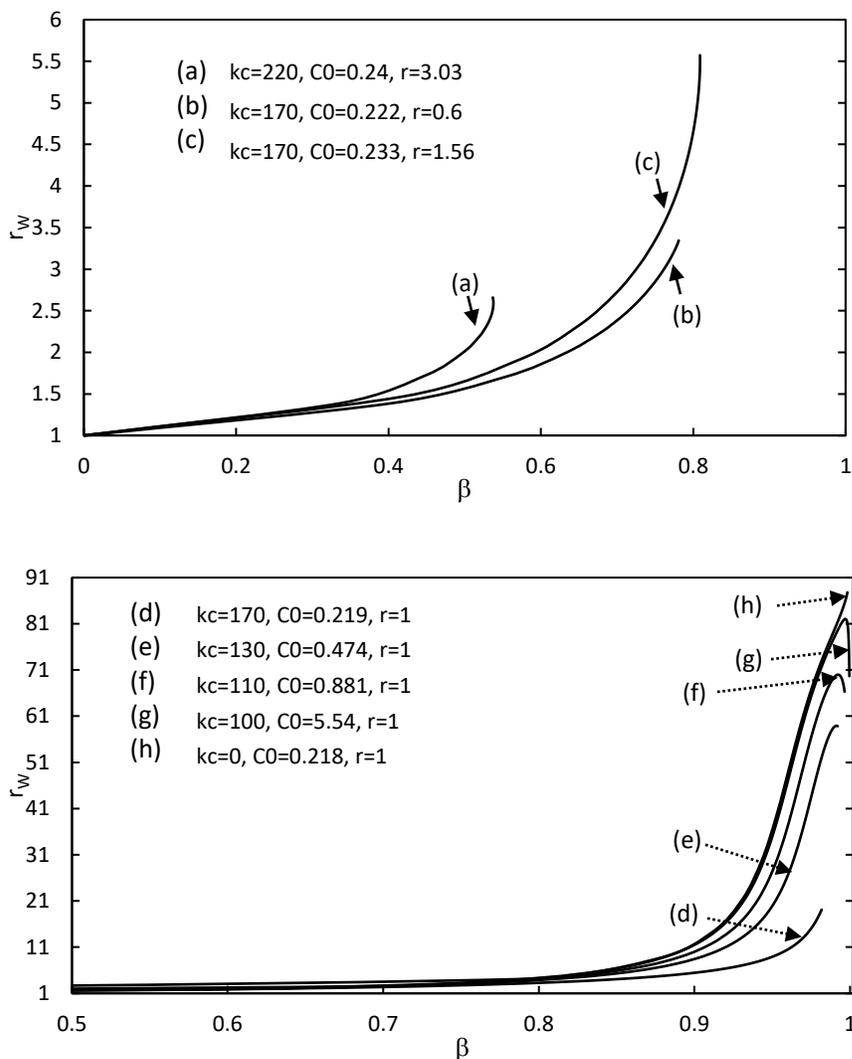


Figura 6.4. Efecto de k_c , C_0 y r en la evolución de los perfiles de r_w contra β calculados con nuestro modelo a las condiciones de la **Tabla 2.10**. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

En las **Figuras 6.3** y **6.4** se observa que el máximo en r_N y r_W para $r=1$ ocurre cuando no hay ciclación ($k_c=0$). Cuando se produce la ciclización, se observan moléculas de polímero más cortas en comparación con el caso en que $r=1$. Además, se observa que los máximos en r_N y r_W para los casos con ciclación ocurren a condiciones no estequiométricas, es decir, en $r<1$. Estas observaciones se confirman en los perfiles de \bar{D} contra β mostrados en la **Figura 6.5**.

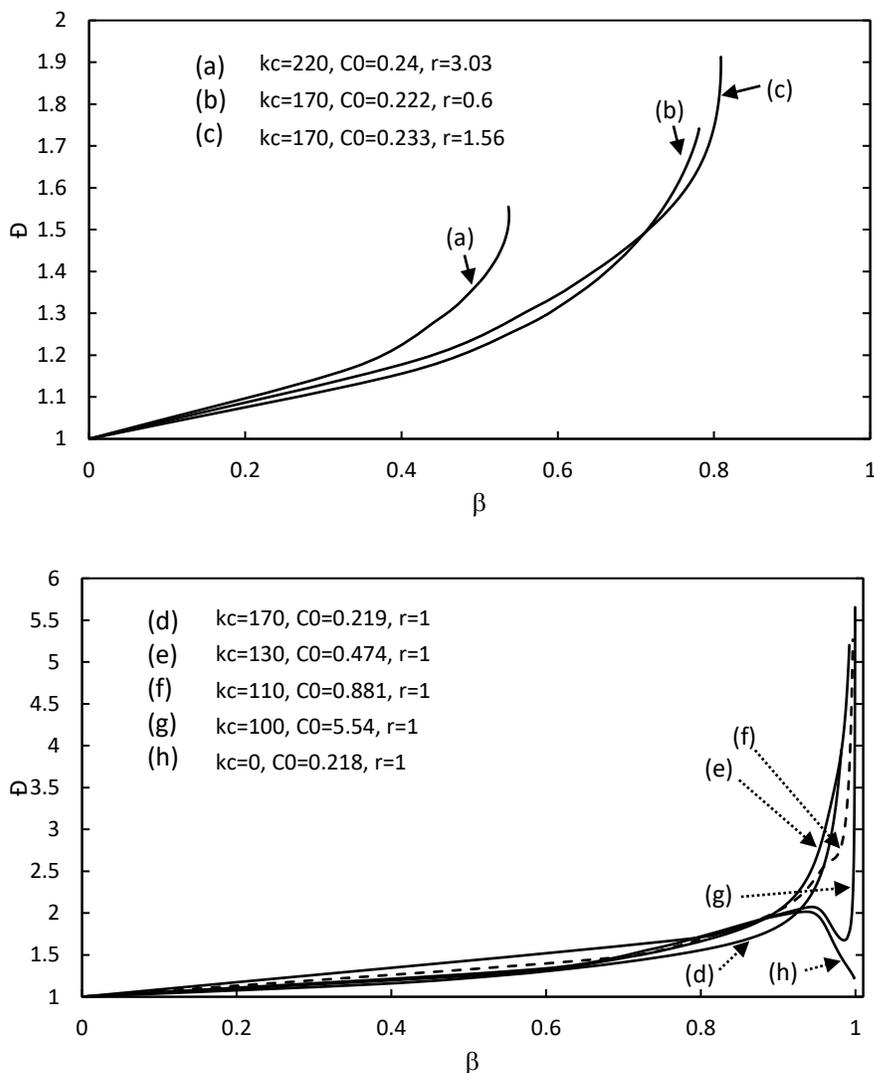


Figura 6.5. Efecto de k_c , C_0 y r en la evolución de los perfiles de D contra β calculados con nuestro modelo a las condiciones de la **Tabla 2.10**. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Las **Figuras 6.6** y **6.7** muestran las distribuciones de longitud de cadena para las moléculas de polímero tipos A y B, respectivamente, a una conversión $p=0.86$. Como era de esperar, se observan perfiles alternados con valores de cero para las moléculas con un número par de unidades monoméricas y concentraciones no nulas para las moléculas de polímero con un número impar de unidades monoméricas ($2i-1$, donde " i " es el número de unidades monoméricas). Dado que el monómero generalmente se considera como un polímero de tamaño 1 en el tratamiento de las polimerizaciones por pasos, las concentraciones de las



moléculas de polímero con tamaños impares disminuyen a medida que aumenta la longitud de la cadena y transcurre el tiempo.

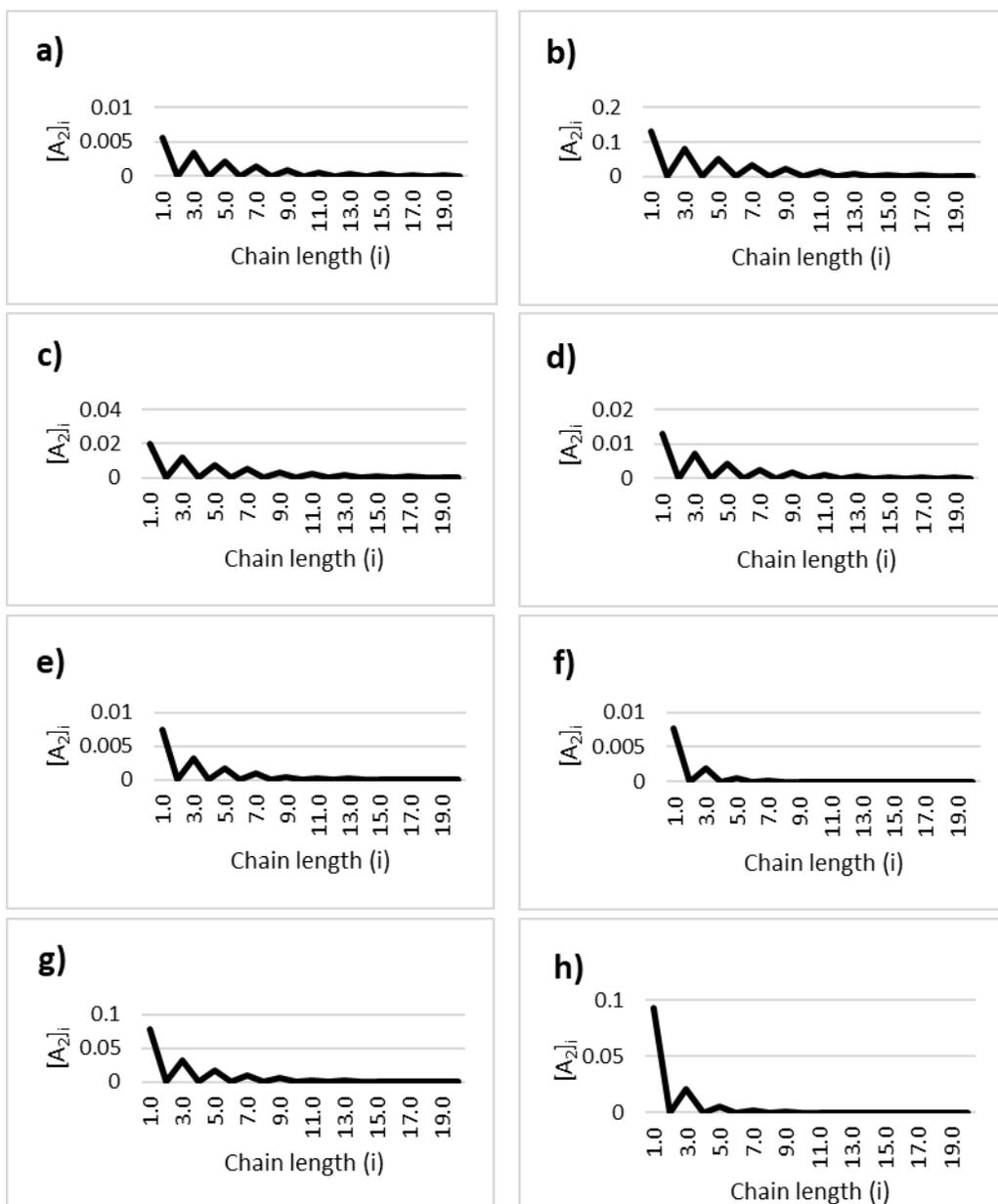


Figura 6.6. Distribuciones de longitud de cadena a $p=0.86$ para las moléculas de polímero tipo A en la polimerización por pasos de PEG200 y HDI: a) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=0 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.218 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; b) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=100 \text{ s}^{-1}$, $C_0=5.54 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; c) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=110 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.881 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; d) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=130 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.474 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; e) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.219 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; f) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.222 \text{ mol L}^{-1}$, $r=0.6$; g) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.233 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1.56$ ($p_{max}=0.64$); h) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=220 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.24 \text{ mol L}^{-1}$, $r=3.03$ ($p_{max}=0.33$). Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.



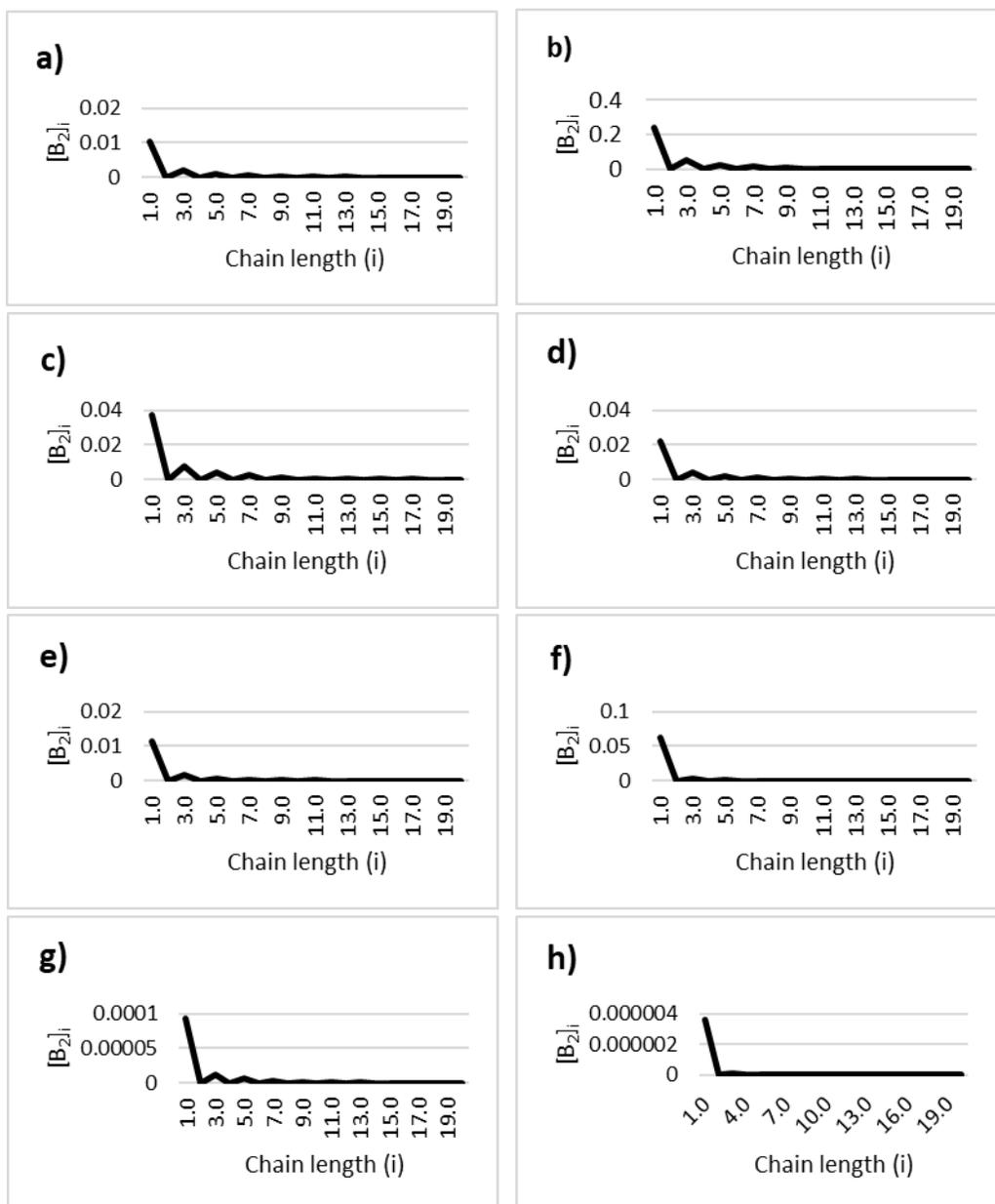


Figura 6.7. Distribuciones de longitud de cadena a $p=0.86$ para las moléculas de polímero tipo B en la polimerización por pasos de PEG200 y HDI: a) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=0 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.218 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; b) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=100 \text{ s}^{-1}$, $C_0=5.54 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; c) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=110 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.881 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; d) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=130 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.474 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; e) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.219 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; f) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.222 \text{ mol L}^{-1}$, $r=0.6$; g) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.233 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1.56$ ($p_{max}=0.64$); h) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=220 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.24 \text{ mol L}^{-1}$, $r=3.03$ ($p_{max}=0.33$). Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

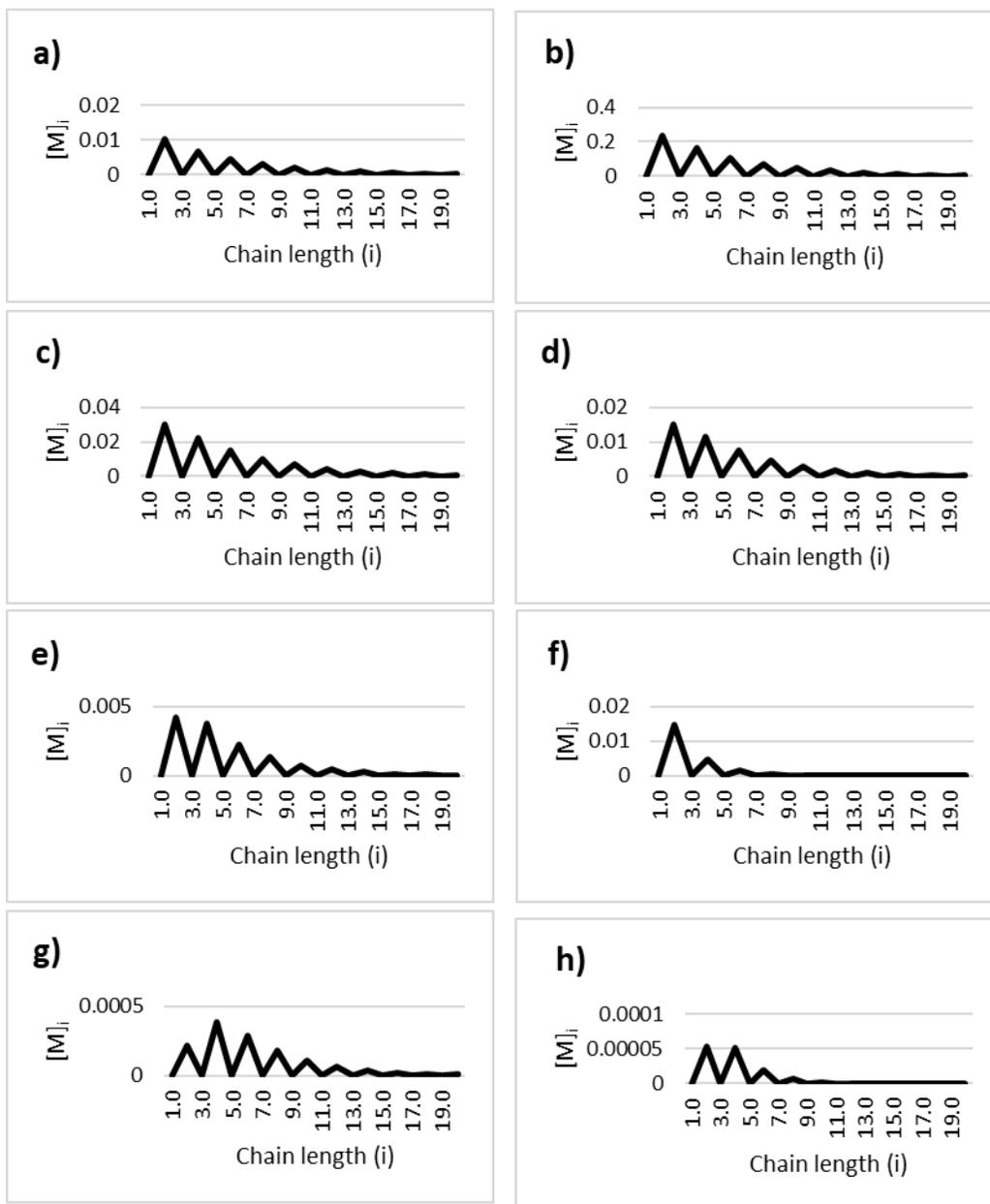


Figura 6.8. Distribuciones de longitud de cadena a $p=0.86$ para las moléculas de polímero tipo M en la polimerización por pasos de PEG200 y HDI: a) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=0 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.218 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; b) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=100 \text{ s}^{-1}$, $C_0=5.54 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; c) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=110 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.881 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; d) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=130 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.474 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; e) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.219 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; f) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.222 \text{ mol L}^{-1}$, $r=0.6$; g) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.233 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1.56$ ($p_{max}=0.64$); h) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=220 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.24 \text{ mol L}^{-1}$, $r=3.03$ ($p_{max}=0.33$). Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

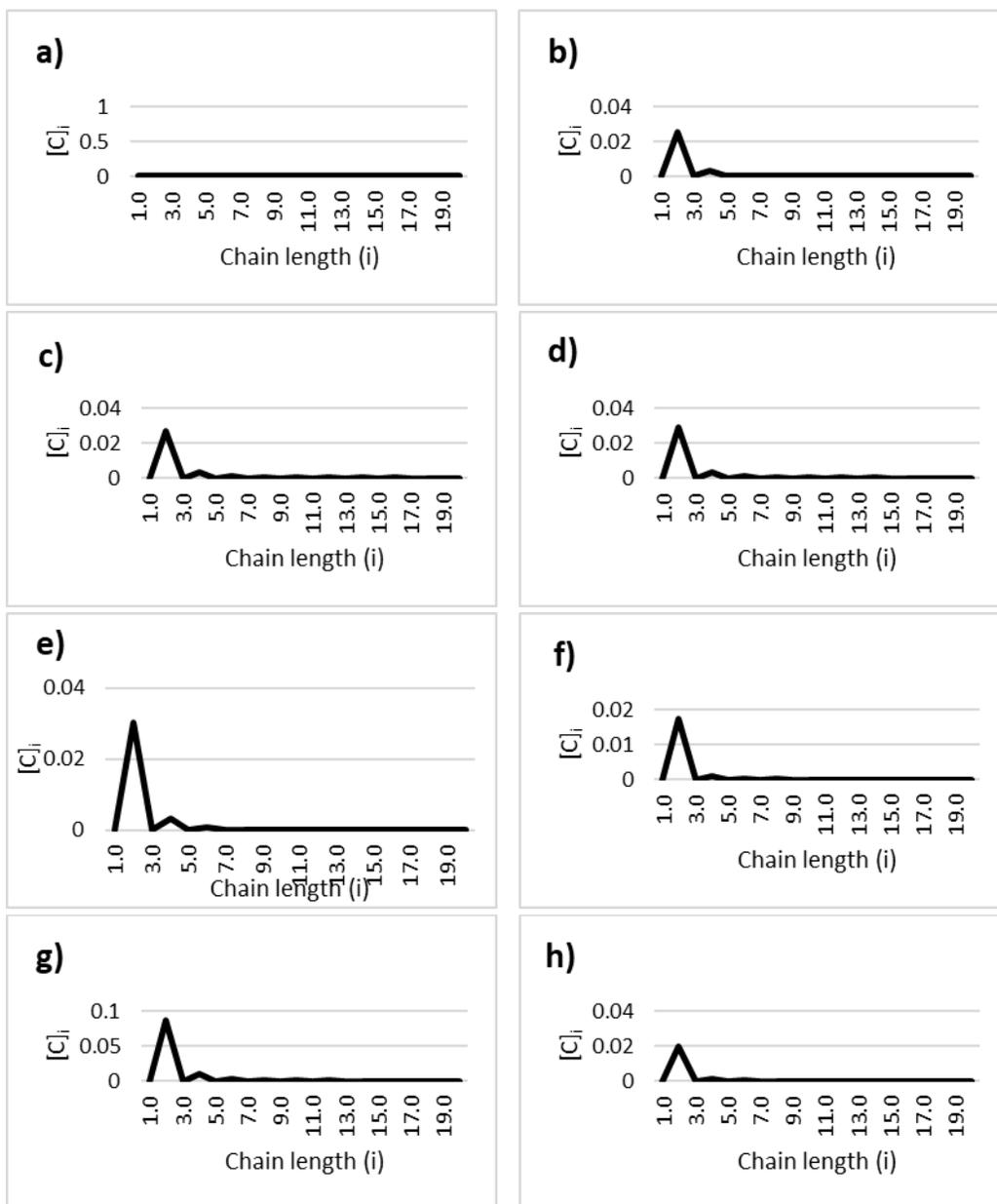


Figura 6.9. Distribuciones de longitud de cadena a $p=0.86$ para las moléculas de polímero tipo C en la polimerización por pasos de PEG200 y HDI: a) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=0 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.218 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; b) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=100 \text{ s}^{-1}$, $C_0=5.54 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; c) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=110 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.881 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; d) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=130 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.474 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; e) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.219 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$; f) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.222 \text{ mol L}^{-1}$, $r=0.6$; g) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=170 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.233 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1.56$ ($p_{max}=0.64$); h) $k=10 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_c=220 \text{ s}^{-1}$, $C_0=0.24 \text{ mol L}^{-1}$, $r=3.03$ ($p_{max}=0.33$). Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

La **Figura 6.8** muestra las distribuciones de longitud de cadena correspondientes a $p=0.86$ para las moléculas de polímero tipo M. Al igual que en el caso de las moléculas de polímero tipos A y B, se observan perfiles alternantes, pero esta vez los casos de concentración cero corresponden a valores impares de longitud de cadena. Se observan concentraciones no nulas y decrecientes para las moléculas de polímero con un número par de unidades monoméricas. Dado que no hay monómero AB presente en este sistema, la concentración de moléculas de polímero tipo M es cero para el tamaño 1 (monómero).

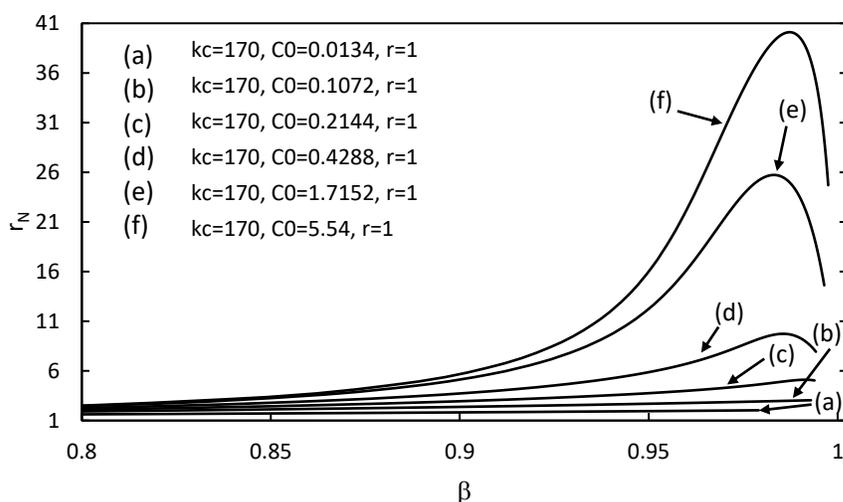


Figura 6.10. Efecto de la concentración inicial total de monómero en la evolución de la longitud de cadena, expresado como perfiles de r_N contra β . Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Se muestran en la **Figura 6.9** las distribuciones de longitud de cadena a $p=0.86$ para las moléculas de polímero cíclicas (tipo C). Se observa que la concentración máxima de moléculas de polímero cíclicas ocurre cuando $i=2$, disminuyendo rápidamente a medida que aumenta la longitud de cadena. Esto se explica por el hecho de que la ciclización es una reacción intramolecular para las moléculas de polímero tipo M, lo cual es desfavorecido a medida que aumenta la longitud de cadena. La distribución comienza en $i=2$ ya que no hay monómero AB presente en el sistema (cero moléculas de polímero tipo M de tamaño 1). Por otro lado, cuanto más grande es la molécula, más difícil es que los extremos de cadena de la misma molécula se encuentren y reaccionen.



Las **Figuras 6.10 a 6.13** muestran el efecto de la concentración inicial total de monómero en el desarrollo de la masa molar, expresado en perfiles de r_N , r_W , \bar{D} y $N(R)$ contra β .

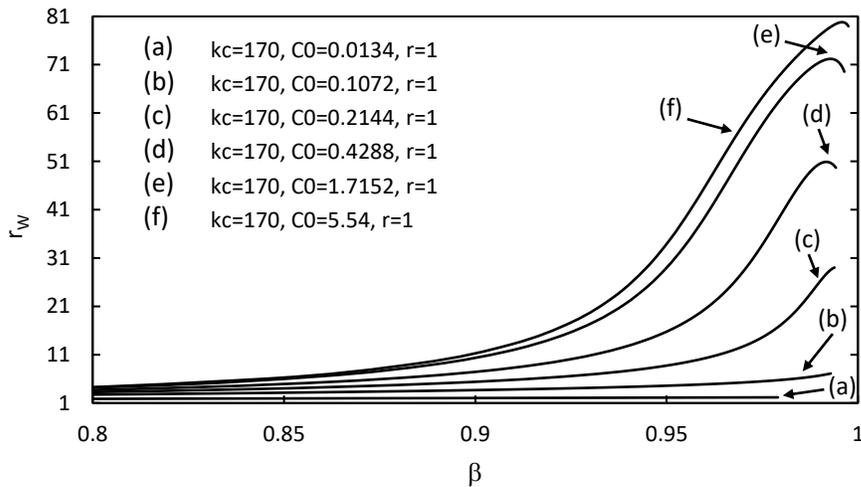


Figura 6.11. Efecto de la concentración inicial total de monómero en la evolución de la longitud de cadena, expresada como perfiles de r_w contra β . Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

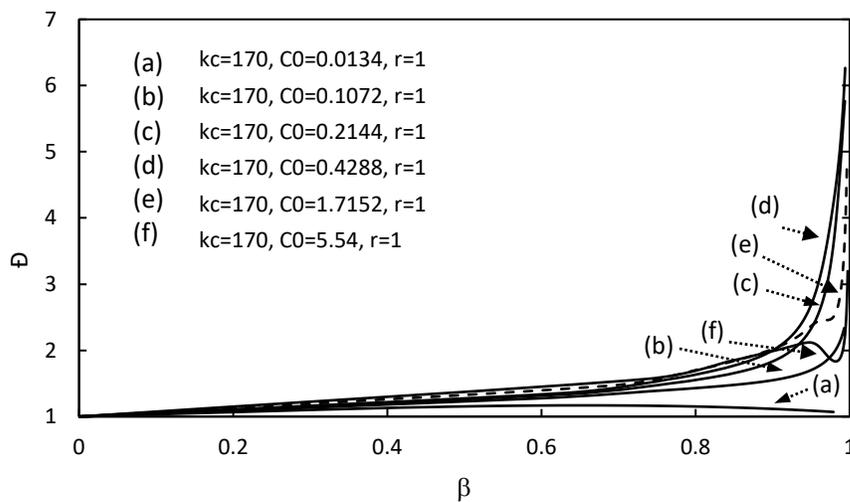


Figura 6.12. Efecto de la concentración inicial total de monómero en la evolución de la longitud de cadena, expresada como perfiles de \bar{D} versus β . Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.



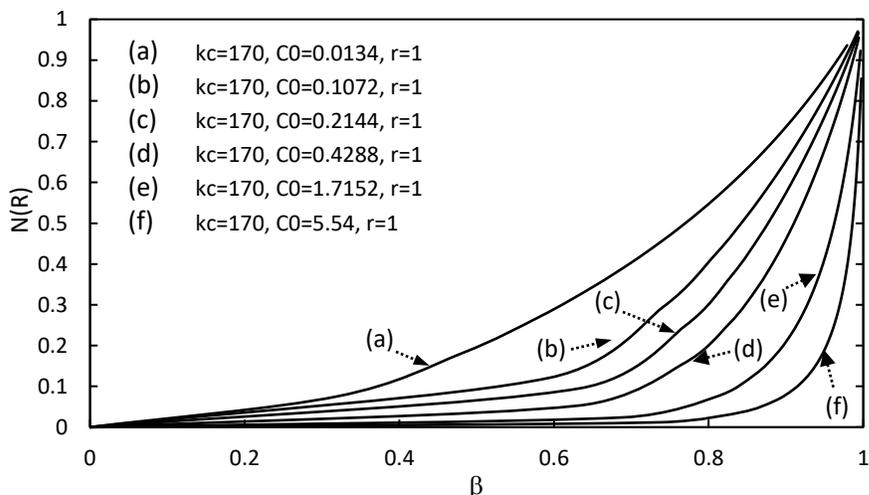


Figura 6.13. Efecto de la concentración inicial total de monómero en la evolución de la longitud de cadena, expresada como perfiles de $N(R)$ versus β . Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Se observa en las **Figuras 6.10** y **6.11** que tanto r_N como r_W aumentan a medida que se incrementa la concentración total inicial de monómero. De manera similar, como se observa en la **Figura 6.12**, \bar{D} también aumenta a medida que la concentración total inicial de monómero se incrementa; sin embargo, se observan valores máximos y mínimos locales de \bar{D} , seguidos de un aumento gradual a medida que β aumenta, cuando la concentración total inicial de monómero es superior a 1M.

Como se observa en la **Figura 6.13**, el tiempo requerido para producir moléculas de polímero cíclico disminuye a medida que se incrementa la concentración inicial de monómero total. Sin embargo, el contenido relativo de las moléculas de polímero cíclico es mayor cuando la concentración inicial de monómero total disminuye.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, Gordon y Temple [46] validaron su modelo mediante la utilización de datos experimentales proporcionados por Stepto y Waywell [47]. En las **Figuras 6.14** y **6.15** se comparan los perfiles calculados de $N(R)$ versus β , generados con nuestro modelo y considerando dos concentraciones iniciales diferentes de monómero (detalladas en la **Tabla 2.10**),

D-324B



con los datos experimentales [47] y los perfiles calculados por Gordon y Temple [46]. Es evidente que existe un alto grado de concordancia entre ellos.

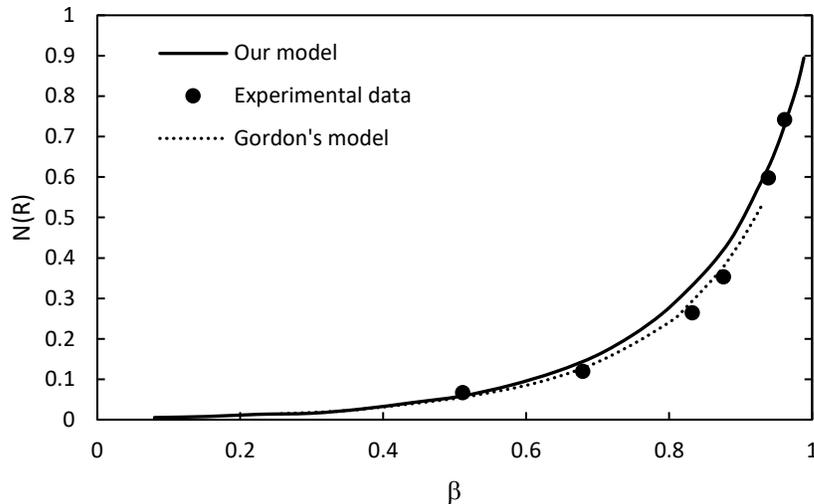


Figura 6.14. Comparación de perfiles calculados y experimentales de $N(R)$ contra β para la polimerización por pasos de PEG200 y HDI en benceno, a 70°C , $C_0=0.474 \text{ mol L}^{-1}$ y $r=1$, utilizando $k_c=130 \text{ s}^{-1}$ (mismos parámetros para ambos modelos). Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

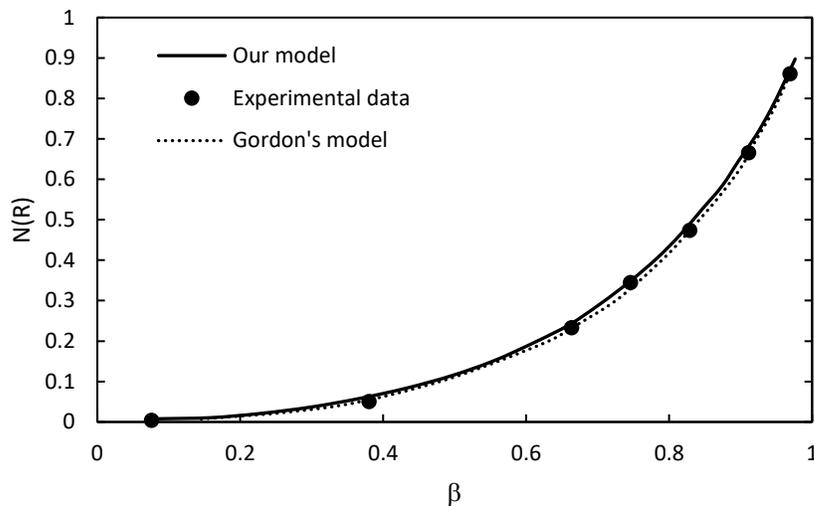


Figura 6.15. Comparación de perfiles calculados y experimentales de $N(R)$ contra β para la polimerización por pasos de PEG200 y HDI en benceno, a 70°C , $C_0=0.219 \text{ mol L}^{-1}$ y $r=1$, utilizando $k_c=170 \text{ s}^{-1}$ (mismos parámetros para ambos modelos). Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.



6.2 Polimerización catalizada con superácidos de isatina y bifenilo

Se realizó una modelación de la polihidroalquilación catalizada con superácidos de isatina y bifenilo utilizando ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), empleando los parámetros cinéticos resumidos en la **Tabla 2.11**. El desarrollo de la longitud de cadena en este sistema se describió mediante perfiles de r_N , r_W y \bar{D} en función del tiempo. Las simulaciones realizadas corresponden al sistema descrito como (a) en el estudio de Romero-Hernández et al. [12], pero se consideró la ciclación, un aspecto que fue pasado por alto en dicho estudio. En la **sección 6.2.1** se analiza cualitativamente el efecto de la ciclización en la evolución de masas molares, y posteriormente, en la **sección 6.3.1** se realiza una comparación entre los resultados calculados y los datos experimentales.

6.2.1 Efecto cualitativo de la ciclación en la cinética y longitud de cadena

Se observa en las **Figuras 6.16** y **6.17** que tanto r_N como r_W disminuyen cuando k_C aumenta. Esto se explica por el hecho de que la ciclación es una reacción intramolecular que involucra a las moléculas de polímero tipo M, que son las más reactivas, ya que pueden reaccionar con las moléculas de polímero tipo A, B y M. Dado que las moléculas de polímero tipo M se "desactivan" cuando ocurre la ciclación, se inhibe la producción de grandes moléculas de polímero.

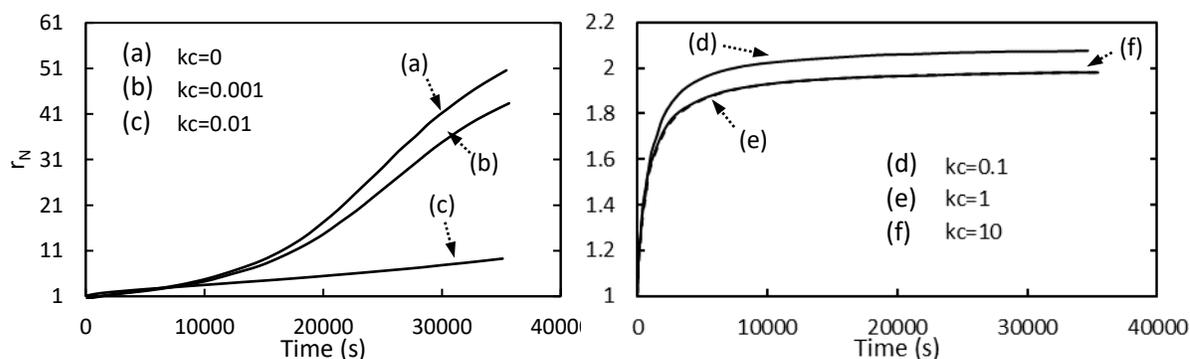


Figura 6.16. Efecto de la ciclación en la evolución de la longitud de cadena, expresada como perfiles de r_N contra tiempo a $r=1$, para la polihidroalquilación de isatina y bifenilo utilizando TFSA. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

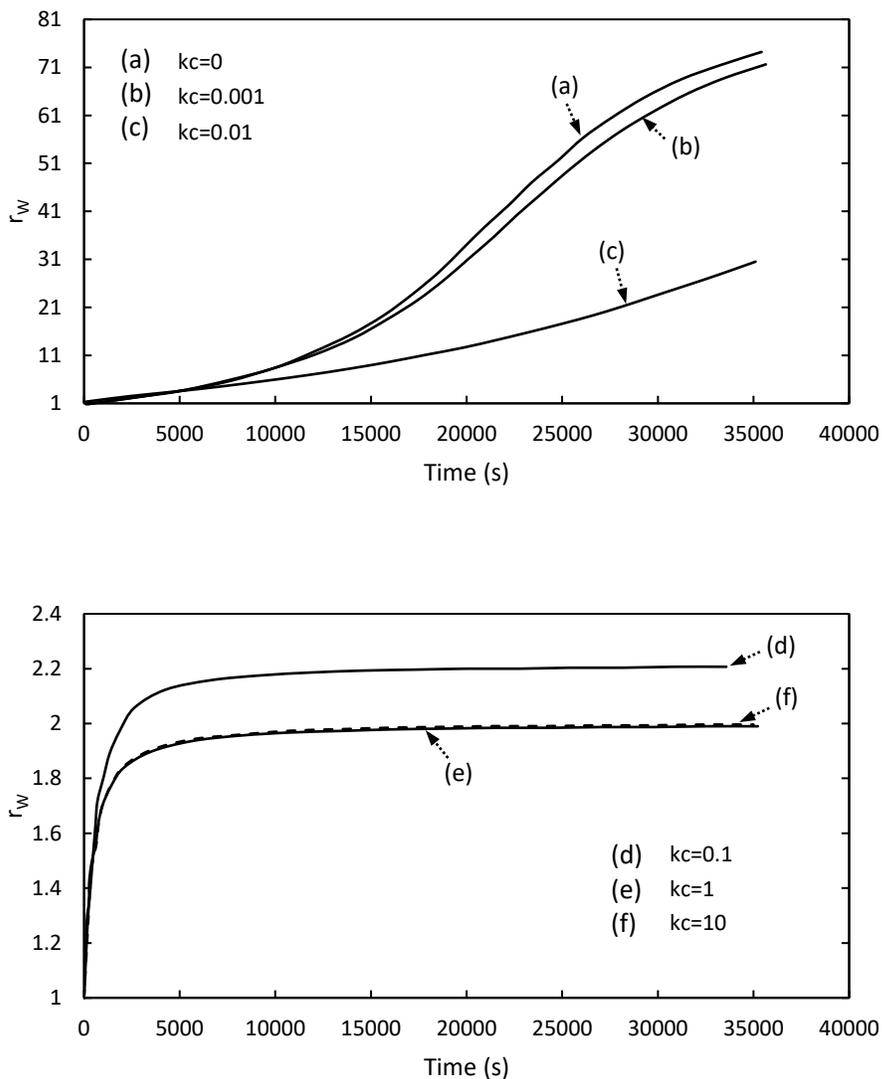


Figura 6.17. Efecto de la ciclación en la evolución de la longitud de cadena, expresada como perfiles de r_w versus tiempo a $r=1$, para la polihidroalquilación de isatina y bifenilo utilizando TFSA. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Se observa en la **Figura 6.18** que \bar{D} aumenta a medida que k_c incrementa hasta $k_c < 0.01$. Cuando $k_c > 0.01$, este comportamiento se invierte; es decir, \bar{D} disminuye rápidamente a medida que k_c aumenta. Cuando la ciclación ocurre a una rapidez lenta, las moléculas de polímero cíclicas producidas serán pequeñas en tamaño, en comparación con la longitud de las moléculas de polímero lineales, lo que



aumenta los valores de \bar{D} . Sin embargo, cuando la ciclación domina la polimerización, habrá muchas moléculas de polímero cíclicas de tamaños cortos similares; las moléculas de polímero lineal restantes (tipos A, B y M) estarán presentes en cantidades pequeñas, lo que provoca valores bajos de r_N , r_W y también \bar{D} .

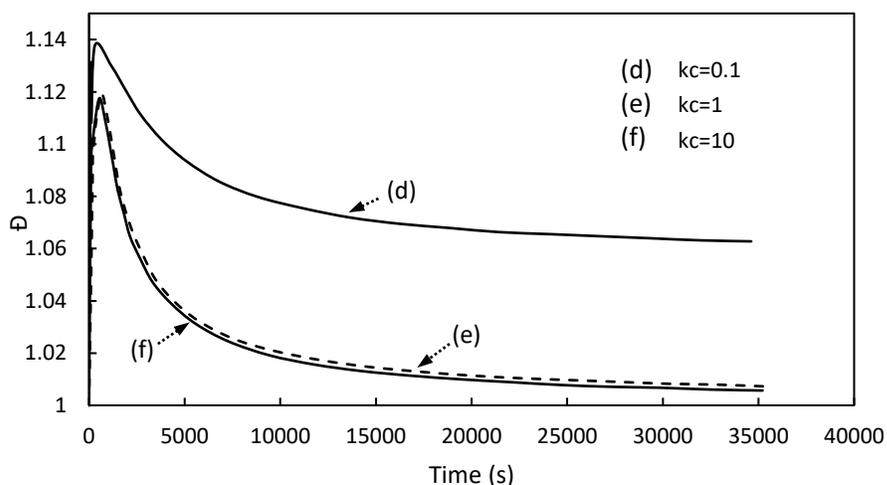
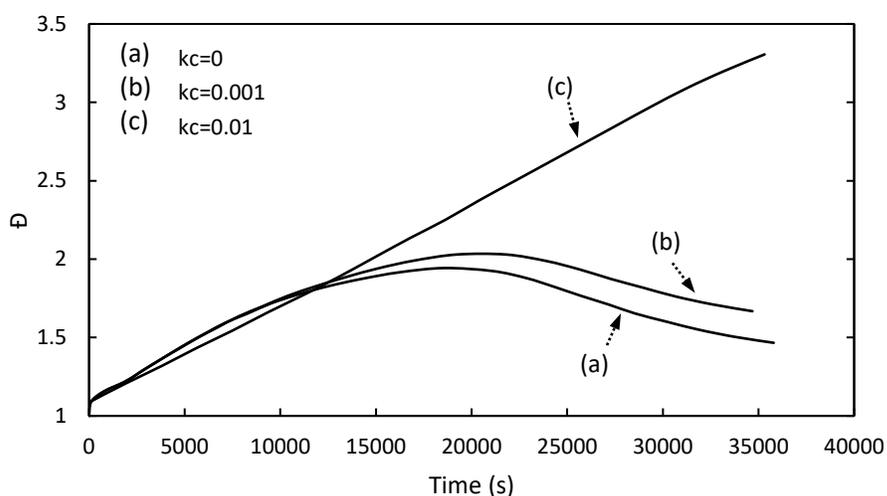


Figura 6.18. Efecto de la ciclación en la evolución de la longitud de cadena, expresada como perfiles de \bar{D} contra tiempo a $r=1$, para la polihidroalquilación de isatina y bifenilo utilizando TFSA. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.





6.3 Polimerización catalizada con superácidos de isatina modificada y bifenilo

En nuestro estudio de modelado sobre polihidroalquilaciones catalizadas con superácidos excluyendo ciclación de isatina modificada y monómeros de bifenilo o terfenilo, logramos reproducir las ultraaltas masas molares encontradas experimentalmente [12]. Sin embargo, nuestras predicciones de \bar{D} fueron mayores que los valores observados experimentalmente. Dada la alta sensibilidad de \bar{D} a la ciclación (k_c), en esta sección probamos si la adición de la reacción de ciclación podría producir una mejor concordancia con los datos experimentales para algunos de los sistemas estudiados en nuestro estudio anterior.

6.3.1 Análisis comparativo de evolución de masas molares con datos experimentales

Dado que se disponía de datos experimentales de masa molar (M_n , M_w , \bar{D}) para el caso de la polimerización por pasos catalizada con superácidos de isatina modificada y bifenilo, resulta conveniente expresar $N(R)$ en términos de momentos, como se muestra en la **Ecuación (6.1)**, lo que conduce a la **Ecuación (6.2)**, cuando $r=1$. La **Ecuación (6.2)** también puede expresarse como la **Ecuación (6.3)**, que es una representación más conveniente para el tipo de datos experimentales disponibles, donde PM_0 es la masa molar de la unidad repetitiva.

$$N(R) = 1 - \frac{(1+1/r-2p)[A_2]_0}{\alpha_0 + \beta_0 + \mu_0} \quad (6.1)$$

$$N(R) = 1 - \frac{2\alpha_0}{\alpha_1 + \beta_1 + \mu_1} \left(\frac{\alpha_1 + \beta_1 + \mu_1}{\alpha_0 + \beta_0 + \mu_0} \right) \quad (6.2)$$

$$N(R) = 1 - \frac{2\alpha_0(t)}{\alpha_1(t) + \beta_1(t) + \mu_1(t)} \left(\frac{Mn(t)}{PM_0} \right), \quad t = t_{\text{experimental}} \quad (6.3)$$





En la **Figura 6.19** se presenta una comparación entre los perfiles calculados y experimentales (utilizando la **Ecuación (6.3)**) de $N(R)$ en función del tiempo. Se observa que a medida que el valor de k_c aumenta, se mejora la coincidencia entre los datos calculados y experimentales, llegando a un punto de mejora límite alrededor de $k_c \sim 0.075$. A partir de ese valor, incrementar aún más k_c no genera una mejora adicional en la concordancia, aunque la correspondencia alcanzada hasta ese punto es realmente buena.

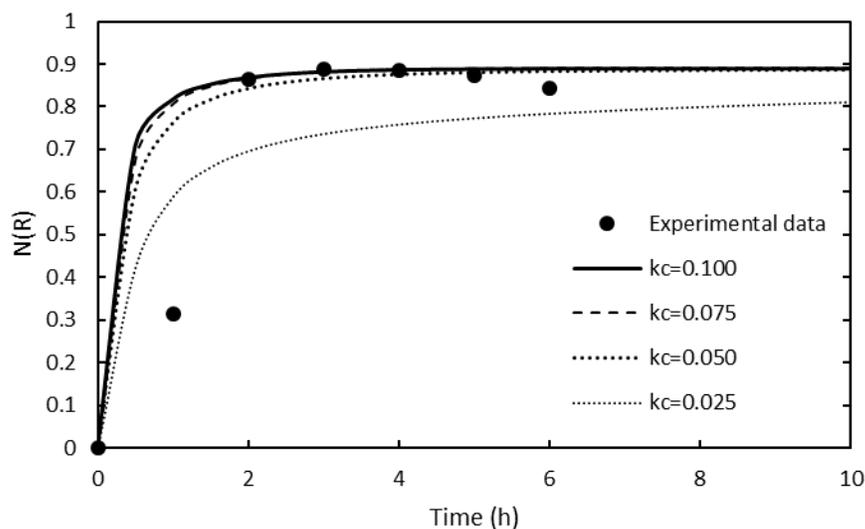


Figura 6.19. Comparación de perfiles calculados y experimentales de $N(R)$ contra tiempo (efecto de k_c) para la polimerización por etapas catalizada con superácidos de isatina modificada y bifenilo. $[A_2]_0=0.15 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$ y $PM_0=204.5 \text{ g mol}^{-1}$. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Es evidente a partir de la **Figura 6.19** que la ciclación tiene lugar en la polimerización por etapas catalizada por superácidos de isatina modificada y bifenilo en las condiciones estudiadas en nuestra contribución anterior [12]. Un problema que enfrentamos en nuestro estudio previo fue la falta de concordancia de nuestro modelo (similar al propuesto aquí, pero sin ciclación) con los datos experimentales disponibles de \bar{D} contra tiempo (ver perfil discontinuo en la **Figura 6.20**, que corresponde a la Figura 11c a $r=1$ en Romero-Hernández et al. [12]). Como se observa en la **Figura 6.20**, la inclusión de la ciclación mejora significativamente la concordancia (línea sólida). Lamentablemente, la inclusión de



la ciclación empeora la concordancia en el caso de M_w contra tiempo, como se observa en la **Figura 6.21**, donde la concordancia obtenida con nuestro modelo original sin ciclación y considerando efectos controlados por difusión (DCEs) fue muy buena (línea discontinua), y nuestro perfil calculado considerando la ciclación resulta en valores extremadamente bajos de M_w (línea sólida, no claramente visible debido a la escala utilizada, que aparece como una línea de eje gruesa).

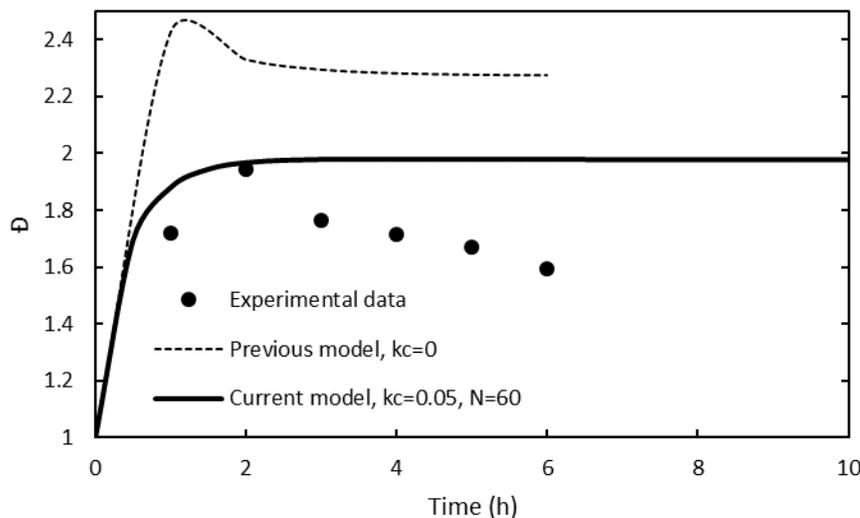


Figura 6.20. Comparación de perfiles calculados y experimentales de \bar{D} contra tiempo para la polimerización por etapas catalizada con superácidos de isatina modificada y bifenilo. $[A_2]_0=0.15$ mol L⁻¹, $r=1$ y $PM_0=204.5$ g mol⁻¹. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

Existen tres aspectos que deben considerarse al analizar la falta de concordancia entre los perfiles calculados y experimentales de M_w contra tiempo observados en la **Figura 6.21**: (1) los cálculos originales requirieron la inclusión de efectos controlados por difusión (DCEs) para reducir las masas molares calculadas, ya que el modelo predijo masas molares mucho más altas que los datos experimentales [12]; (2) las simulaciones de las **Figuras 6.19 a 6.21**, considerando la ciclación con nuestro modelo actual, utilizaron un valor límite de $N=60$, que fue adecuado para el cálculo de $N(R)$ y \bar{D} , pero claramente demasiado bajo para el cálculo de M_w (el valor máximo posible de M_w utilizando $N=60$ sería $M_w \sim 24,000$ g



mol^{-1} , mucho más bajo que el máximo observado de $M_w \sim 375,000 \text{ g mol}^{-1}$); (3) la inclusión de la ciclación reduce los valores máximos de M_w .

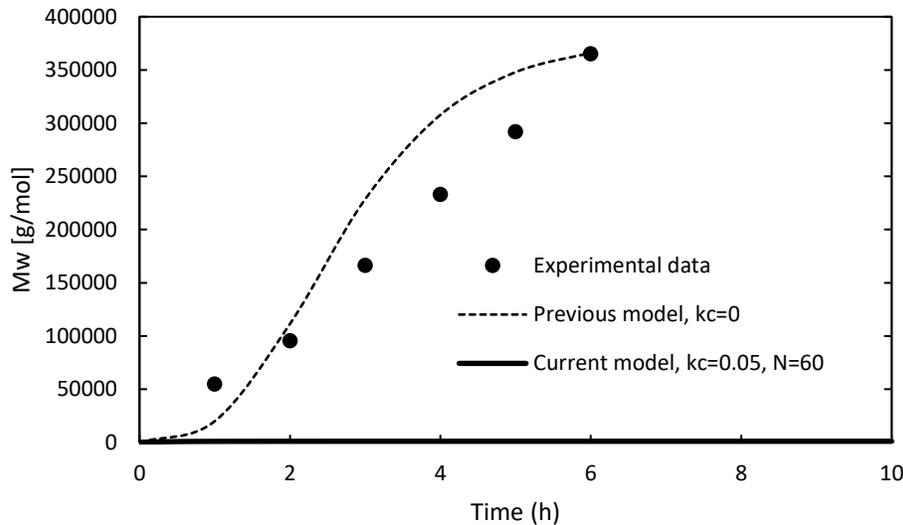


Figura 6.21. Comparación de perfiles calculados y experimentales de M_w contra tiempo para la polimerización por etapas catalizada con superácidos de isatina modificada y bifenilo. $[A_2]_0=0.15 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$ y $PM_0=204.5 \text{ g mol}^{-1}$. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.

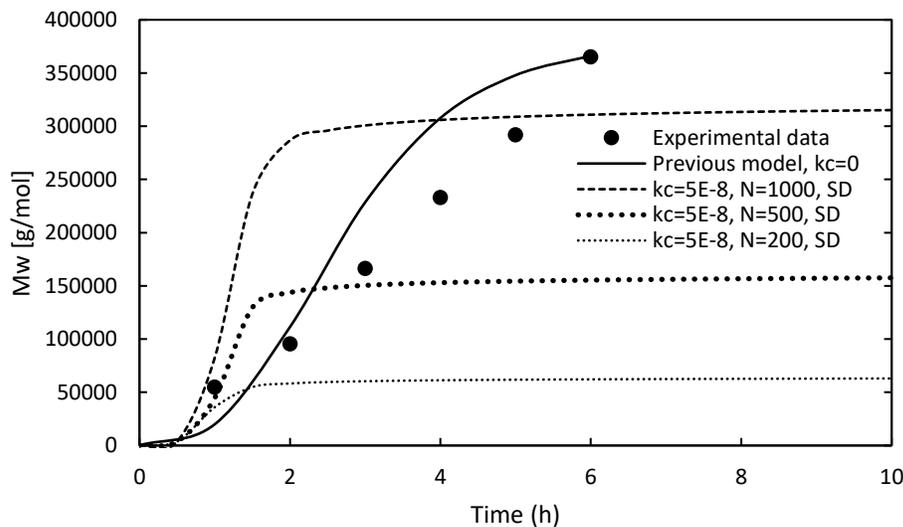


Figura 6.22. Efecto de variar el valor de truncamiento (N) en los perfiles de M_w contra tiempo para la polimerización por pasos catalizada con superácidos de isatina modificada y bifenilo. $[A_2]_0=0.15 \text{ mol L}^{-1}$, $r=1$ y $PM_0=204.5 \text{ g mol}^{-1}$. Adaptado con permiso de Ref.[13] Copyright © 2020 John Wiley & Sons, Inc. Todos los derechos reservados.





Se realizaron simulaciones adicionales sin considerar los efectos de control difusivo, utilizando valores de truncamiento más altos y reduciendo la ciclación, con el fin de compensar los tres problemas mencionados anteriormente. Los resultados se muestran en la **Figura 6.22**. Como se observa, esta estrategia produjo predicciones de M_w del mismo orden de magnitud que las observadas experimentalmente. Sin embargo, el valor máximo de M_w obtenido con $N=1000$ todavía fue insuficiente. También se intentaron simulaciones utilizando $N=3000$, pero los tiempos de simulación resultaron excesivos utilizando una computadora portátil convencional (por ejemplo, se requirieron tiempos de simulación de 10-15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 3 horas y 9 horas para $N=60, 100, 200, 500$ y 1000 , respectivamente). No se realizaron procedimientos de estimación rigurosa de los parámetros desconocidos en nuestro modelo, no sólo debido a los tiempos de cálculo excesivamente largos requeridos para polímeros de masa molar ultraalta, sino también porque el único sistema donde se disponía de perfiles de evolución temporal de promedios de masa molar incluía el uso de isatina modificada, y el proceso de modificación no se incluyó dentro del esquema de polimerización de nuestro modelo. Continuamos desarrollando investigaciones experimentales y teóricas adicionales en nuestros laboratorios sobre estos temas, pero el análisis presentado aquí representa un importante avance en la comprensión de este sistema de polimerización único.

6.4 Análisis comparativo Simulador Predici® contra modelo AB y $A_2 + B_2$

Se simuló un sistema de polimerización $A_2 + B_2$ con el objetivo de comparar los resultados obtenidos contra nuestro modelo de policondensación con superácidos. Al realizar dichas simulaciones se observaron discrepancias entre los valores promedio de masa molar en número y masa (M_n, M_w , respectivamente) y la dispersidad de masa molar (\mathcal{D}) calculados con el programa Predici®, comparados con los obtenidos mediante la solución de los sistemas de ecuaciones diferenciales (ecuaciones de momentos).





Para poder identificar el origen de dicha discrepancia, se optó por comparar la simulación de una polimerización por crecimiento en etapas de tipo AB en Predici® contra una simulación realizada en un software matemático comercial usando las ecuaciones reportadas por Dotson et al. [31].

Las ecuaciones de momentos utilizadas para el **caso AB** son las siguientes:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -\frac{1}{2}k\mu_0^2 \quad (6.4)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = 0 \quad (6.5)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k\mu_1^2 \quad (6.6)$$

La deducción de las **ecuaciones (6.4) a (6.6)** se encuentra en el **Anexo B**.

A continuación, se reporta el procedimiento de simulación en Predici®.

6.4.1 Simulación en programa comercial Predici®

Creamos un archivo de proyecto nuevo, damos clic en la pestaña “Project” y dentro del área de trabajo, buscamos la pestaña “Components” y dentro de esa sección buscamos la pestaña “Substances”. Ahí definimos los monómeros de tipo AA, BB, AB (tipo M) y el solvente; en este caso consideramos que es agua por simplicidad.

Ahí definimos la masa molar y la densidad de cada sustancia, como se muestra en la **Figura 6.23**.

Para esta simulación se definió la masa molar de la unidad repetitiva de 58 g/mol; posteriormente se colocan los moles de cada especie en “Recipes”, de tal manera que se obtenga la concentración (mol/L) deseada, tal como se muestra en la **Figura 6.24**.



No.	Group	Name	Alias/DB link	Reactor	Phase	Scripts	Conc/Recipe fro...	Molmass	Density	Heat capacity	Monomer
1		AA	Monomero_tipo_A	R	main		0.0000e+00	1.0000e+00	1.0000e+03	0.0000e+00	X
2		BB	Monomero_tipo_B	R	main		0.0000e+00	1.0000e+00	1.0000e+03	0.0000e+00	X
3		AB	Monomero_tipo...	R	main		0.0000e+00	5.8000e+01	1.4900e+03	0.0000e+00	X
4		S	Agua	R	main		0.0000e+00	1.8000e+01	1.0000e+03	0.0000e+00	

Figura 6.23. Definición de sustancias y sus propiedades en el software Predici ®.

Substances	Part (mass)	Masses [g]	Part (mole)	Moles	Concentration [mol/l]	Mole mass [g/mole]	Density [g/l]	Form
AA	0	0	0	0	0	1.000e+00	1000.00000	
BB	0	0	0	0	0	1.000e+00	1000.00000	
AB	1.117e-01	116.00000	3.757e-02	2.00000	2.00000	58.00000	1490.00000	
S	8.883e-01	922.14900	9.624e-01	51.23050	51.23043	18.00000	1000.00000	
Sum		1038.14900		53.23050				
Volume [l]					1.00000			

Figura 6.24. Configuración de condiciones iniciales de la simulación en el software Predici ®.

En este caso, para modelar una polimerización de tipo AB se coloca como único monómero al de tipo M (AB); de esta manera se transforma una polimerización de tipo $A_2 + B_2$ en una de tipo AB [31].

Posteriormente se requiere definir en la pestaña "Parameter" el valor de las constantes cinéticas para las diferentes reacciones posibles (k_{ab} , k_{bm} , k_{am} , k_{mm}) y



adicionalmente se define una constante cinética de iniciación para la reacción que transforma los monómeros en polímero de tamaño 1 (k_i). Este paso es necesario ya que el software Predici® fue creado para polimerizaciones radicálicas donde el monómero es diferente a la población de polímero (Véase la **Figura 6.25**).

No.	Group	Name	DB link	Value	Prefactor	Er
1		kab		2.0000e-02		
2		kbm		2.0000e-02		
3		kam		2.0000e-02		
4		kmm		2.0000e-02		
5		ki		1.0000e+50		

Figura 6.25. Definición de parámetros cinéticos de la simulación en el software Predici®.

En la sección “Modules” se eligen las reacciones que ocurren en el sistema de reacción (Véase la **Figura 6.26**).

No.	Name	Active	Group	Educt[1]	Educt[2]	Act.	Product[1]	Product[2]	Product[3]	Coefficient
1	Initiation(decay)	yes	AA			→	P_AA(1)			ki
2	Initiation(decay)	yes	BB			→	P_BB(1)			ki
3	Initiation(decay)	yes	AB			→	P_AB(1)			ki
4	Condensation	yes		P_AA(s)	+ P_BB(r)	→	P_AB(s+r)			kab
5	Condensation	yes		P_BB(s)	+ P_AB(r)	→	P_BB(s+r)			kbm
6	Condensation	yes		P_AA(s)	+ P_AB(r)	→	P_AA(s+r)			kam
7	Condensation	yes		P_AB(s)	+ P_AB(r)	→	P_AB(s+r)			kmm

Figura 6.26. Selección de reacciones de la simulación en el software Predici®.





En la sección “Distributions” se indican las poblaciones de polímeros presentes, en este caso el polímero de tipo AA, BB y AB (M) (Véase la **Figura 6.27**).

No.	Group	Name	Alias/DB link	Reactor	Phase	Scripts/GPC/To...	Molmass	Density	Heat capacity	MC ensemble	Expor...
1		P_AA	Polimero_tipo_A	R	main		1.000000e+00	1.0000e+03	0.0000e+00	100	
2		P_BB	Polimero_tipo_B	R	main		1.000000e+00	1.0000e+03	0.0000e+00	100	
3		P_AB	Polimero_tipo_M	R	main		5.800000e+01	1.4900e+03	0.0000e+00	100	

Figura 6.27. Definición de distribuciones de polímero de la simulación en el software Predici®.

Comparando los resultados obtenidos para el promedio en masa de masa molar (M_w) usando Predici para el caso AB y el caso $A_2 + B_2$ en donde sólo se tiene monómero inicial de tipo M, se observa que los resultados del simulador Predici® para la polimerización por etapas $A_2 + B_2$ y la polimerización AB coinciden. Sin embargo, las predicciones de Predici® no coincide con el resultado obtenido usando las ecuaciones de momentos reportadas por Dotson et al. utilizadas en nuestros modelos [31] (**Figura 6.28**).

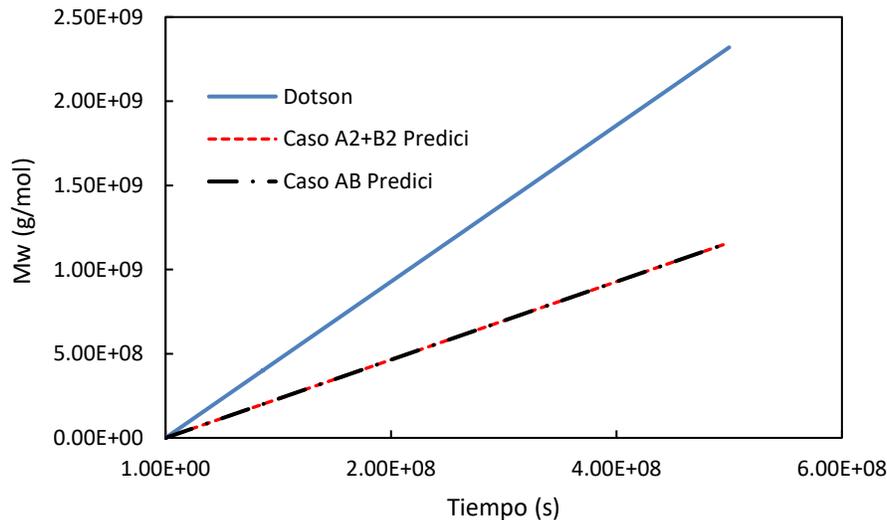


Figura 6.28. Comparación de modelo Dotson et al. y simulador Predici® para M_w contra tiempo.





Esta diferencia se encuentra en que Predici® fue diseñado con la intención de modelar reacciones de polimerización por adición, también denominadas como de reacción en cadena, por lo que no considera que las moléculas de monómero A, B y M son bifuncionales; considera que sólo poseen un sitio activo, como si se tratase de radicales o monómeros monofuncionales.

Con lo que Predici usa las siguientes ecuaciones diferenciales para el caso AB:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -\frac{1}{2}k\mu_0^2 \quad (6.7)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = 0 \quad (6.8)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k\mu_1^2 \quad (6.9)$$

Realizando esa modificación a nuestro modelo en un software matemático comercial obtenemos una coincidencia exacta entre el resultado obtenido con Predici® para la polimerización por crecimiento en etapas tipo AB (**Figura 6.29**).

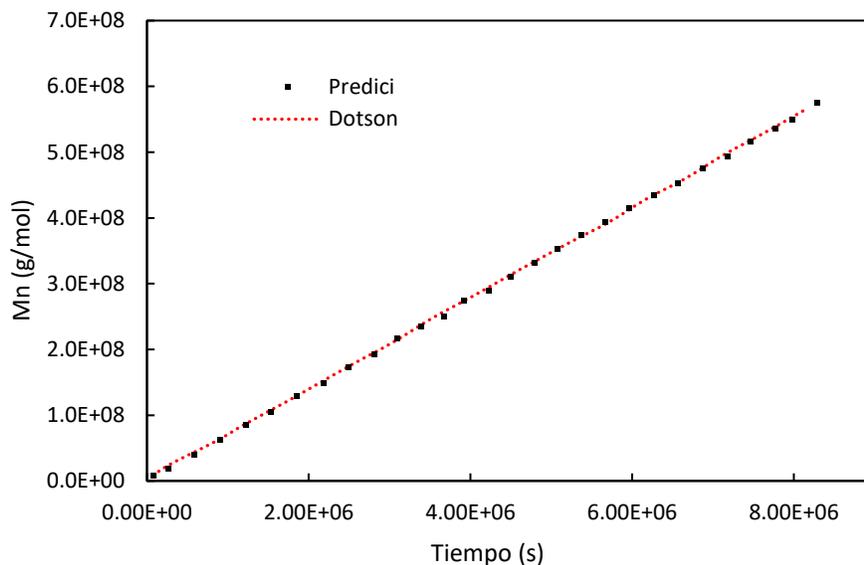


Figura 6.29. Comparación de modelo Dotson et al. y simulador Predici® para M_n contra tiempo.



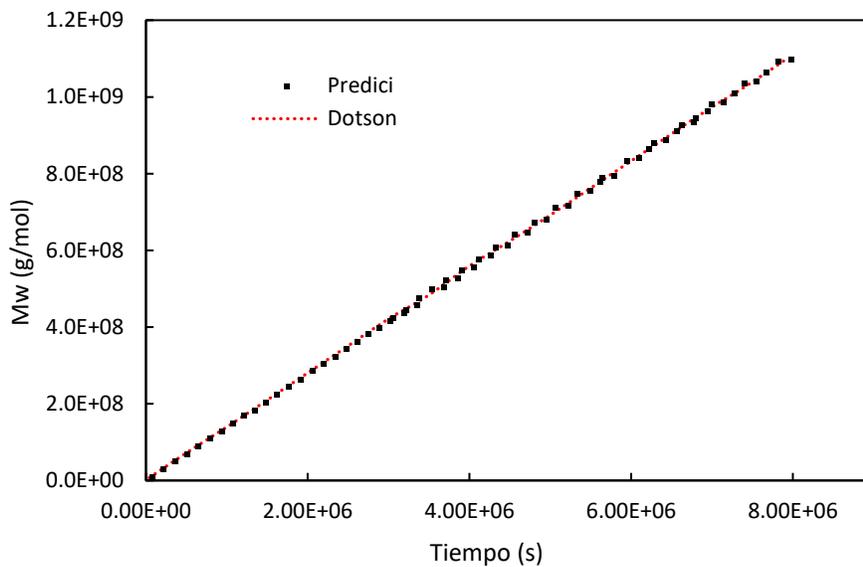


Figura 6.30. Comparación de modelo Dotson et al. y simulador Predici® para M_w contra tiempo.

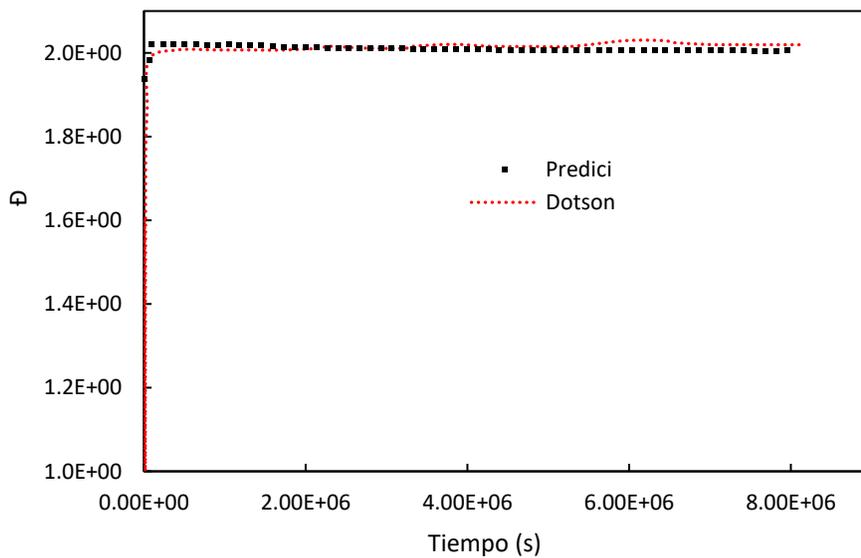


Figura 6.31. Comparación de modelo Dotson et al. y simulador Predici® para D contra tiempo.



6.4.2 Comparación ecuaciones de momentos polimerización A₂ + B₂

Utilizando las herramientas de Predici®, podemos exportar las ecuaciones de momentos a Matlab® con lo que obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

Moléculas tipo A (Predici)

$$\frac{d\alpha_0}{dt} = k_{am}\alpha_0\mu_0 - \alpha_0 \{k_{ab}\beta_0 + k_{am}\mu_0\} \quad (6.10)$$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_{am}(\alpha_0\mu_1 + \alpha_1\mu_0) - \alpha_1 \{k_{ab}\beta_0 + k_{am}\mu_0\} \quad (6.11)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_{am}(\alpha_0\mu_2 + 2\alpha_1\mu_1 + \alpha_2\mu_0) - \alpha_2 \{k_{ab}\beta_0 + k_{am}\mu_0\} \quad (6.12)$$

Moléculas tipo A (Romero-Hernández et al.)

$$\frac{d\alpha_0}{dt} = k_{am}\alpha_0\mu_0 - 2\alpha_0 \{2k_{ab}\beta_0 + k_{am}\mu_0\} \quad (6.13)$$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_{am}(\alpha_0\mu_1 + \alpha_1\mu_0) - 2\alpha_1 \{2k_{ab}\beta_0 + k_{am}\mu_0\} \quad (6.14)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_{am}(\alpha_0\mu_2 + 2\alpha_1\mu_1 + \alpha_2\mu_0) - 2\alpha_2 \{2k_{ab}\beta_0 + k_{am}\mu_0\} \quad (6.15)$$



**Moléculas tipo B (Predici)**

$$\frac{d\beta_0}{dt} = k_{bm}\beta_0\mu_0 - \beta_0 \{k_{ab}\alpha_0 + k_{bm}\mu_0\} \quad (6.16)$$

$$\frac{d\beta_1}{dt} = k_{bm}(\beta_0\mu_1 + \beta_1\mu_0) - \beta_1 \{k_{ab}\alpha_0 + k_{bm}\mu_0\} \quad (6.17)$$

$$\frac{d\beta_2}{dt} = k_{bm}(\beta_0\mu_2 + 2\beta_1\mu_1 + \beta_2\mu_0) - \beta_2 \{k_{ab}\alpha_0 + k_{bm}\mu_0\} \quad (6.18)$$

Moléculas tipo B (Romero-Hernández et al.)

$$\frac{d\beta_0}{dt} = k_{bm}\beta_0\mu_0 - 2\beta_0 \{2k_{ab}\alpha_0 + k_{bm}\mu_0\} \quad (6.19)$$

$$\frac{d\beta_1}{dt} = k_{bm}(\beta_0\mu_1 + \beta_1\mu_0) - 2\beta_1 \{2k_{ab}\alpha_0 + k_{bm}\mu_0\} \quad (6.20)$$

$$\frac{d\beta_2}{dt} = k_{bm}(\beta_0\mu_2 + 2\beta_1\mu_1 + \beta_2\mu_0) - 2\beta_2 \{2k_{ab}\alpha_0 + k_{bm}\mu_0\} \quad (6.21)$$

Moléculas tipo M (Predici)

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{ab}\alpha_0\beta_0 + \frac{1}{2}k_{mm}\mu_0^2 - \mu_0 \{k_{am}\alpha_0 + k_{bm}\beta_0 + k_{mm}\mu_0\} \quad (6.22)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{ab}(\alpha_0\beta_1 + \alpha_1\beta_0) + k_{mm}\mu_0\mu_1 - \mu_1 \{k_{am}\alpha_0 + k_{bm}\beta_0 + k_{mm}\mu_0\} \quad (6.23)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{ab}(\alpha_0\beta_2 + 2\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_0) + \frac{1}{2}k_{mm}(2\mu_0\mu_2 + 2\mu_1^2) - \mu_2 \{k_{am}\alpha_0 + k_{bm}\beta_0 + k_{mm}\mu_0\} \quad (6.24)$$



**Moléculas tipo M (Romero-Hernández et al.)**

$$\frac{d\mu_0}{dt} = 2k_{ab}\alpha_0\beta_0 + 1k_{mm}\mu_0^2 - 2\mu_0 \{k_{am}\alpha_0 + k_{bm}\beta_0 + k_{mm}\mu_0\} \quad (6.25)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = 2k_{ab}(\alpha_0\beta_1 + \alpha_1\beta_0) + 2k_{mm}\mu_0\mu_1 - 2\mu_1 \{k_{am}\alpha_0 + k_{bm}\beta_0 + k_{mm}\mu_0\} \quad (6.26)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2k_{ab}(\alpha_0\beta_2 + 2\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_0) + 1k_{mm}(2\mu_0\mu_2 + 2\mu_1^2) - 2\mu_2 \{k_{am}\alpha_0 + k_{bm}\beta_0 + k_{mm}\mu_0\} \quad (6.27)$$

Como puede observarse en las ecuaciones de momentos para las moléculas A, B y M, la diferencia radica en los coeficientes que se encuentran en color rojo.

Hay que resaltar que los coeficientes que usamos para nuestro modelo son el doble, comparados con los que usa Predici. Esto explica la particularidad que encontrábamos cuando simulábamos una reacción tipo AB y multiplicábamos la constante de rapidez de reacción por 2 y se lograba una coincidencia exacta entre nuestro modelo y el de Predici.

Las ecuaciones de momentos corregidas (Dotson et al. y Predici usan coeficientes incorrectos) son las siguientes:

Moléculas tipo A

$$\frac{d\alpha_m}{dt} = 1k_{am} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \alpha_s \mu_{m-s} - 2\alpha_m \{2k_{ab}\beta_0 + k_{am}\mu_0\} \quad (6.28)$$

Moléculas tipo B

$$\frac{d\beta_m}{dt} = 1k_{bm} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \beta_s \mu_{m-s} - 2\beta_m \{2k_{ab}\alpha_0 + k_{bm}\mu_0\} \quad (6.29)$$



**Moléculas tipo M**

$$\frac{d\mu_m}{dt} = 2k_{ab} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \beta_s \alpha_{m-s} + k_{mm} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \mu_s \mu_{m-s} - 2\mu_m \left\{ k_{am} \alpha_0 + k_{bm} \beta_0 + k_{mm} \mu_0 \right\} \quad (6.30)$$

Las ecuaciones de momentos que usa Predici son las siguientes:

Moléculas tipo A

$$\frac{d\alpha_m}{dt} = k_{am} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \alpha_s \mu_{m-s} - \alpha_m \left\{ k_{ab} \beta_0 + k_{am} \mu_0 \right\} \quad (6.31)$$

Moléculas tipo B

$$\frac{d\beta_m}{dt} = k_{bm} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \beta_s \mu_{m-s} - \beta_m \left\{ k_{ab} \alpha_0 + k_{bm} \mu_0 \right\} \quad (6.32)$$

Moléculas tipo M

$$\frac{d\mu_m}{dt} = k_{ab} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \beta_s \alpha_{m-s} + \frac{1}{2} k_{mm} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \mu_s \mu_{m-s} - \mu_m \left\{ k_{am} \alpha_0 + k_{bm} \beta_0 + k_{mm} \mu_0 \right\} \quad (6.33)$$

Observando los coeficientes que usa Predici® podemos concluir que el programa maneja la polimerización por crecimiento en etapas (policondensación) como si se tratara de una polimerización por adición o crecimiento en cadena. Esto se podría corregir modificando las ecuaciones diferenciales que usa el programa directamente modificando código script o fortran.





6.5 Polimerización catalizada con superácidos de 1-propilisatina y bifenilo

El mecanismo de reacción para este sistema de polimerización corresponde al de una polimerización por pasos $A_2 + B_2$ con ciclación controlada cinéticamente, como se muestra en la **Tabla 2.8**.

Con base en el mecanismo anterior las ecuaciones de balance de materia para el método de integración secuencial directa (MISD) quedarían como se indica en la sección 6.5.1.

6.5.1 Ecuaciones de balance de materia

Moléculas tipo "A"

$$\frac{dP_{i,i-1}}{dt} = 1k_{am} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s-1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i,i-1} \left\{ 2k_{ab} \sum_{s=0}^{\infty} P_{s,s+1} + k_{am} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} \quad (6.34)$$

Moléculas tipo "B"

$$\frac{dP_{i-1,i}}{dt} = 1k_{bm} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i-1,i} \left\{ 2k_{ab} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s-1} + k_{bm} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} \quad (6.35)$$

Moléculas tipo "M"

$$\begin{aligned} \frac{dP_{i,i}}{dt} = & 2k_{ab} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s-1} + 1k_{mm} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s} P_{i-s,i-s} \\ & - 2P_{i,i} \left\{ k_{bm} \sum_{s=0}^{\infty} P_{s,s+1} + k_{am} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s-1} + k_{mm} \sum_{s=1}^{\infty} P_{s,s} \right\} - k_c \frac{P_{i,i}}{(iv)^2} \end{aligned} \quad (6.36)$$

Moléculas cíclicas tipo "R"

$$\frac{dR_i}{dt} = k_c \frac{P_{i,i}}{(iv)^2} \quad (6.37)$$





Para implementar el método de momentos en el caso $A_2 + B_2$ con ciclación realizamos el siguiente cambio de variable en los diferentes momentos, lo cual se deriva de la definición de momento para cada tipo de polímero que se muestra en la **Tabla 2.9**.

Cambio de variable para momentos 0

$$\hat{\alpha}_0 = \alpha_0 \quad (6.38)$$

$$\hat{\beta}_0 = \beta_0 \quad (6.39)$$

$$\hat{\mu}_0 = \mu_0 \quad (6.40)$$

$$\hat{\gamma}_0 = \gamma_0 \quad (6.41)$$

Cambio de variable para momentos 1

$$\hat{\alpha}_1 = 2\alpha_1 - \alpha_0 \quad (6.42)$$

$$\hat{\beta}_1 = 2\beta_1 - \beta_0 \quad (6.43)$$

$$\hat{\mu}_1 = 2\mu_1 \quad (6.44)$$

$$\hat{\gamma}_1 = 2\gamma_1 \quad (6.45)$$

Cambio de variable para momentos 2

$$\hat{\alpha}_2 = 4\alpha_2 - 4\alpha_1 + \alpha_0 \quad (6.46)$$

$$\hat{\beta}_2 = 4\beta_2 - 4\beta_1 + \beta_0 \quad (6.47)$$

$$\hat{\mu}_2 = 4\mu_2 \quad (6.48)$$

$$\hat{\gamma}_2 = 4\gamma_2 \quad (6.49)$$





Esto debido a que las moléculas de tipo A y B sólo poseen tamaño impar y las moléculas de tipo M y R sólo poseen un número par de unidades monoméricas.

Aplicando el método de momentos y el cambio de variable anterior se obtienen las ecuaciones de la sección 6.5.2.

6.5.2 Ecuaciones de momentos

Moléculas tipo "A"

$$\frac{d\hat{\alpha}_m}{dt} = k_{am} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \hat{\alpha}_s \hat{\mu}_{m-s} - 2\hat{\alpha}_m \left\{ 2k_{ab}\hat{\beta}_0 + k_{am}\hat{\mu}_0 \right\} \quad (6.50)$$

Moléculas tipo "B"

$$\frac{d\hat{\beta}_m}{dt} = k_{bm} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \hat{\beta}_s \hat{\mu}_{m-s} - 2\hat{\beta}_m \left\{ 2k_{ab}\hat{\alpha}_0 + k_{bm}\hat{\mu}_0 \right\} \quad (6.51)$$

Moléculas tipo "M"

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\mu}_m}{dt} = & 2k_{ab} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \hat{\beta}_s \hat{\alpha}_{m-s} + k_{mm} \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \hat{\mu}_s \hat{\mu}_{m-s} \\ & - 2\hat{\mu}_m \left\{ k_{am}\hat{\alpha}_0 + k_{bm}\hat{\beta}_0 + k_{mm}\hat{\mu}_0 \right\} - k_c \sum_{i=1}^{\infty} (2i)^m \frac{P_{i,i}}{(iv)^2} \end{aligned} \quad (6.52)$$

Moléculas cíclicas tipo "R"

$$\frac{d\hat{\gamma}_m}{dt} = k_c \sum_{i=1}^{\infty} (2i)^m \frac{P_{i,i}}{(iv)^2} \quad (6.53)$$

Donde "m" es el momento, ya sea 0, 1 ó 2.





Se procedió a probar una combinación del método de integración secuencial directa (**MISD**) y del método de momentos (**MM**), el cual consiste en resolver simultáneamente ambos sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias.

De esta manera se pueden obtener dos posibles sistemas de ecuaciones para modelar, el primero lo denominaremos “**método híbrido**” donde se resuelven las ecuaciones del **MISD** y **MM** simultáneamente truncando las sumas infinitas a un valor de tamaño de cadena N. Al segundo método, en el cual se sustituyen las sumas infinitas del **MISD** por sus equivalentes del método de momentos (**MM**), cuando sea posible, lo denominaremos “**método acoplado**”. En la siguiente sección se ahonda en el uso de estos métodos.

6.5.3 Método Híbrido

Moléculas tipo “A”

$$\frac{dP_{i,i-1}}{dt} = 1k_{am} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s-1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i,i-1} \left\{ 2k_{ab} \sum_{s=0}^N P_{s,s+1} + k_{am} \sum_{s=1}^N P_{s,s} \right\} \quad (6.54)$$

Moléculas tipo “B”

$$\frac{dP_{i-1,i}}{dt} = 1k_{bm} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i-1,i} \left\{ 2k_{ab} \sum_{s=1}^N P_{s,s-1} + k_{bm} \sum_{s=1}^N P_{s,s} \right\} \quad (6.55)$$

Moléculas tipo “M”

$$\frac{dP_{i,i}}{dt} = 2k_{ab} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s-1} + 1k_{mm} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s} P_{i-s,i-s} - 2P_{i,i} \left\{ k_{am} \sum_{s=1}^N P_{s,s-1} + k_{bm} \sum_{s=0}^N P_{s,s+1} + k_{mm} \sum_{s=1}^N P_{s,s} \right\} - k_c \frac{P_{i,i}}{(iv)^2} \quad (6.56)$$



**Moléculas cíclicas tipo “R”**

$$\frac{dR_i}{dt} = k_c \frac{P_{i,i}}{(iv)^{\frac{3}{2}}} \quad (6.57)$$

6.5.4 Método Acoplado**Moléculas tipo “A”**

$$\frac{dP_{i,i-1}}{dt} = 1k_{am} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s-1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i,i-1} \left\{ 2k_{ab} \hat{\beta}_0 + k_{am} \hat{\mu}_0 \right\} \quad (6.58)$$

Moléculas tipo “B”

$$\frac{dP_{i-1,i}}{dt} = 1k_{bm} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s} - 2P_{i-1,i} \left\{ 2k_{ab} \hat{\alpha}_0 + k_{bm} \hat{\mu}_0 \right\} \quad (6.59)$$

Moléculas tipo “M”

$$\begin{aligned} \frac{dP_{i,i}}{dt} = & 2k_{ab} \sum_{s=0}^{i-1} P_{s,s+1} P_{i-s,i-s-1} + 1k_{mm} \sum_{s=1}^{i-1} P_{s,s} P_{i-s,i-s} \\ & - 2P_{i,i} \left\{ k_{am} \hat{\alpha}_0 + k_{bm} \hat{\beta}_0 + k_{mm} \hat{\mu}_0 \right\} - k_c \frac{P_{i,i}}{(iv)^{\frac{3}{2}}} \end{aligned} \quad (6.60)$$

Moléculas cíclicas tipo “R”

$$\frac{dR_i}{dt} = k_c \frac{P_{i,i}}{(iv)^{\frac{3}{2}}} \quad (6.61)$$



A continuación, se analiza la comparación entre la simulación $A_2 + B_2$ resolviendo el método de Integración Secuencial Directa (**MISD**) y el Método de Momentos (**MM**) de forma consecutiva (**Método Híbrido**) o de forma simultánea (**Método Acoplado**) con los siguientes datos:

$k_{ab}=1$, $k_{bm}=1$, $k_{am}=1$, $k_{mm}=1$, $k_c=0$, $r=1$, $A_{20}=1$, $B_{20}=1$, $M_0=0$, $C_0=0$, $v=24.77$, $PM_0=58$.

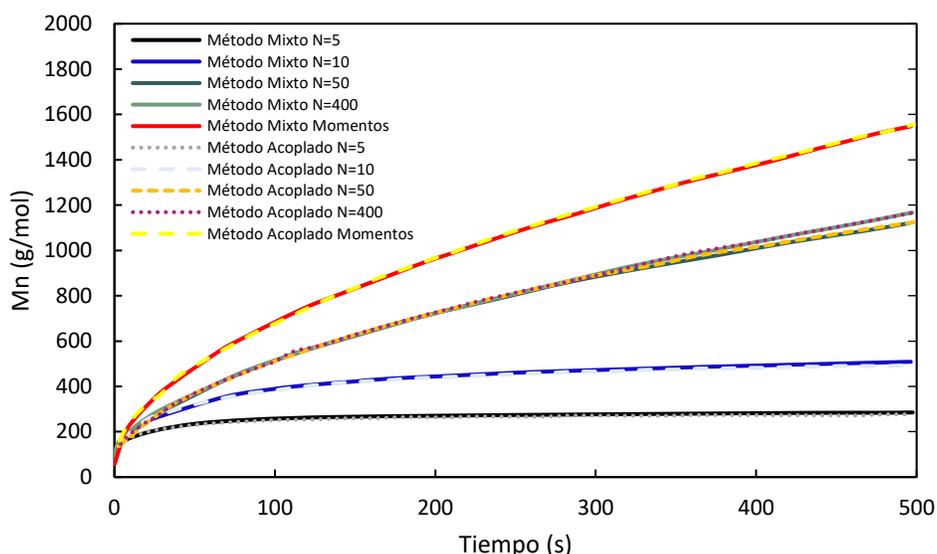


Figura 6.32. Evolución del promedio en número de masas molares (M_n) para la polimerización $A_2 + B_2$ sin ciclación aplicando el **Método Híbrido** y el **Método Acoplado**. Se usó un tamaño de truncamiento de cadena $N=5, 10, 50, 400$.

Al analizar la **Figura 6.32**, se puede observar que se obtienen prácticamente los mismos resultados numéricos para el promedio en número de masas molares (M_n) con ambos métodos (**Método híbrido** y **método acoplado**). Se observa también cómo el método de integración secuencial directa (**MISD**) converge lentamente a los valores obtenidos por el método de momentos conforme se aumenta el valor de tamaño de truncamiento de cadena (N). Ello implica que se pueden usar valores moderados de N para ajustar parámetros cinéticos usando el método de momentos (**MM**) para determinar promedios de masas molares y dispersidad de masa molar, lo cual permite ahorrar tiempo de cálculo.



Dado que se obtuvieron resultados numéricos similares por el **Método Híbrido** y el **Método Acoplado**, procederemos a examinar cuál de los dos métodos ofrece una reducción más significativa en el tiempo de cálculo.

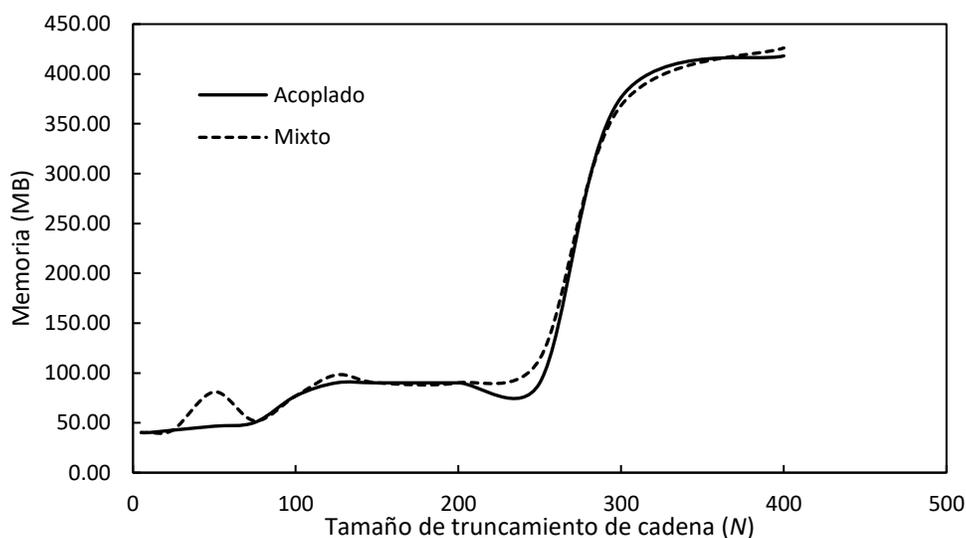


Figura 6.33. Comparación de memoria requerida para resolver el sistema de ODE's del Método Híbrido y del Método Acoplado en función del tamaño de cadena de truncamiento.

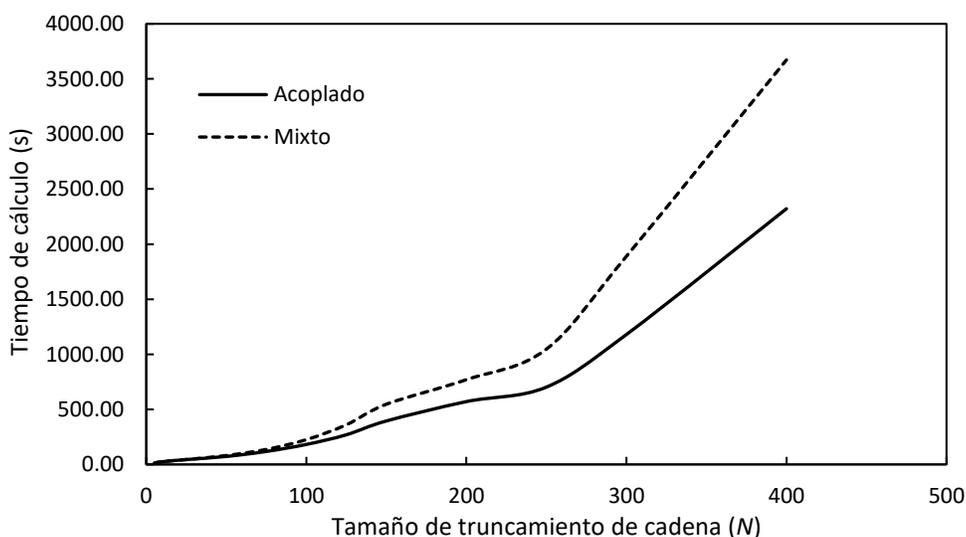


Figura 6.34. Comparación del tiempo de cálculo requerido para resolver el sistema de ODE's del Método Híbrido y Método Acoplado en función del tamaño de cadena de truncamiento.





Con este fin, representamos gráficamente la memoria y el tiempo de cálculo requeridos para resolver las ecuaciones diferenciales ordinarias con ambos métodos, en función del tamaño de truncamiento de cadena (N), como se muestra en las **Figuras 6.33** y **6.34**, respectivamente.

Se puede observar de la **Figura 6.33** que la memoria requerida por el Método Híbrido y Método Acoplado es muy parecida. Por otro lado, de la **Figura 6.34** se observa que el tiempo de cálculo necesario crece exponencialmente al aumentar el tamaño de truncamiento de cadena (N) pero es apreciablemente mayor para el Método Híbrido que para el Método Acoplado, lo cual significa que el Método Acoplado permite reducir el tiempo de cálculo requerido con una precisión similar a la del Método Híbrido.

Por las razones anteriores se elige el **Método Acoplado** para ajustar los datos de promedios de masa molecular (M_n , M_w) y dispersidad de masa molar (\mathcal{D}) para la polimerización por crecimiento en etapas catalizada con superácidos.

Para ello realizamos la siguiente simulación incorporando las reacciones de ciclación utilizando el **Método Acoplado**, con los siguientes parámetros:

$k_{ab}=1$, $k_{bm}=1$, $k_{am}=1$, $k_{mm}=1$, $k_c=0.01$, $r=1$, $A_{20}=1$, $B_{20}=1$, $M_0=0$, $C_0=0$, $v=24.77$, $PM_0=58$.

En la **Figura 6.35** se observa que los valores del promedio en número de masa molar (M_n) del MISD convergen lentamente al valor del método de momentos.

El método de momentos converge rápidamente, inclusive para tamaños de truncamiento de cadena (N) bajos.



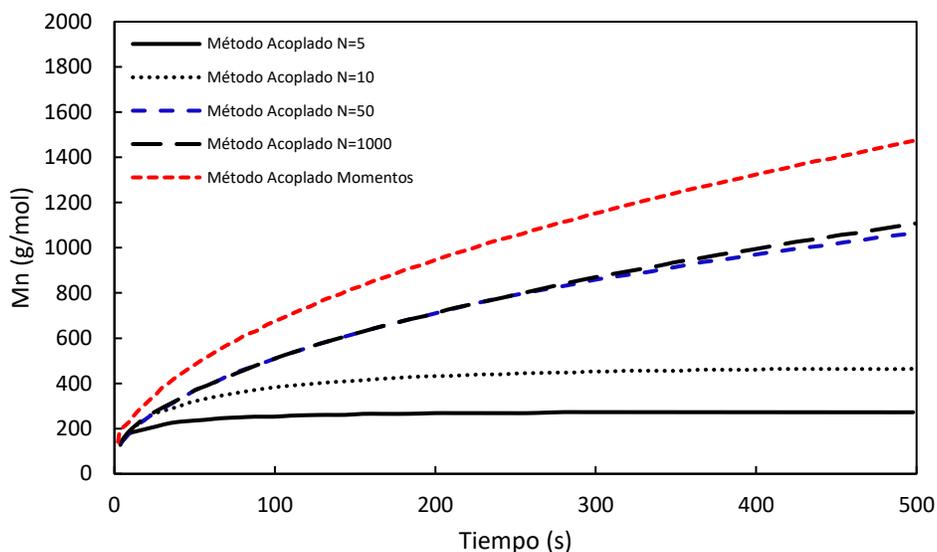


Figura 6.35. Evolución de masas molares promedio en número (M_n) de la polimerización $A_2 + B_2$ con ciclación para el método de momentos y el MISD para $N= 5, 10, 50, 1000$.

A continuación, se realiza el ajuste de parámetros para un conjunto de datos obtenidos por Cruz-Rosado et al. [14, 15].

La reacción entre 1-propilisatina (B_2) y bifenilo (A_2) con ácido trifílico y diclorometano fue desarrollada en diferentes proporciones estequiométricas.

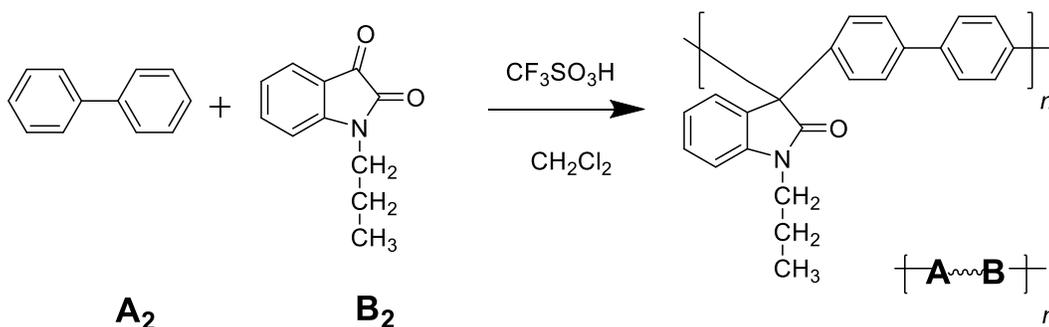


Figura 6.36 Esquema de polimerización para la polihidroalquilación catalizada por superácidos de 1-propilisatina y bifenilo. A_2 corresponde al monómero bifenilo y B_2 a la 1-propilisatina.

Las condiciones de reacción fueron las mismas: catalizador TFSA (5.6 mL, 0.063 mol) y disolvente CH_2Cl_2 (5.6 mL).

Se ajustaron los valores de las constantes cinéticas usando los datos de promedio en masa de masas molares (M_w) de la reacción PAC639.



Tabla 6.1. Condiciones de síntesis de polímeros

Reacción	A ₂ bifenilo (mol)	B ₂ 1-propilisatina (mol)	A ₂ bifenilo (mol/L)	B ₂ 1-propilisatina (mol/L)	A/B	Exceso estequiométrico
PAC 639	0.0045	0.00472	0.40179	0.42143	0.95	5%
PAC 640	0.0045	0.00495	0.40179	0.44196	0.91	10%

Las **Figuras 6.37 a 6.39** muestran los resultados de las simulaciones obtenidas usando el **Método Acoplado** con los siguientes parámetros:

$$k_{ab} = 4.17 \frac{L}{\text{mol} \cdot s}, k_{mm} = 0.151 \left(1 + 1.15 e^{\frac{t-7200}{7200}} \right) \frac{L}{\text{mol} \cdot s}, k_{am} = 0.75 \frac{L}{\text{mol} \cdot s}, k_{bm} = 2.49 \frac{L}{\text{mol} \cdot s},$$

$$k_c = 0.05 \frac{L}{\text{mol} \cdot s}, A_{20} = 0.40179 \frac{\text{mol}}{L}, B_{20} = \frac{A_{20}}{r} \frac{\text{mol}}{L}, M_{20} = 0 \frac{\text{mol}}{L}, C_{20} = 0 \frac{\text{mol}}{L}, \nu = 4,$$

$$PM_0 = 162.71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

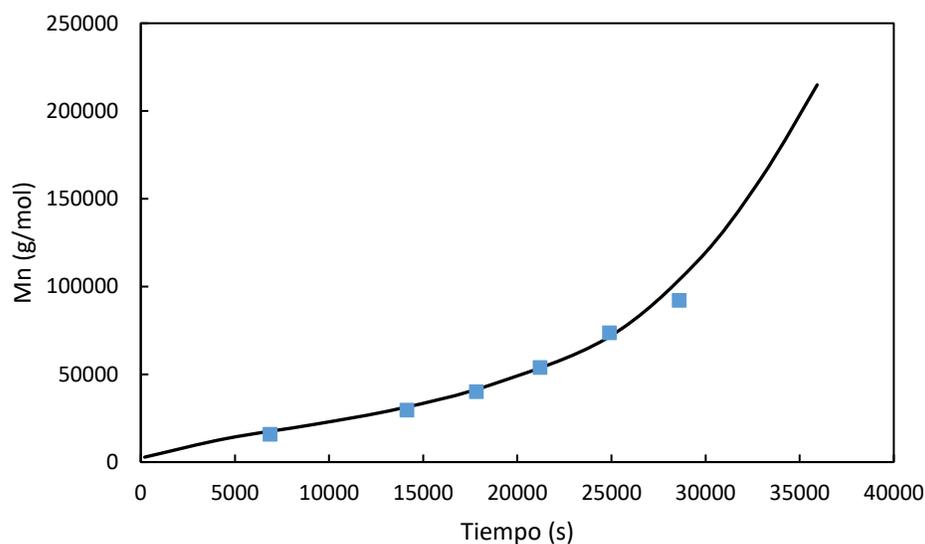


Figura 6.37 Evolución de promedio en número de masas molares (M_n) para la polimerización de 1-propilisatina con bifenilo a condición no estequiométrica ($r=0.95$) para polímero lineal. Línea sólida de color negro, simulación; puntos azules, datos experimentales.



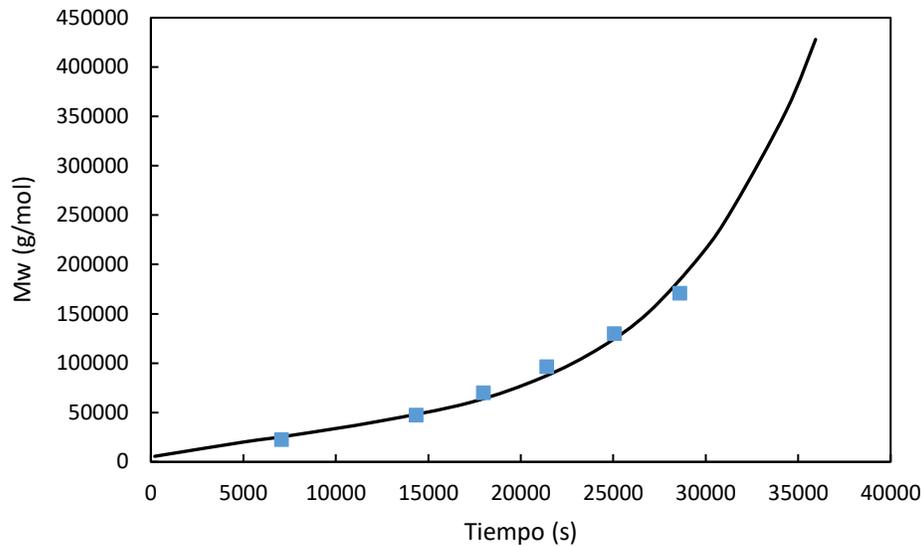


Figura 6.38 Evolución del promedio en masa de masas molares (M_w) para la polimerización de 1-propilisatina con bifenilo a condición no estequiométrica ($r=0.95$) para polímero lineal. Línea sólida de color negro, simulación; puntos azules, datos experimentales.

Las **Figuras 6.37** y **6.38** muestran la evolución de los promedios en número y masa de masa molar (M_n y M_w , respectivamente), para las especies lineales.

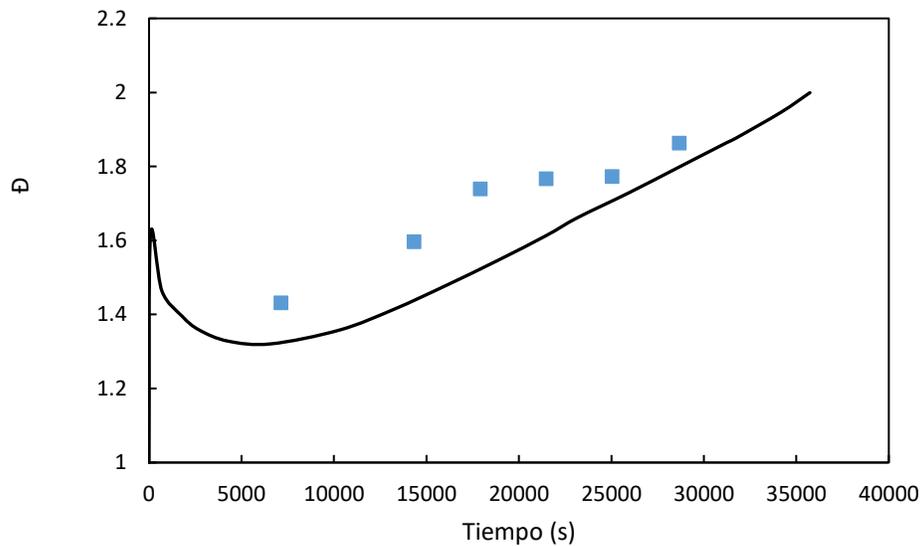


Figura 6.39 Evolución de dispersidad de masa molar (\bar{D}) para la polimerización de 1-propilisatina con bifenilo a condición no estequiométrica ($r=0.95$) para polímero lineal. Línea sólida de color negro, simulación; puntos azules, datos experimentales.



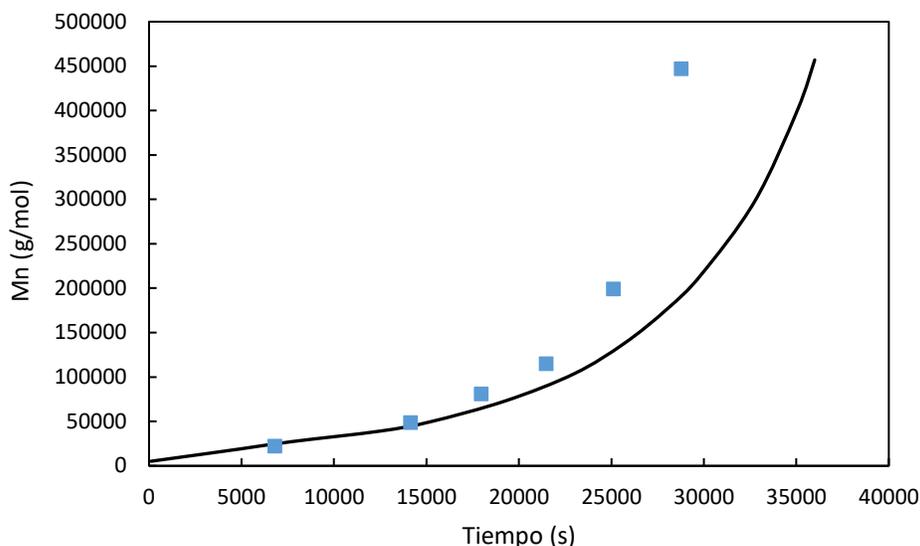


Figura 6.40 Evolución de promedio en número de masas molares (M_n) para la polimerización de 1-propilisatina con bifenilo a condición no estequiométrica ($r=0.91$) para polímero lineal. Línea sólida de color negro, simulación; puntos azules, datos experimentales.

En las **Figuras 6.37 a 6.39** se puede apreciar una buena concordancia entre los perfiles calculados y experimentales de M_n , M_w y \bar{D} para la polimerización lineal de 1-propilisatina con bifenilo, catalizada con superácidos, a $r=0.95$.

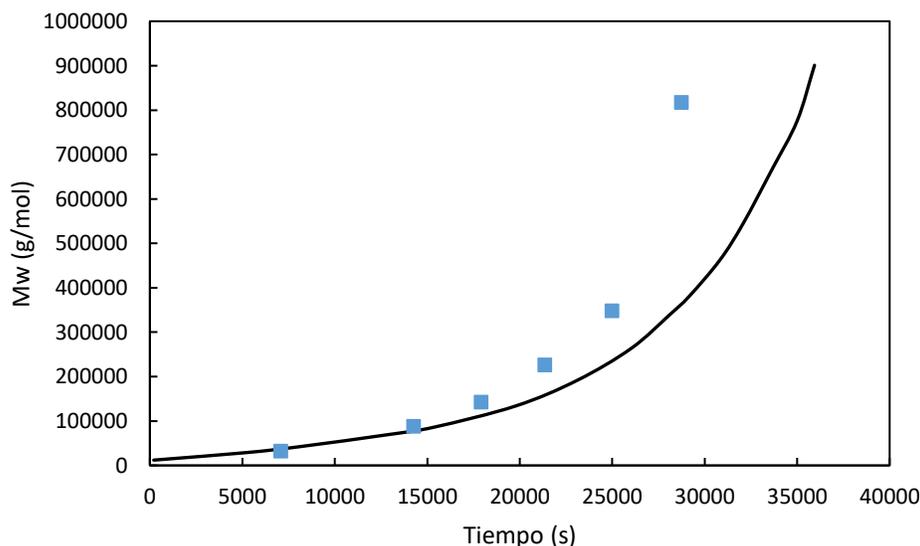


Figura 6.41 Evolución del promedio en masa de masas molares (M_w) para la polimerización de 1-propilisatina con bifenilo a condición no estequiométrica ($r=0.91$) para polímero lineal. Línea sólida de color negro, simulación; puntos azules, datos experimentales.

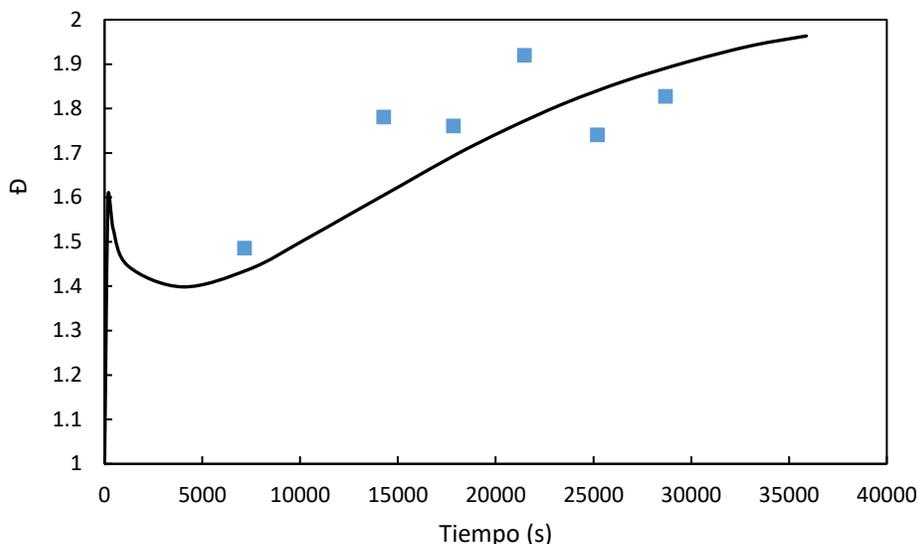


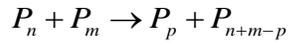
Figura 6.42 Evolución de dispersidad de masa molar (\bar{D}) para la polimerización de 1-propilisatina con bifenilo a condición no estequiométrica ($r=0.91$) para polímero lineal. Línea sólida de color negro, simulación; puntos azules, datos experimentales.

En las **Figuras 6.40 a 6.42** se observa buena concordancia entre los perfiles calculados y experimentales de M_n , M_w y \bar{D} para la polimerización lineal de 1-propilisatina con bifenilo catalizada con superácidos a condición no estequiométrica ($r=0.91$).

6.6 ROP de L,L-lactida con 1-dodecanol catalizada con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

En la producción de poliésteres, existen reacciones secundarias significativas conocidas como reacciones de distribución. Estas incluyen la alcoholisis, acidólisis, intercambio éster-éster intramolecular (también llamado penetración en el esqueleto o backbiting) e intermolecular (transesterificación) [60]. Estas reacciones son consideradas importantes en los procesos a granel y tienen impacto en la masa molar del producto final.

En sistemas de polimerización por apertura de anillo y en particular para polimerización de lactida llevada a cabo con catalizador, el intercambio intermolecular es el proceso de redistribución dominante y el mecanismo puede ser mostrado genéricamente como:



Donde P_j representa las moles o moléculas de cadenas activas con j unidades repetitivas.

En este trabajo, la simulación de la polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactida es examinado considerando un esquema cinético que involucra (a) activación reversible del catalizador, (b) propagación reversible, (c) transferencia reversible de cadena, (d) y (e) transesterificación intermolecular, como se muestra en la **Figura 6.43**.

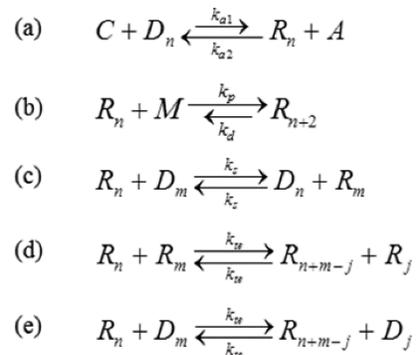


Figura 6.43 Esquema de polimerización por apertura de anillo (ROP) de L,L-lactida a 130°C: (a) activación reversible del catalizador, (b) propagación reversible, (c) transferencia reversible de cadena, (d) y (e) transesterificación intermolecular. Adaptado con permiso de Ref. [60] Copyright © 2014 American Chemical Society. Todos los derechos reservados.

Abordaremos la resolución de las ecuaciones de momentos empleando el enfoque de "momentos fraccionados" desarrollado por Szymanski [54] para el modelado de la polimerización ROP. En este caso específico el catalizador es octanoato estannoso ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) y se usa 1-dodecanol como cocatalizador. Los símbolos usados en el esquema previo corresponden a las siguientes especies químicas: $C = \text{Sn}(\text{Oct})_2$, $A = \text{OctH}$, $M = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, $R_0 = -\text{SnOR}$, $R_n = -\text{SnO}(\text{LA})_n\text{R}$, $D_0 = \text{HOR}$ y $D_n = \text{HO}(\text{LA})_n\text{R}$. Además, LA es la unidad repetitiva de lactoilo ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$) y $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

S_n y E_n indican las concentraciones de cadenas activas y durmientes respectivamente, las cuales nunca experimentaron reacciones de



transesterificación; T_n y F_n son cadenas activas (Véase la **Figura 6.44**) y durmientes producidas por transesterificación.

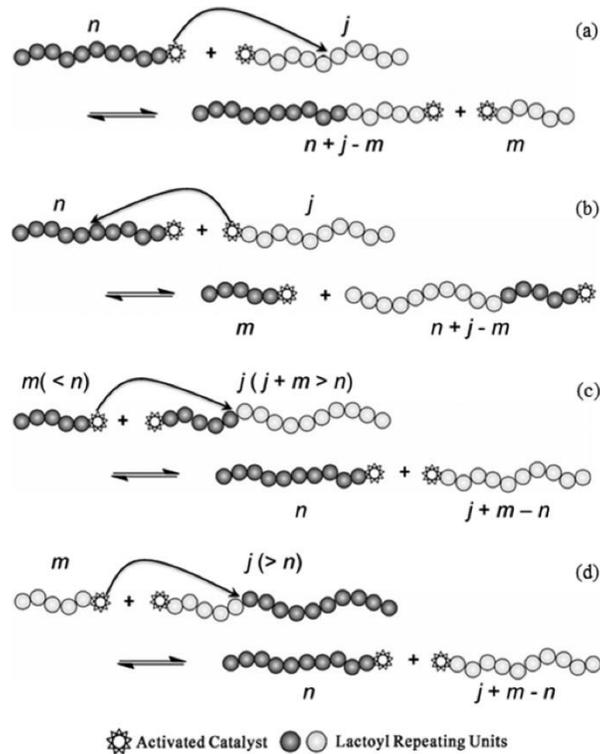


Figura 6.44 Ilustración esquemática de las reacciones de transesterificación intermolecular entre cadenas activas en la polimerización por apertura de anillo de L,L-lactida. Adaptado con permiso de Ref. [60] Copyright © 2014 American Chemical Society. Todos los derechos reservados.

Con base en el esquema de polimerización, las ecuaciones de balance de materia y de momentos quedan definidas como sigue [60]:

6.6.1 Ecuaciones de balance de materia

$$\frac{dC}{dt} = -k_{a1}C\mu_0^D + k_{a2}A\mu_0^R \quad (6.62)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_{a1}C\mu_0^D - k_{a2}A\mu_0^R \quad (6.63)$$



$$\frac{dM}{dt} = -k_p M \mu_0^R + k_d (\mu_0^R - R_1 - R_0) \quad (6.64)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{dt} = & k_{a1} C D_n - k_{a2} A R_n - k_p M R_n + k_d R_{n+2} \\ & + (1 - \delta_{n,0})(1 - \delta_{n,1})(k_p M R_{n-2} - k_d R_n) - k_s R_n \mu_0^D \\ & + k_s D_n \mu_0^R - k_{te} R_n (\mu_1^R - \mu_0^R + R_0 + \mu_1^D - \mu_0^D + D_0) \\ & - k_{te} (1 - \delta_{n,0})(1 - \delta_{n,1})(n - 1) R_n \mu_0^R \\ & + k_{te} (1 - \delta_{n,0}) \mu_0^R \sum_{i=n+1}^{\infty} (R_i + D_i) \\ & + k_{te} (1 - \delta_{n,0}) \sum_{i=0}^{n-1} \left(R_i \sum_{j=n-i+1}^{\infty} R_j \right) \end{aligned} \quad (6.65)$$

$$\begin{aligned} \frac{dD_n}{dt} = & -k_{a1} C D_n + k_{a2} A R_n + k_s R_n \mu_0^D - k_s D_n \mu_0^R \\ & - k_{te} (1 - \delta_{n,0})(1 - \delta_{n,1})(n - 1) D_n \mu_0^R \\ & + k_{te} (1 - \delta_{n,0}) \sum_{i=0}^{n-1} \left(R_i \sum_{j=n-i+1}^{\infty} D_j \right) \end{aligned} \quad (6.66)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_n}{dt} = & k_{a1} C E_n - k_{a2} A S_n - k_p M S_n + k_d S_{n+2} \\ & + (1 - \delta_{n,0})(1 - \delta_{n,1})(k_p M S_{n-2} - k_d S_n) - k_s S_n \mu_0^D \\ & + k_s E_n \mu_0^R - k_{te} S_n (\mu_1^R - \mu_0^R + R_0 + \mu_1^D - \mu_0^D + D_0) \\ & - k_{te} (1 - \delta_{n,0})(1 - \delta_{n,1})(n - 1) S_n \mu_0^R \end{aligned} \quad (6.67)$$

$$T_n = R_n - S_n \quad (6.68)$$





$$\frac{dE_n}{dt} = -k_{a1}CE_n + k_{a2}AS_n + k_sS_n\mu_0^D - k_sE_n\mu_0^R - k_{te}(1 - \delta_{n,0})(1 - \delta_{n,1})(n - 1)E_n\mu_0^R \quad (6.69)$$

$$F_n = D_n - E_n \quad (6.70)$$

6.6.2 Definición de momentos

$$\mu_i^X = \sum_{n=0}^{\infty} n^i X_n \quad (X = R; S; T; D; E; F) \quad (6.71)$$

6.6.3 Ecuaciones de momentos

$$\frac{d\mu_0^R}{dt} = k_{a1}C\mu_0^D - k_{a2}A\mu_0^R \quad (6.72)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0^S}{dt} = & k_{a1}C\mu_0^E - k_{a2}A\mu_0^S - k_d\mu_0^S\mu_0^D + k_d\mu_0^E\mu_0^R \\ & - k_{te}\mu_0^S(\mu_1^R - \mu_0^R + R_0 + \mu_1^D - \mu_0^D + D_0) \\ & - k_{te}\mu_0^R(\mu_1^S - \mu_0^S + S_0) \end{aligned} \quad (6.73)$$

$$\frac{d\mu_0^D}{dt} = -k_{a1}C\mu_0^D + k_{a2}A\mu_0^R \quad (6.74)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0^E}{dt} = & -k_{a1}C\mu_0^E + k_{a2}A\mu_0^S + k_d\mu_0^S\mu_0^D - k_d\mu_0^E\mu_0^R \\ & - k_{te}\mu_0^R(\mu_1^E - \mu_0^E + E_0) \end{aligned} \quad (6.75)$$





$$\frac{d\mu_i^T}{dt} = \frac{d\mu_i^R}{dt} - \frac{d\mu_i^S}{dt} \quad (6.76)$$

$$\frac{d\mu_i^F}{dt} = \frac{d\mu_i^D}{dt} - \frac{d\mu_i^E}{dt} \quad (6.77)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^R}{dt} = & k_{a1}C\mu_1^D - k_{a2}A\mu_1^R + 2k_pM\mu_0^R \\ & - 2k_d(\mu_0^R - R_1 - R_0) - k_s\mu_1^R\mu_0^D + k_s\mu_1^D\mu_0^R \\ & - k_{te}\mu_1^R(\mu_1^D - \mu_0^D + D_0) + \frac{1}{2}k_{te}\mu_0^R(\mu_2^D - \mu_1^D) \end{aligned} \quad (6.78)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^S}{dt} = & k_{a1}C\mu_1^E - k_{a2}A\mu_1^S + 2k_pM\mu_0^S - 2k_d(\mu_0^S - S_1 - S_0) \\ & - k_s\mu_1^S\mu_0^D + k_s\mu_1^E\mu_0^R - k_{te}\mu_1^S(\mu_1^R - \mu_0^R + R_0 + \mu_1^D \\ & - \mu_0^D + D_0) - k_{te}\mu_0^R(\mu_2^S - \mu_1^S) \end{aligned} \quad (6.79)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^D}{dt} = & k_{a1}C\mu_1^D + k_{a2}A\mu_1^R + k_s\mu_1^R\mu_0^D - k_s\mu_1^D\mu_0^R \\ & - \frac{1}{2}k_{te}\mu_0^R(\mu_2^D - \mu_1^D) + k_{te}\mu_1^R(\mu_1^D - \mu_0^D + D_0) \end{aligned} \quad (6.80)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^E}{dt} = & -k_{a1}C\mu_1^E + k_{a2}A\mu_1^S + k_s\mu_1^S\mu_0^D - k_s\mu_1^E\mu_0^R \\ & - k_{te}\mu_0^R(\mu_2^E - \mu_1^E) \end{aligned} \quad (6.81)$$





$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2^R}{dt} &= k_{a1}C\mu_2^D - k_{a2}A\mu_2^R + 4k_pM(\mu_1^R + \mu_0^R) \\
&\quad - 4k_d(\mu_1^R - \mu_0^R + R_0) - k_j\mu_2^R\mu_0^D + k_j\mu_2^D\mu_0^R \\
&\quad - \frac{1}{3}k_{te}\mu_0^R(\mu_3^R - \mu_1^R) - k_{te}\mu_2^R(\mu_1^D - \mu_0^D + D_0) \\
&\quad + k_{te}\mu_1^R(\mu_2^R - \mu_1^R) + \frac{1}{6}k_{te}\mu_0^R(2\mu_3^D - 3\mu_2^D + \mu_1^D)
\end{aligned} \tag{6.82}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2^S}{dt} &= k_{a1}C\mu_2^E - k_{a2}A\mu_2^S + 4k_pM(\mu_1^S + \mu_0^S) \\
&\quad - 4k_d(\mu_1^S - \mu_0^S + S_0) - k_j\mu_2^S\mu_0^D + k_j\mu_2^E\mu_0^R \\
&\quad - k_{te}\mu_2^S(\mu_1^R - \mu_0^R + R_0 + \mu_1^D - \mu_0^D + D_0) \\
&\quad - k_{te}\mu_0^R(\mu_3^S - \mu_2^S)
\end{aligned} \tag{6.83}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2^D}{dt} &= -k_{a1}C\mu_2^D + k_{a2}A\mu_2^R + k_j\mu_2^R\mu_0^D - k_j\mu_2^D\mu_0^R \\
&\quad + k_{te}\mu_2^R(\mu_1^D - \mu_0^D + D_0) + k_{te}\mu_1^R(\mu_2^D - \mu_1^D) \\
&\quad + \frac{1}{6}k_{te}\mu_0^R(-4\mu_3^D + 3\mu_2^D + \mu_1^D)
\end{aligned} \tag{6.84}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2^E}{dt} &= -k_{a1}C\mu_2^E + k_{a2}A\mu_2^S + k_j\mu_2^S\mu_0^D - k_j\mu_2^E\mu_0^R \\
&\quad - k_{te}\mu_0^R(\mu_3^E - \mu_2^E)
\end{aligned} \tag{6.85}$$

6.6.4 Fórmula de cerradura

$$\mu_3 = \frac{\mu_2}{\mu_1\mu_0}(2\mu_0\mu_2 - \mu_1^2) \tag{6.86}$$





Ésta última fórmula es obtenida por Hulburt y Katz [61]. A partir de la evaluación de los momentos de los primeros tres órdenes (0, 1 y 2), se puede estimar cualquier momento de diferente orden n con la siguiente ecuación:

$$\mu_n = \frac{(n+b-1)!}{(b-1)!} \frac{\mu_0}{(b/a)^n} \quad (6.87)$$

6.6.5 Distribución de masas molares de cada población de polímero

$$n^2 \cdot f(n) \quad (6.88)$$

$$f(n) = \frac{b}{a} p^{(b)}(z) \lambda_0 \quad (6.89)$$

Donde n es la longitud de cadena, z una longitud de cadena modificada ($z = b \cdot n/a$)

y $p^{(b)}(n)$ es la distribución Γ definida como:

$$p^{(b)}(z) = \frac{1}{(b-1)!} z^{b-1} \exp(-z) \quad (6.90)$$

Donde a y b son parámetros característicos evaluados como función de los primeros tres momentos de las distribuciones desconocidas (μ_0 , μ_1 y μ_2) y relacionadas a su forma y amplitud como sigue:

$$a = \frac{\mu_1}{\mu_0}, \quad b = \frac{a^2}{\left(\frac{\mu_2}{\mu_0} - a^2\right)} \quad (6.91)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias anterior se resolvió utilizando la biblioteca numérica LSODE [39] en un software matemático comercial. Debido a que en el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias planteado se busca resolver las ecuaciones de momentos fraccionados, se procedió a realizar un





truncamiento de cadena (N) usando la misma metodología aplicada en el artículo publicado anteriormente por nuestro grupo de trabajo [13].

De esta manera, a las moléculas de polímero R, D y S cuyo tamaño de cadena sea mayor a N se les asignará una concentración de cero. Esto no afecta a los resultados obtenidos para las ecuaciones de momentos fraccionados debido a que dichas ecuaciones convergen rápidamente a diferencia del método de integración directa, cuya convergencia es lenta y requiere el cálculo de tamaños de cadena grandes.

Este efecto se muestra en la **Figura 6.45**, donde se utilizaron los parámetros cinéticos reportados en la literatura [60] que se muestran en la **Tabla 6.2** y las condiciones iniciales reportadas en la **Tabla 6.3**.

Tabla 6.2. Parámetros cinéticos de la ROP de L,L-lactida a 130°C^f

Parámetros	Símbolo, unidades	Valor
Coefficiente de rapidez de activación reversible del catalizador (a), (b)	k_{a1} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	1x10 ⁶
Coefficiente de rapidez de propagación reversible (c), (d)	k_p , L mol ⁻¹ s ⁻¹	4500
Coefficiente de rapidez de transferencia de cadena reversible (e), (f), (g)	k_s , L mol ⁻¹ s ⁻¹	1x10 ⁶
Coefficiente de rapidez de transesterificación intermolecular (h), (i)	k_{te} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	6
Concentración de equilibrio del monómero	M_{eq} , mol L ⁻¹	0.106
Constante de equilibrio de activación reversible del catalizador	K_{eq}	0.045
Coefficiente de rapidez de activación reversible del catalizador	k_{a2} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{k_{a1}}{K_{eq}}$
Coefficiente de rapidez de propagación reversible	k_d , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{k_p}{10}$

^f Adaptado con permiso de Ref. [60] Copyright © 2014 American Chemical Society. Todos los derechos reservados.



**Tabla 6.3.** Condiciones iniciales de la ROP de L,L-lactida a 130°C ⁹

Parámetros	Símbolo, unidades	Valor
Concentración inicial de monómero	M_0 , mol L ⁻¹	10
Concentración inicial de catalizador	C_0 , mol L ⁻¹	$\frac{M_0}{1000}$
Concentración inicial de cocatalizador	D_0 , mol L ⁻¹	$80 \cdot C_0$
Concentración de ácido octanoico	A_0 , mol L ⁻¹	0
Concentración inicial de polímero vivo	R_0 , mol L ⁻¹	1×10^{-16}

⁹ Adaptado con permiso de Ref. [60] Copyright © 2014 American Chemical Society. Todos los derechos reservados.

En la **Tabla 6.3** se muestra que no se tomó la concentración inicial de monómero como igual a la concentración de equilibrio, lo cual se debe a que inicialmente la concentración de monómero debe ser mayor a esta última. Se estimó en este trabajo que el valor de concentración inicial de monómero debe estar alrededor de 10 M para las condiciones iniciales reportadas. En la **Tabla 6.2** se puede observar que el coeficiente de rapidez de activación reversible del catalizador, k_{a2} , se calculó usando la constante de equilibrio, K_{eq} , correspondiente. No se reporta el valor de k_d en Yu et al. [60] por lo que le asignamos un valor de $k_p/10$; más adelante se analizará la sensibilidad del sistema de polimerización al cambio en este parámetro cinético.

Adicionalmente, las ecuaciones para calcular el promedio en número de tamaño de cadena (r_N), promedio en masa de tamaño de cadena (r_W), y la dispersidad de masa molar (\mathcal{D}) son las siguientes:





$$r_N = \frac{\mu R_1 + \mu S_1 + \mu D_1 + \mu E_1 + \mu T_1 + \mu F_1}{\mu R_0 + \mu S_0 + \mu D_0 + \mu E_0 + \mu T_0 + \mu F_0} \quad (6.92)$$

$$r_W = \frac{\mu R_2 + \mu S_2 + \mu D_2 + \mu E_2 + \mu T_2 + \mu F_2}{\mu R_1 + \mu S_1 + \mu D_1 + \mu E_1 + \mu T_1 + \mu F_1} \quad (6.93)$$

$$\mathbb{D} = \frac{r_N}{r_W} \quad (6.94)$$

En la **Figura 6.45** se aprecia que no existen diferencias apreciables en la distribución en masa de masas molares ($w(n)$) al variar el tamaño de truncamiento de cadena N , lo cual era de esperarse debido a que el método de momentos fraccionados converge rápidamente, a diferencia del método de integración directa cuya convergencia es lenta [48].

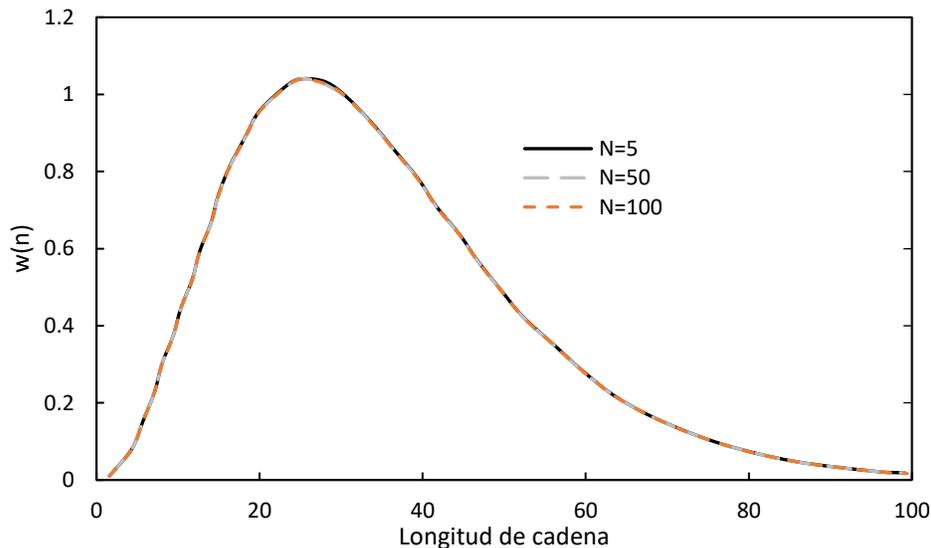


Figura 6.45. Distribución en masa de masas molares $w(n)$ para diferentes tamaños de truncamiento de cadena N .

En la **Figura 6.46** se analiza el efecto que la constante de rapidez de propagación reversible, k_d , en la distribución en masa de masas molares. Como puede observarse, mientras el valor de k_d sea mucho menor que k_p , la distribución en masa de tamaños de cadena no presenta cambios muy notables.





Por otro lado, valores mayores de k_d y en el caso graficado cuando $k_d = k_p$, hacen que la distribución de masas molares se desplace hacia la izquierda, lo cual implica que valores grandes de k_d generan menores tamaños promedio de cadena.

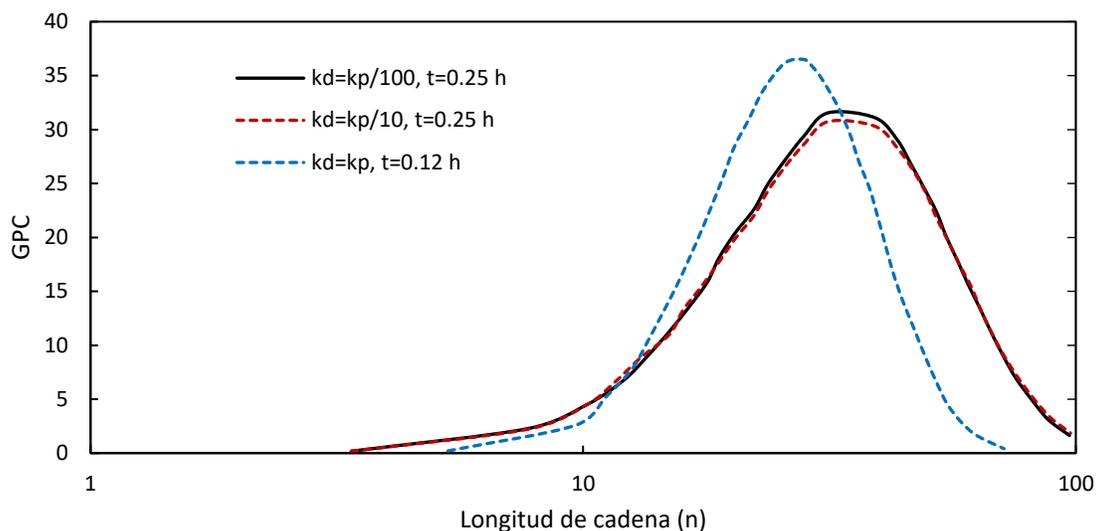


Figura 6.46. Distribución GPC contra longitud de cadena para diferentes valores de k_d .

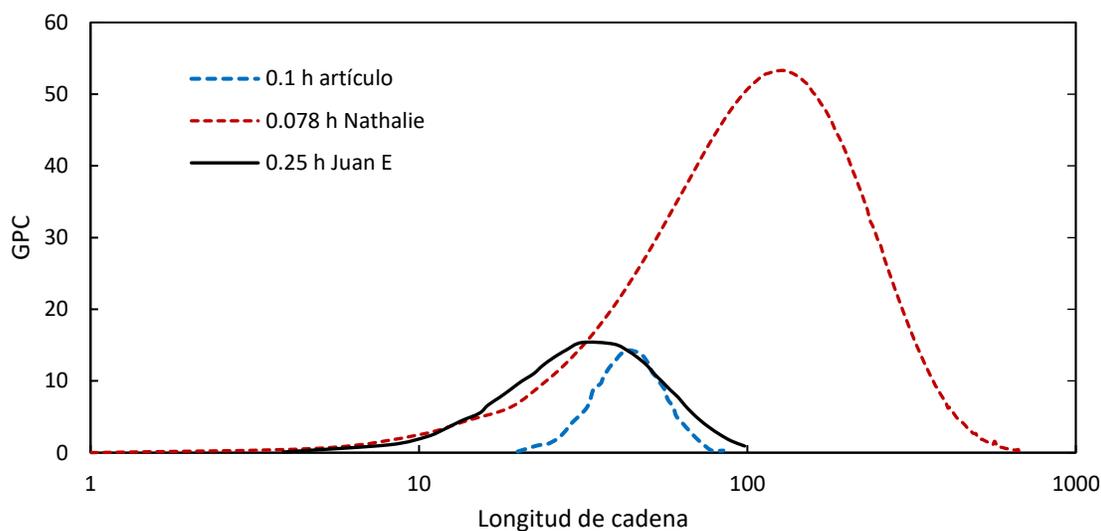


Figura 6.47. Distribución GPC contra longitud de cadena: método de momentos [60] a 0.1 h, simulación del grupo (Nathalie) usando Predici a 0.078 h [62] y la simulación realizada en este trabajo a 0.25 h, con un factor de ajuste de 0.5.





En la **Figura 6.47**, se comparan las distribuciones GPC contra longitud de cadena del artículo del grupo de Morbidelli contra la simulación realizada en Predici® por la alumna Nathalie durante su estancia académica de licenciatura, y contra la simulación realizada en este trabajo. Como puede observarse existe una diferencia significativa entre los tres perfiles de distribución GPC, lo cual se debe principalmente a que en el artículo no se reportan los valores del parámetro cinético k_d , ni se indica el valor exacto de M_0 , de tal manera que el sistema resulta muy sensible a estos parámetros. También resulta interesante indicar que la distribución obtenida con el método de momentos fraccionados sólo es una distribución más probable, ya que la distribución completa sólo puede ser obtenida mediante el método de integración directa, el cual tiene como desventaja el alto consumo de tiempo de simulación.

A continuación, en la **Figura 6.48** se presenta la evolución de la distribución en masa de masas molares $w(n)$ contra longitud de cadena para diferentes tiempos de reacción, usando las condiciones iniciales reportadas en las **Tablas 6.2** y **6.3**.

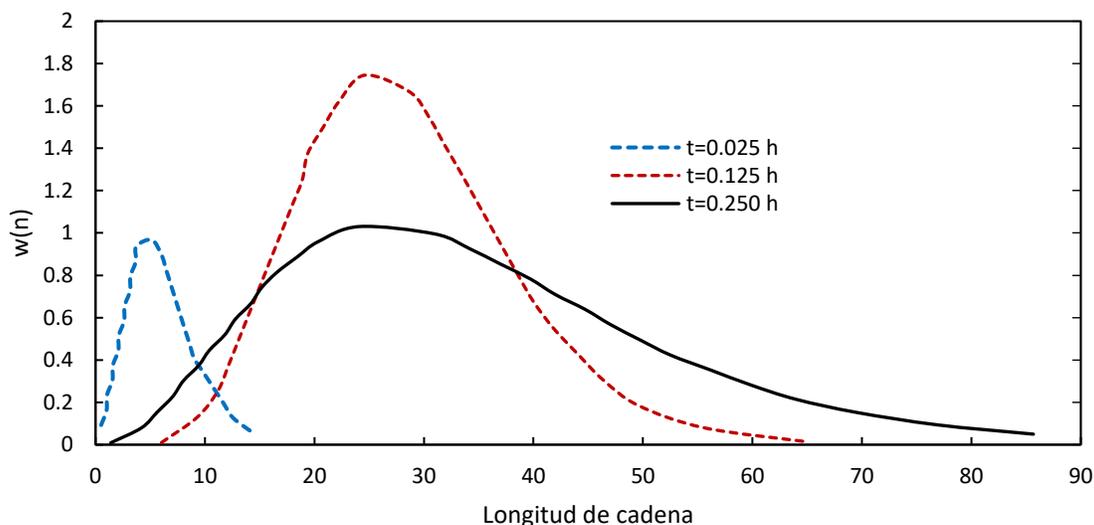


Figura 6.48. Distribución en masa de masas molares $w(n)$ contra longitud de cadena para diferentes tiempos de reacción.





Como puede observarse en la **Figura 6.48**, al aumentar el tiempo de reacción el primer efecto que se obtiene es un aumento en el tamaño promedio de cadena, lo cual se puede verificar con el desplazamiento de las curvas hacia la derecha. Posteriormente a tiempos mayores se observa un ensanchamiento de la curva de distribución.

En la **Figura 6.49** se muestra la concentración de monómero contra tiempo. Se observa que se escogió como concentración inicial $M_0=10$ M, debido a que con esta concentración se alcanza al equilibrio a una concentración similar a la $M_{eq}=0.106$ mol/L reportada por Yu et al. [60].

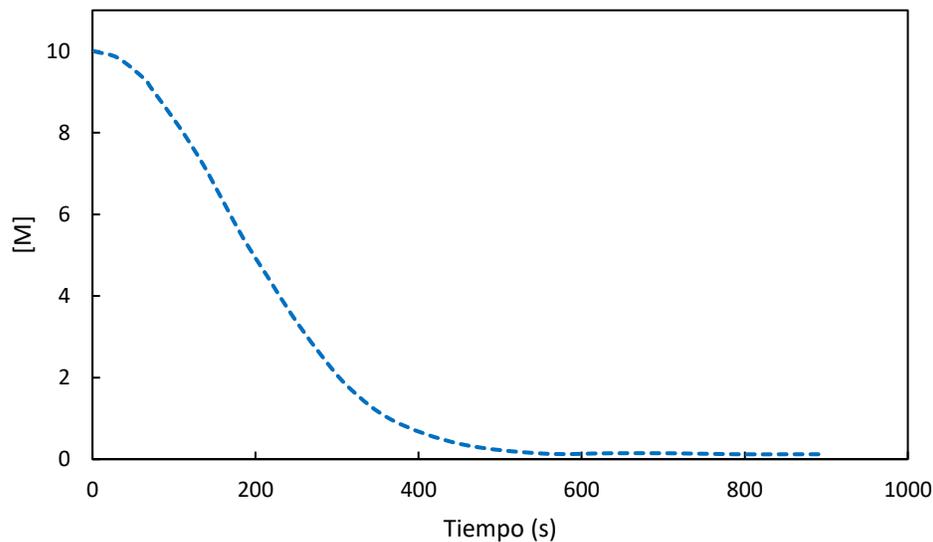


Figura 6.49. Concentración de monómero contra tiempo.

En la **Figura 6.50** se muestra la evolución del promedio en número de tamaño de cadena (r_N) contra tiempo.

En la **Figura 6.51** se observa que la dispersidad de masa molar se mantuvo por encima de 1 y contenida dentro del intervalo de 1 a 1.5 durante todo el tiempo de reacción de la simulación, lo cual es congruente con resultados experimentales reportados para este tipo de sistemas [63].



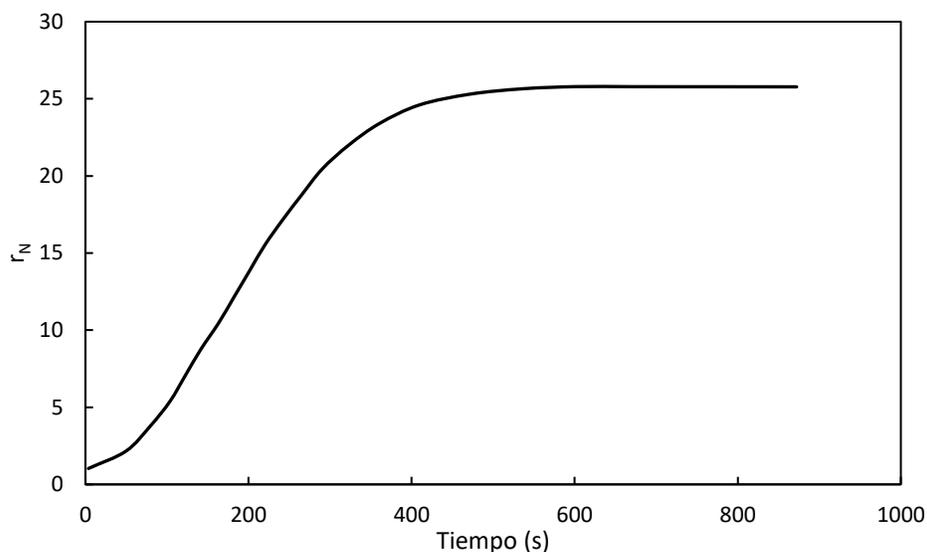


Figura 6.50. Promedio en número de tamaño de cadena (r_N) contra tiempo.

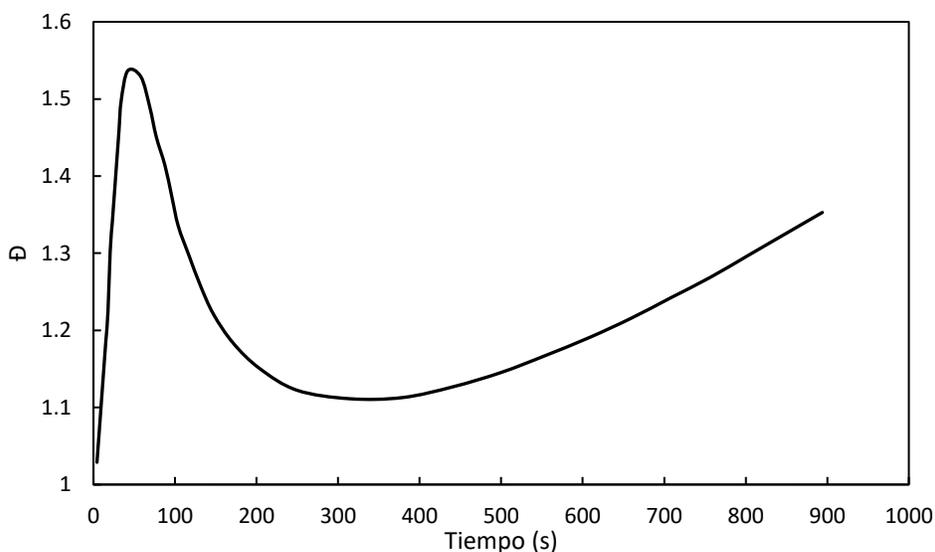


Figura 6.51. Dispersidad de masa molar (\bar{D}) contra tiempo.

Se puede ver en la **Figura 6.52** que la conversión o consumo de catalizador es baja durante todo el tiempo de reacción, lo cual tiene sentido si recordamos que el papel del catalizador es acelerar la reacción y regenerarse en cada ciclo catalítico, por lo que un consumo bajo significa que el catalizador no se está desactivando de manera apreciable durante el transcurso de la polimerización.

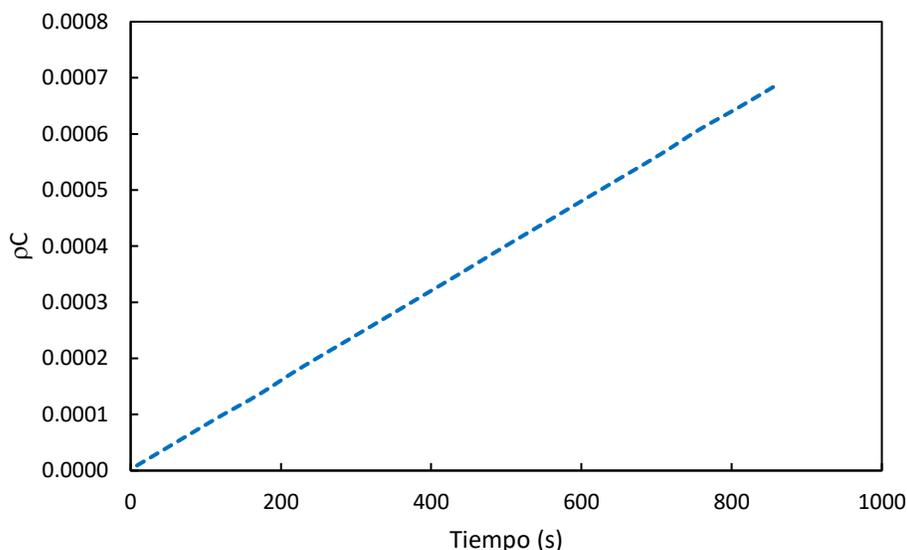


Figura 6.52. Conversión de catalizador (ρC) contra tiempo.

En la **Figura 6.53** se muestra una gráfica de conversión de monómero (M) contra tiempo. Se puede apreciar cómo la conversión de monómero alcanza un valor de equilibrio menor a 1, lo cual se debe principalmente a que el mecanismo de ROP de lactonas considera diferentes etapas reversibles por lo que se alcanza una concentración de equilibrio de monómero.

En la **Figura 6.54**, se muestra una gráfica de conversión de cocatalizador contra tiempo. Puede apreciarse cómo el consumo de cocatalizador es relativamente rápido y alcanza una conversión total de 100%, lo cual se debe a que el cocatalizador tiene la función de activar al catalizador y permitir el inicio de la reacción de polimerización para la generación y propagación de polímero vivo por lo que su consumo debe ser relativamente rápido.



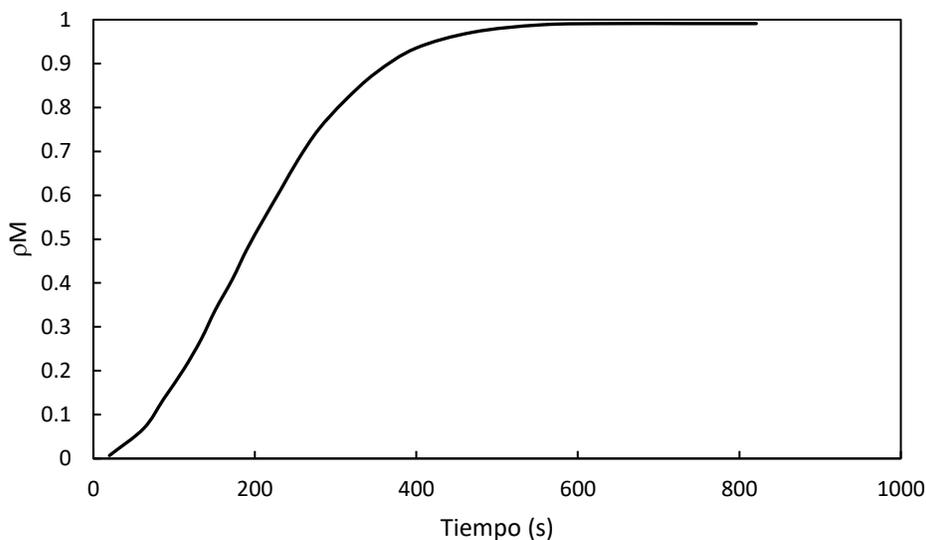


Figura 6.53. Conversión de monómero (ρM) contra tiempo.

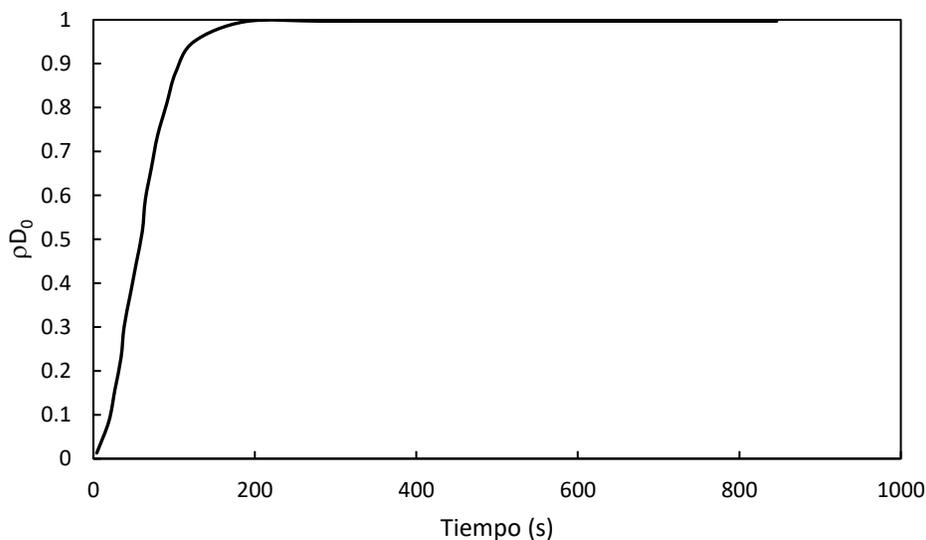


Figura 6.54. Conversión de cocatalizador (ρD_0) contra tiempo.

En la **Figura 6.55** se muestra la evolución del promedio en número de tamaño de cadena (r_n) contra conversión, el cual muestra un comportamiento lineal, el cual es común para ROP, como se muestra en la **Figura 2.1(c)**. Como es típico de las polimerizaciones vivas, todas las cadenas activas e inactivas se forman al comienzo de la polimerización y se mantienen en una cantidad constante a lo largo de la reacción [60].



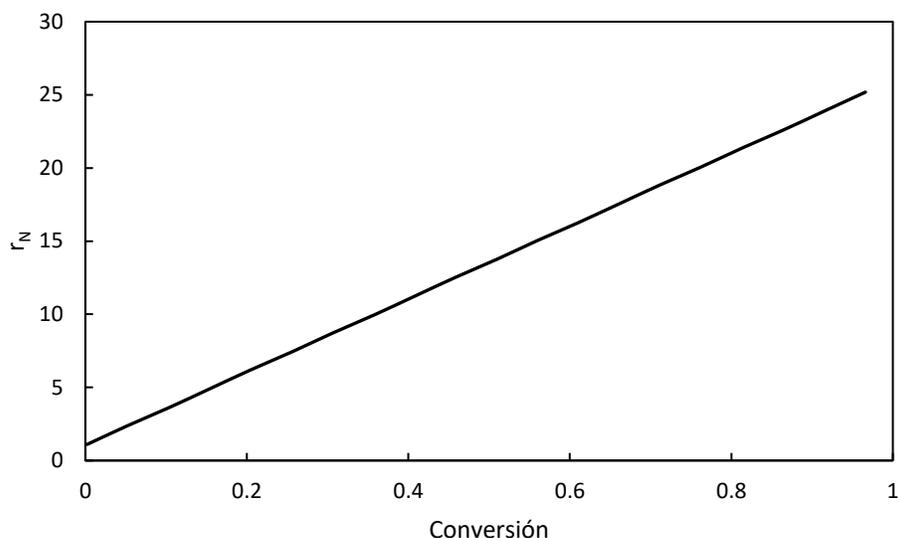


Figura 6.55. Promedio en número de tamaño de cadena (r_N) contra conversión.

6.7 ROP de L,L-lactida con etilenglicol (EG) catalizada por LiCl

En la **Figura 6.56** se muestra el esquema de polimerización para este caso. En una primera etapa se produce una coordinación entre el monómero y el centro metálico ácido de Lewis. El monómero, en un segundo paso, es insertado consecutivamente en el enlace metal-alcóxido, vía adición nucleófila, seguida de una apertura del anillo. Por último, el proceso de polimerización es finalizado mediante la hidrólisis de la especie propagante [26].



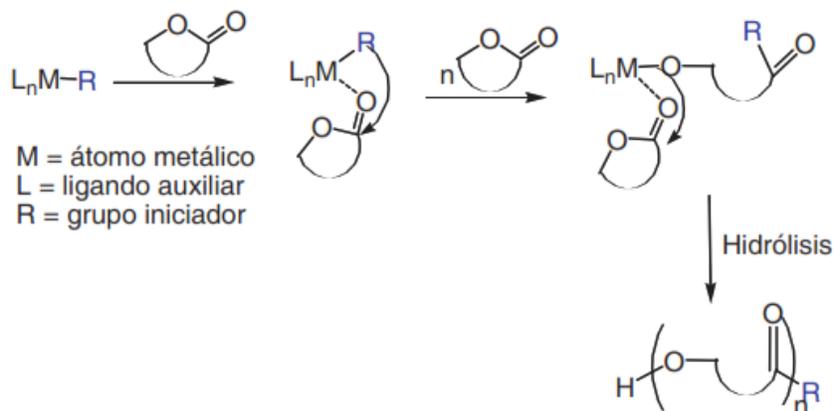


Figura 6.56. Mecanismo para la reacción de polimerización por apertura de anillo de ésteres cíclicos [26].

En lo que respecta al tipo de monómero, actualmente existe un gran interés por los procesos de polimerización vía ROP de caprolactonas y lactidas. De entre todos los monómeros hay que destacar por su interés al monómero lactida (LA). LA es el diéster cíclico del ácido láctico y puede existir en forma de sus tres estereoisómeros, D-LA, L-LA y meso-LA (**Figura 6.57**) [26].

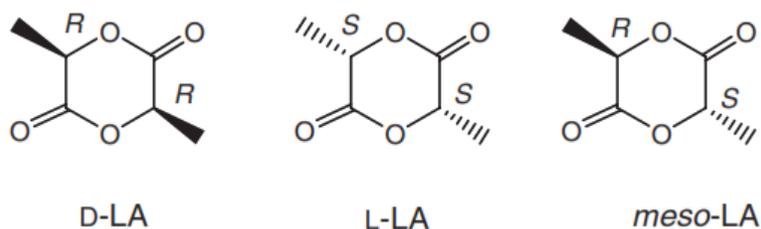


Figura 6.57. Isómeros de lactida [26].

Recientemente se está prestando especial atención a la investigación de iniciadores de metales considerados biocompatibles [64-68]. Es usual que queden embebidas trazas del iniciador en la estructura del polímero en los procesos de polimerización. Es de vital importancia que el metal sea biológicamente benigno para cualquier polímero de interés en el campo de la biomedicina de forma tal que cualquier traza residual presente en el metal no resulte un inconveniente en las propiedades del material obtenido. En este contexto, Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, o Fe se presentan como metales muy atractivos para la preparación de iniciadores que



han de reunir estas características [26]. Se han propuesto una amplia y diversa variedad de iniciadores amigables con los metales (“friendly metals”) con distintos tipos de ligandos auxiliares para procesos ROP. Un gran número de ellos son muy activos en este tipo de procesos, además de ser capaces de ejercer un elevado control sobre la estructura del polímero derivado [69].

En este trabajo, se realizó la simulación de la polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactida partiendo del esquema de polimerización mostrado en la **Figura 6.43**.

Se resolvieron las ecuaciones de momentos utilizando el método de “momentos fraccionados” propuesto por Szymanski [54].

En este caso específico el catalizador fue LiCl y el cocatalizador usado fue etilenglicol (EG). Los símbolos usados en el esquema previo corresponden a las siguientes especies químicas: C=LiCl, A=HCl, M=C₆H₈O₄, R₀= -LiOR, R_n= -LiO(LA)_nR, D₀=HOR y D_n=HO(LA)_nR. Además, LA es la unidad repetitiva de lactoilo (C₃H₄O₂) y R=-(CH₂)₂OH ó MGlc.

S_n y E_n indican las concentraciones de cadenas activas y durmientes respectivamente, las cuales nunca experimentaron reacciones de transesterificación. T_n y F_n son cadenas activas y durmientes producidas por transesterificación.

Las ecuaciones de balance de materia y de momentos corresponden a las **Ecuaciones (6.62) a (6.87)**. La distribución de pesos moleculares de cada población de polímero se obtiene con las **Ecuaciones (6.88) a (6.91)**.

Las ecuaciones para calcular el promedio en número de masa molar (M_n), promedio en masa de masa molar (M_w) y la dispersidad de masa molar (\mathcal{D}) son las siguientes:



$$M_n = \left(\frac{\mu R_1 + \mu S_1 + \mu D_1 + \mu E_1 + \mu T_1 + \mu F_1}{\mu R_0 + \mu S_0 + \mu D_0 + \mu E_0 + \mu T_0 + \mu F_0} \right) \cdot PM_0 \quad (6.95)$$

$$M_w = \left(\frac{\mu R_2 + \mu S_2 + \mu D_2 + \mu E_2 + \mu T_2 + \mu F_2}{\mu R_1 + \mu S_1 + \mu D_1 + \mu E_1 + \mu T_1 + \mu F_1} \right) \cdot PM_0 \quad (6.96)$$

$$\mathbb{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad (6.97)$$

En la **Figura 6.58** se muestran los dos sistemas de reacción que fueron modelados en el presente trabajo.

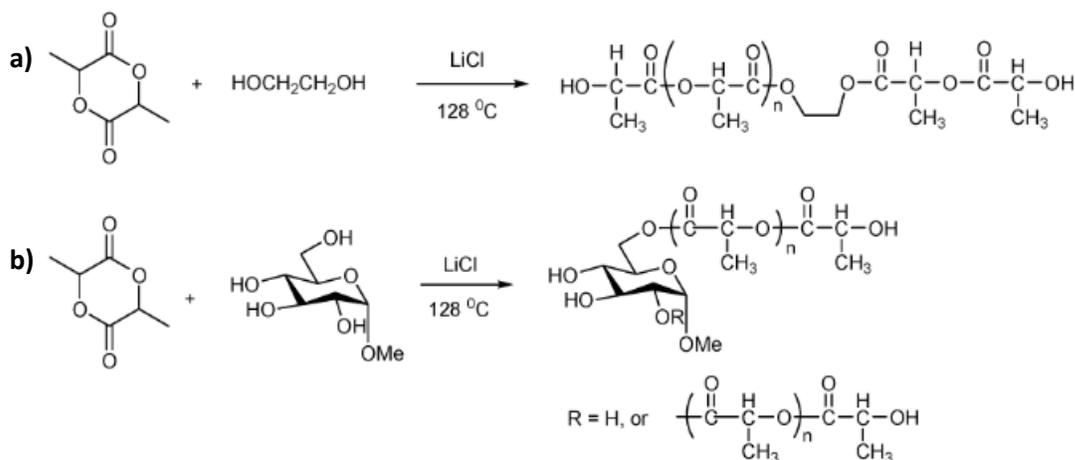


Figura 6.58. ROP de L,L-lactida catalizada con LiCl e iniciadores que contienen grupos hidroxilo: **a)** etilenglicol (EG) y **b)** metil-D-glucósido (MGlC). Adaptado con permiso de Ref.[69] Copyright © 2010 Royal Society of Chemistry. Todos los derechos reservados.

En este estudio, se emplearon como referencia los parámetros cinéticos descritos en la literatura [60]. Algunos de ellos fueron ajustados específicamente para la polimerización por apertura de anillo de L,L-lactida con etilenglicol como iniciador y catalizada por LiCl. Dichos parámetros se resumen en la **Tabla 6.4**. Las condiciones iniciales se reportan en la **Tabla 6.5**.

Se puede observar de las **Tablas 6.4** y **6.5** que se realizaron dos simulaciones para este sistema de reacción. La **simulación (1)** se utilizó para ajustar los parámetros cinéticos. En la **simulación (2)** se utilizaron los parámetros ajustados



para calcular los valores de M_n , M_w , \bar{D} contra tiempo y las distribuciones en masa de masas molares ($w(n)$), con el propósito de explorar el poder predictivo de nuestro modelo.

Tabla 6.4. Parámetros cinéticos de la ROP de L,L-lactida con EG catalizado por LiCl

Parámetros	Símbolo, unidades	Valor
Coeficiente de rapidez de activación reversible del catalizador (a), (b)	k_{a1} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	1×10^{-9}
Coeficiente de rapidez de propagación reversible (c), (d)	k_p , L mol ⁻¹ s ⁻¹	4500
Coeficiente de rapidez de transferencia de cadena reversible (e), (f), (g)	k_s , L mol ⁻¹ s ⁻¹	4250
Coeficiente de rapidez de transesterificación intermolecular (h), (i)	k_{te} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	6
Constante de equilibrio de activación reversible del catalizador	K_{eq}	0.045
Coeficiente de rapidez de activación reversible del catalizador	k_{a2} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{k_{a1}}{K_{eq}}$
Coeficiente de rapidez de propagación reversible	k_d , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{k_p}{10}$
Masa molar de unidad repetitiva (LA)	PM_0 , g mol ⁻¹	72

Tabla 6.5. Condiciones iniciales de la ROP de L,L-lactida con EG catalizado por LiCl

Parámetros	Símbolo, unidades	Valor (1)	Valor (2)
Concentración inicial de monómero (LA)	M_0 , mol L ⁻¹	0.46	0.6
Concentración inicial de catalizador (LiCl)	C_0 , mol L ⁻¹	0.016475	0.021045
Concentración inicial de cocatalizador (EG)	D_0 , mol L ⁻¹	0.046	0.03
Concentración de ácido clorhídrico (HCl)	A_0 , mol L ⁻¹	0	0
Concentración inicial de polímero vivo	R_0 , mol L ⁻¹	1×10^{-16}	1×10^{-16}



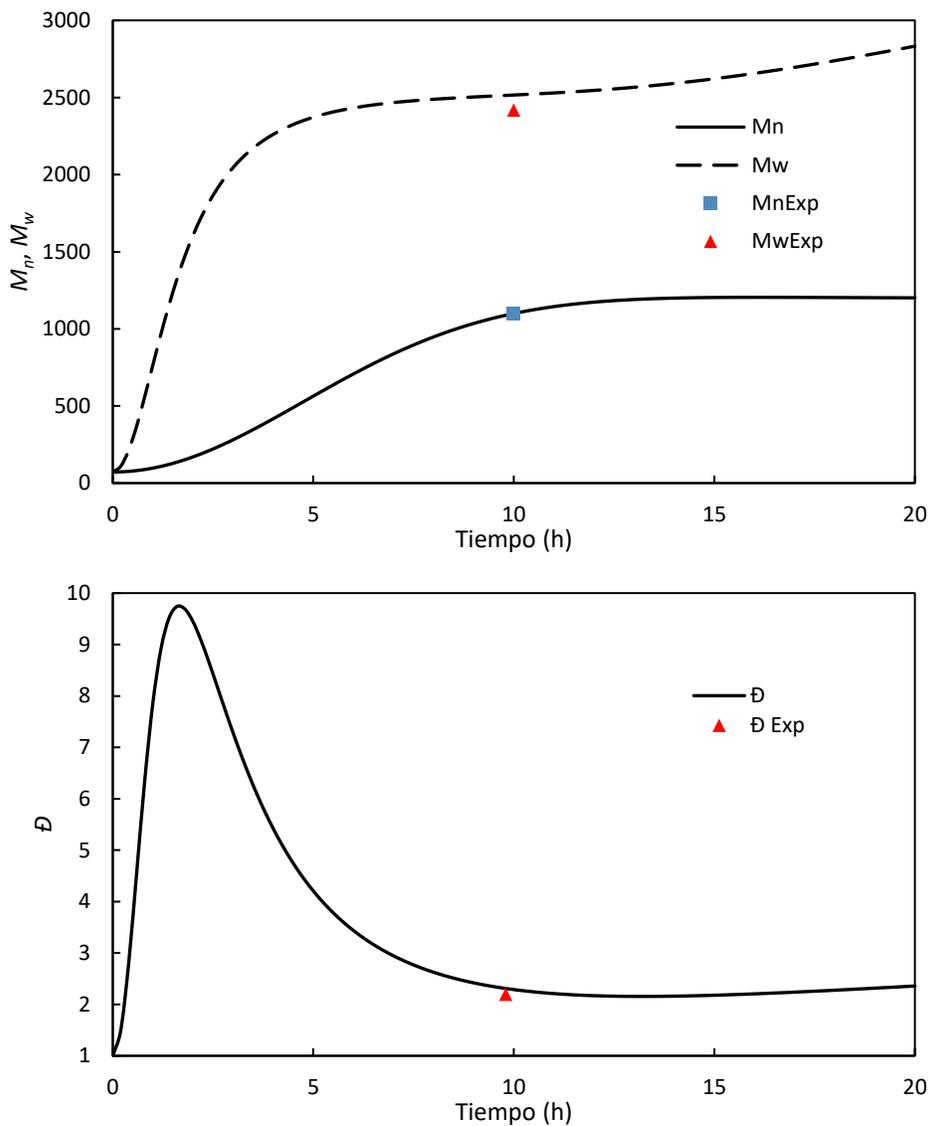


Figura 6.59. Ajuste de parámetros cinéticos para ROP de L,L-lactida con EG catalizada por LiCl Simulación (1).

En la **Figura 6.59**, se muestra el ajuste de parámetros cinéticos para el que se utilizaron los datos de M_n , M_w y \bar{D} reportados en la literatura [69].

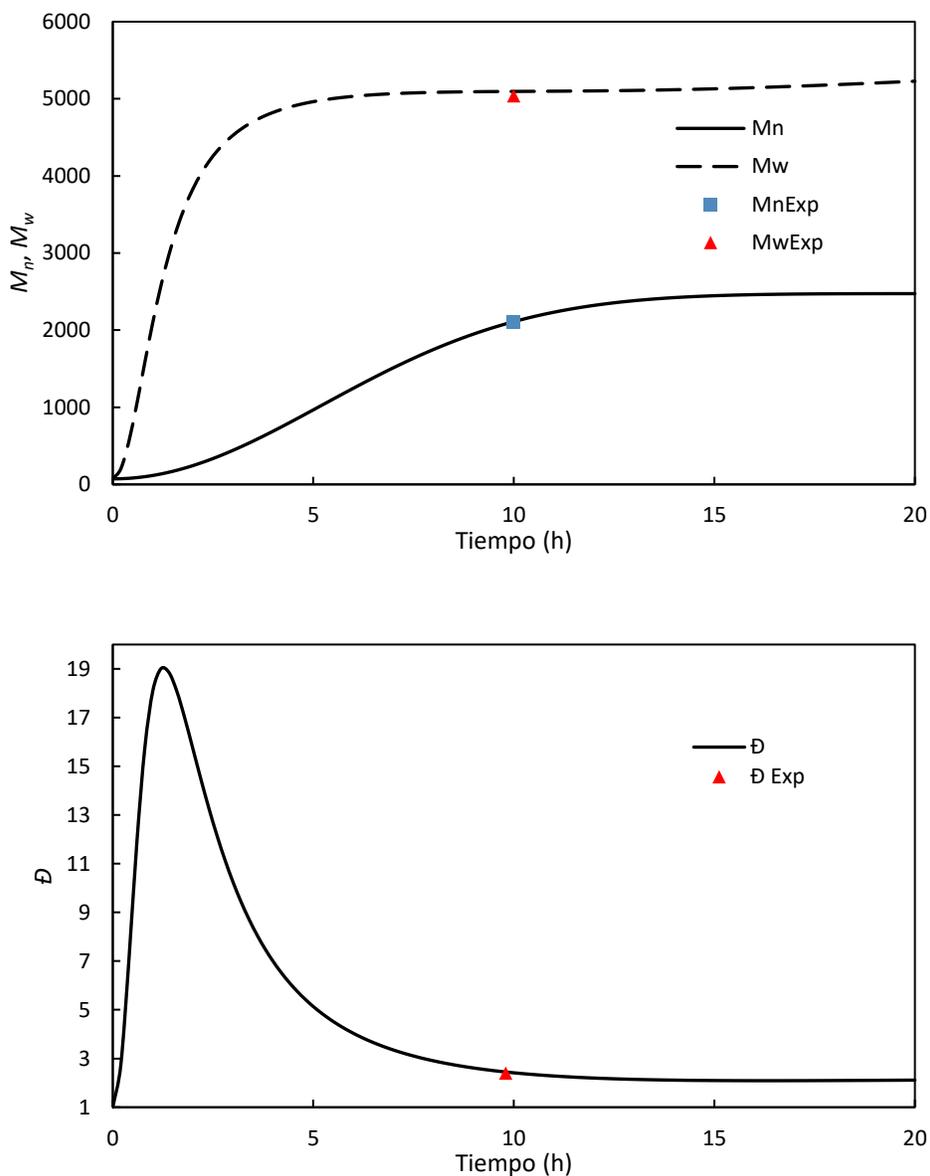


Figura 6.60. M_n , M_w y \bar{D} contra tiempo para ROP de L,L-lactida con EG catalizada por LiCl (Simulación 2).

Es importante destacar que el ajuste de parámetros cinéticos se realizó ajustando de forma simultánea las curvas calculadas con nuestro modelo para M_n , M_w y \bar{D} contra los datos reportados en la literatura para cada sistema de reacción, respectivamente.



Dicha tarea resultó de alta complejidad debido a que el sistema de ecuaciones diferenciales presenta algunos problemas de inestabilidad y alta sensibilidad a los diferentes parámetros cinéticos.

Finalmente, después de una serie de iteraciones y observando algunas relaciones entre los diferentes parámetros se determinó que los parámetros cinéticos más relevantes en las curvas correspondían a la activación reversible del catalizador (k_{a1}), la propagación reversible (k_p) la transferencia de cadena reversible (k_s).

Una vez obtenido el ajuste de los diferentes parámetros cinéticos se procedió a realizar una segunda simulación con otro conjunto de datos para verificar el poder predictivo de nuestro modelo. Dichos resultados pueden observarse en la **Figura 6.60** para ROP de L,L-lactida con EG catalizada con LiCl. Puede observarse que nuestro modelo tiene buena concordancia con los datos experimentales de la literatura para la reacción de ROP de lactida catalizada con LiCl.

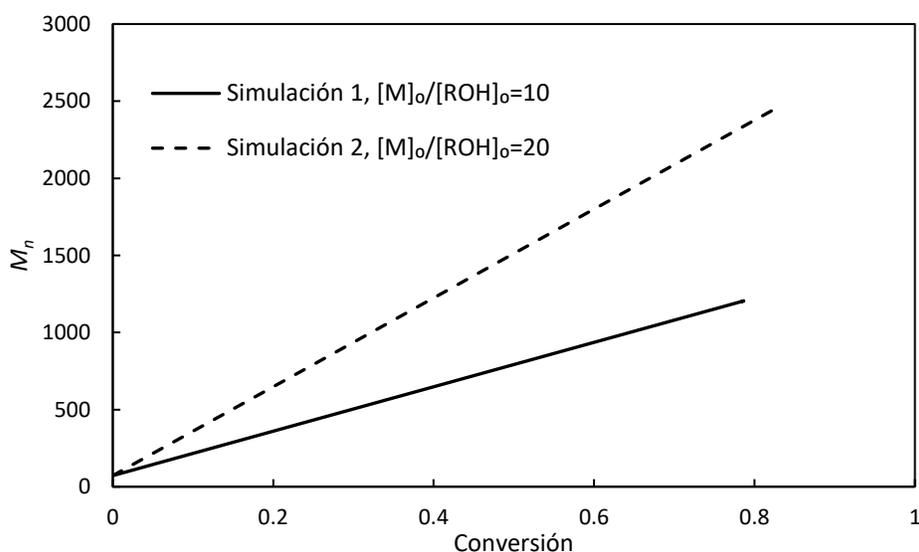


Figura 6.61. M_n contra conversión para ROP de L,L-lactida con EG catalizada por LiCl (Simulaciones 1 y 2).

En la **Figura 6.61** se observa que se obtienen masas molares más altas a medida que aumenta la proporción entre el monómero e iniciador ($[M]_0/[ROH]_0$).



El aumento en las masas molares a medida que aumenta el cociente $[M]_0/[ROH]_0$ en la ROP se debe a que una mayor concentración inicial de monómero ($[M]_0$), en relación con la concentración inicial del iniciador ($[ROH]_0$), proporciona una mayor cantidad de sitios de iniciación para la reacción de polimerización. Esto resulta en una mayor incorporación de monómeros en la cadena polimérica y, por lo tanto, en un mayor tamaño promedio de la cadena polimérica.

En la **Figura 6.62** se presenta la evolución de la distribución en masa de masas molares $w(n)$ contra longitud de cadena para ROP de L,L-lactida con EG para un tiempo de reacción de 10 horas, comparando las simulaciones 1 y 2. Se observa que al aumentar la proporción entre el monómero e iniciador ($[M]_0/[ROH]_0$), el efecto que se obtiene es un aumento en el tamaño promedio de cadena, lo cual se puede verificar con el desplazamiento de la curva hacia la derecha, además de un ensanchamiento de la curva, lo que implica un aumento en la dispersidad de masa molar.

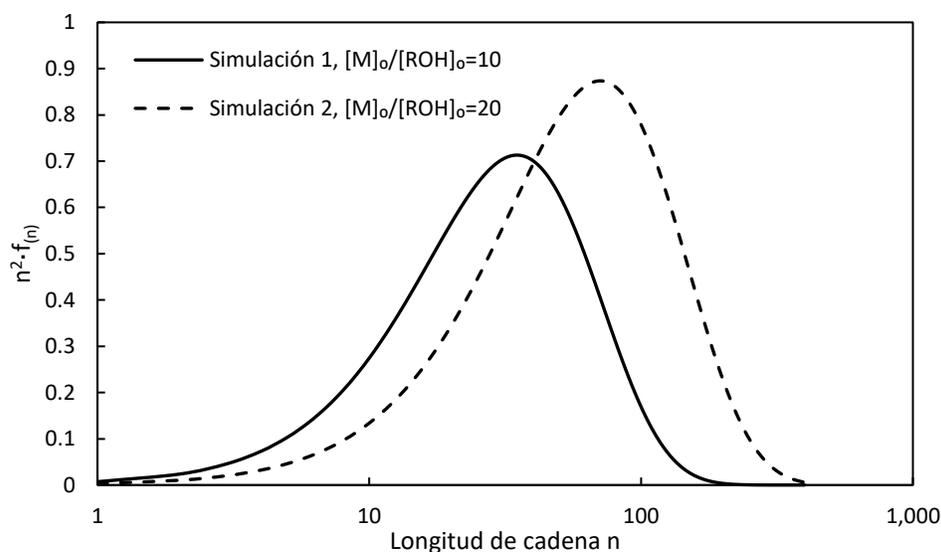


Figura 6.62. Distribución en masa de masas molares $w(n)$ contra longitud de cadena para ROP de L,L-lactida con EG catalizada por LiCl a $t=10$ h (Simulaciones 1 y 2).



6.8 ROP de L,L-lactida con metil-D-glucósido (MGlc) catalizada por LiCl

En este caso específico el catalizador es LiCl y el cocatalizador es metil-D-glucósido (MGlc). Los símbolos usados en el esquema previo corresponden a las siguientes especies químicas: C=LiCl, A=HCl, M=C₆H₈O₄, R₀= -LiOR, R_n= -LiO(LA)_nR, D₀=HOR y D_n=HO(LA)_nR. Además, LA es la unidad repetitiva de lactoilo (C₃H₄O₂) y R=-(CH₂)₂OH ó MGlc.

S_n y E_n indican las concentraciones de cadenas activas y durmientes, respectivamente, las cuales nunca experimentaron reacciones de transesterificación. T_n y F_n son cadenas activas y durmientes producidas por transesterificación.

Tabla 6.6. Parámetros cinéticos de la ROP de L,L-lactida con MGlc catalizado por LiCl

Parámetros	Símbolo, unidades	Valor
Coeficiente de rapidez de activación reversible del catalizador (a), (b)	k_{a1} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	1x10 ⁻¹⁰
Coeficiente de rapidez de propagación reversible (c), (d)	k_p , L mol ⁻¹ s ⁻¹	27500
Coeficiente de rapidez de transferencia de cadena reversible (e), (f), (g)	k_s , L mol ⁻¹ s ⁻¹	1.55x10 ⁵ (1) 31495 (2)
Coeficiente de rapidez de transesterificación intermolecular (h), (i)	k_{te} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	6
Constante de equilibrio de activación reversible del catalizador	K_{eq}	0.075
Coeficiente de rapidez de activación reversible del catalizador	k_{a2} , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{k_{a1}}{K_{eq}}$
Coeficiente de rapidez de propagación reversible	k_d , L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{k_p}{100}$
Masa molar de unidad repetitiva (LA)	PM_0 , g mol ⁻¹	72





Las ecuaciones de balance de materia y de momentos corresponden a las **Ecuaciones (6.62) a (6.87)**. La distribución de masas molares de cada población de polímero se obtiene con las **Ecuaciones (6.88) a (6.91)**.

Las ecuaciones para calcular el promedio en número de masa molar (M_n), promedio en masa de masa molar (M_w) y la dispersidad de masa molar (\mathcal{D}) son las **Ecuaciones (6.95), (6.96) y (6.97)**, respectivamente.

En el presente estudio, se tomaron como base los parámetros cinéticos reportados previamente en la literatura [60], y se realizaron ajustes específicos para la polimerización por apertura de anillo de L,L-lactida utilizando metil-D-glucósido como iniciador y LiCl como catalizador, los cuales se muestran en la **Tabla 6.6**. Las condiciones iniciales se reportan en la **Tabla 6.7**.

Tabla 6.7. Condiciones iniciales de la ROP de L,L-lactida con MGlc catalizado por LiCl

Parámetros	Símbolo, unidades	Valor (1)	Valor (2)
Concentración inicial de monómero (LA)	M_0 , mol L ⁻¹	0.5114	0.8
Concentración inicial de catalizador (LiCl)	C_0 , mol L ⁻¹	0.01948	0.029319
Concentración inicial de cocatalizador (MGlc)	D_0 , mol L ⁻¹	0.0076	0.022435
Concentración de ácido clorhídrico (HCl)	A_0 , mol L ⁻¹	0	0
Concentración inicial de polímero vivo	R_0 , mol L ⁻¹	1×10^{-16}	1×10^{-16}

Las **Tablas 6.6 y 6.7** muestran que se llevaron a cabo dos simulaciones para este sistema de reacción. En la **simulación (1)**, se ajustaron los parámetros cinéticos, mientras que en la **simulación (2)**, se utilizaron los parámetros ajustados para calcular los valores de M_n , M_w , \mathcal{D} en función del tiempo, así como las distribuciones en masa de masas molares ($w(n)$). De esta manera, se evaluó el poder predictivo de nuestro modelo.



En la **Figura 6.63**, se puede observar el ajuste de parámetros cinéticos para el que se utilizaron los datos de M_n , M_w y \bar{D} reportados en la literatura [69].

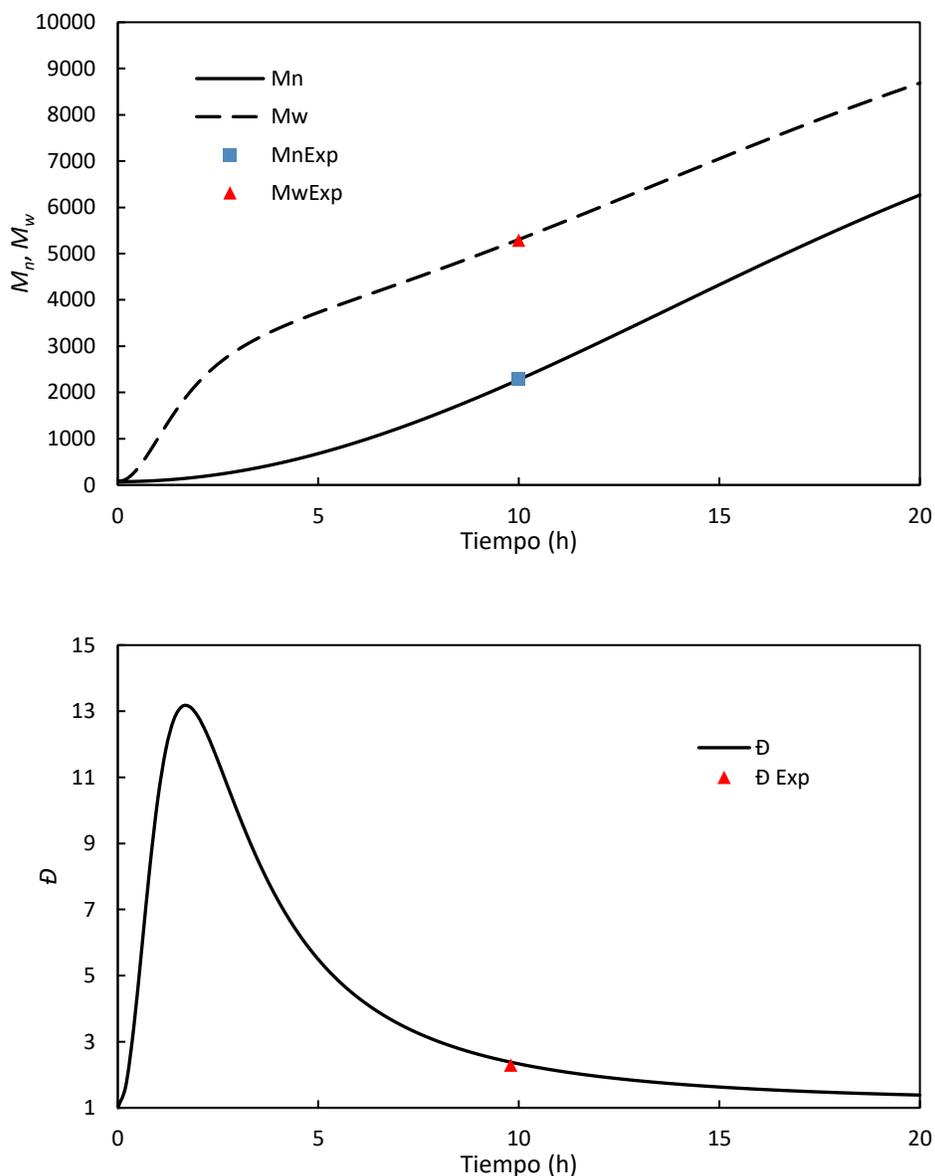


Figura 6.63. Ajuste de parámetros cinéticos para ROP de L,L-lactida con MGlc catalizada por LiCl, Simulación (1).

Se ajustaron simultáneamente los parámetros cinéticos para M_n , M_w y \bar{D} utilizando nuestro modelo y comparando los resultados con los datos de la literatura. Esto fue una tarea compleja debido a la inestabilidad y sensibilidad del sistema de ecuaciones diferenciales a los diferentes parámetros.

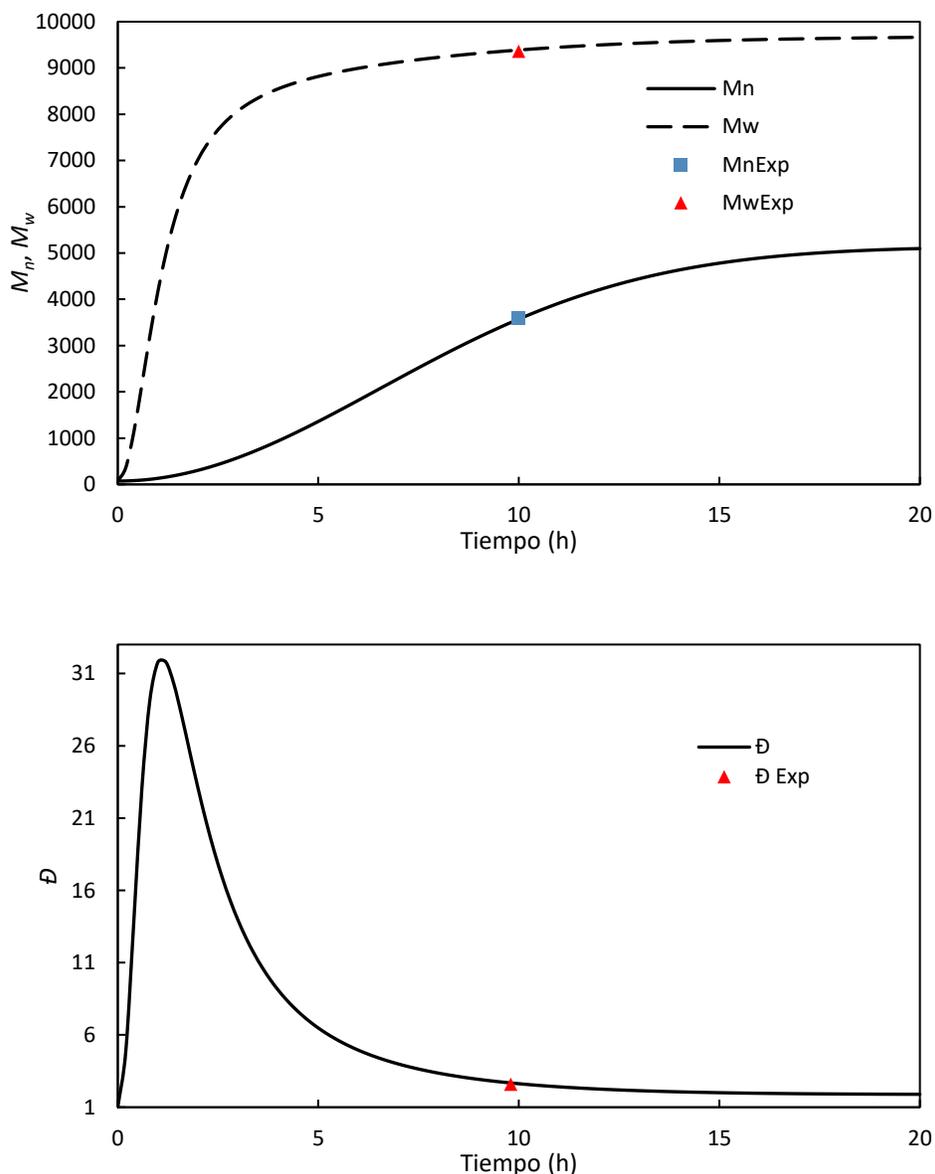


Figura 6.64. M_n , M_w y \bar{D} contra tiempo para ROP de L,L-lactida con MGLc catalizada por LiCl, Simulación (2).

Después de varias iteraciones y al observar ciertas relaciones entre los parámetros, se determinó que los parámetros cinéticos más relevantes correspondían a la activación reversible del catalizador (k_{a1}), la propagación reversible (k_p) y la transferencia de cadena reversible (k_s).

Después de obtener el ajuste de los parámetros cinéticos, se realizó una segunda simulación utilizando otro conjunto de datos para evaluar el poder predictivo de



nuestro modelo. Los resultados de esta simulación se muestran en la **Figura 6.64**, correspondientes a la polimerización por apertura de anillo de L,L-lactida con MGlc, catalizada por LiCl. Se puede apreciar que nuestro modelo muestra buena concordancia con los datos de la literatura.

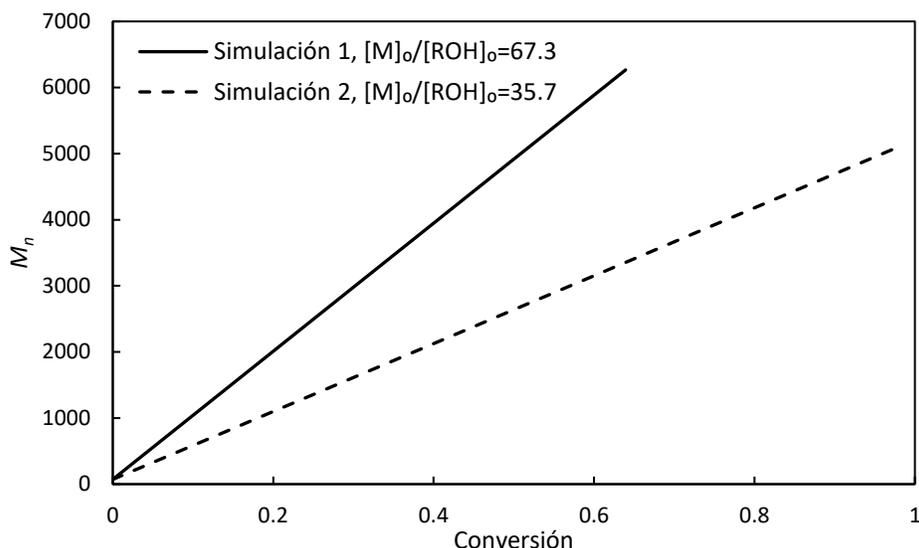


Figura 6.65. M_n contra conversión para ROP de L,L-lactida con MGlc catalizada por LiCl (Simulaciones 1 y 2).

Se observa en la **Figura 6.65** un incremento en las masas molares si aumenta la proporción entre el monómero y el iniciador ($[M]_0/[ROH]_0$). Este aumento se debe a que una mayor concentración inicial de monómero ($[M]_0$), en relación con la concentración inicial del iniciador ($[ROH]_0$), proporciona más sitios de iniciación para la polimerización. Como resultado, se incorporan más moléculas de monómero en la cadena polimérica, lo que conduce a un mayor tamaño promedio de la cadena polimérica.

En la **Figura 6.66** se muestran las curvas de evolución de la distribución en masa de masas molares $w(n)$ en función de la longitud de cadena para la polimerización por apertura de anillo de lactida con MGlc a un tiempo de reacción de 10 horas. Se comparan las simulaciones 1 y 2 para este caso.



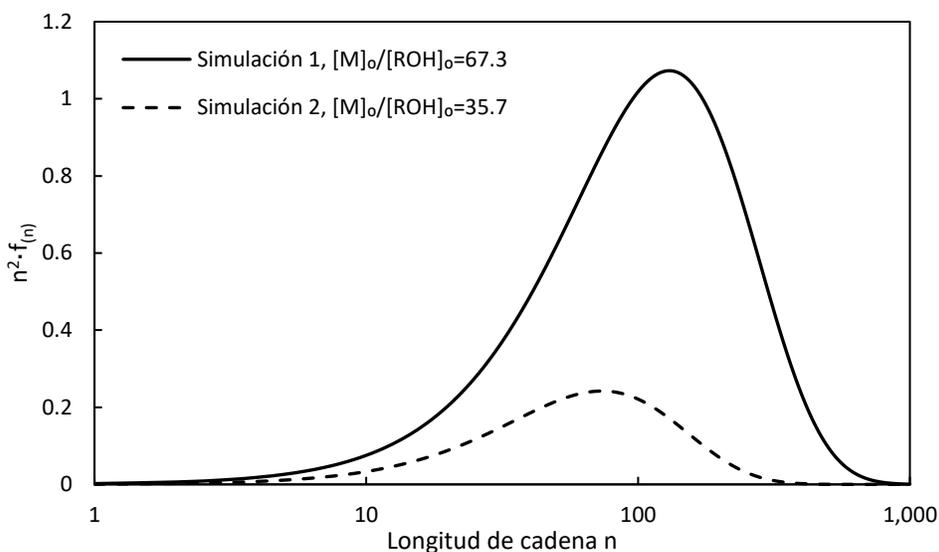


Figura 6.66. Distribución en masa de masas molares $w(n)$ contra longitud de cadena para ROP de L,L-lactida con MGlc catalizada por LiCl a $t=10$ h (Simulaciones 1 y 2).

En la **Figura 6.66** se puede apreciar que al aumentar la proporción entre el monómero e iniciador ($[M]_0/[ROH]_0$), se produce un incremento en el tamaño promedio de la cadena, lo cual se refleja en el desplazamiento hacia la derecha de las curvas. Además, se observa un ensanchamiento de las curvas, lo que indica un aumento en la dispersidad de masa molar.

Con los resultados anteriores se puede deducir que el modelo desarrollado en este proyecto presenta buena concordancia con los datos experimentales encontrados en la literatura, por lo que puede expandirse a otros sistemas de reacción de ROP de lactidas catalizadas con catalizadores organometálicos [26, 63, 69], bajo irradiación de microondas [62] e inclusive para sistemas enzimáticos [70, 71].



7 Conclusiones

- i) Sistemas de polimerización en los que se presenta competencia entre la ciclación y el crecimiento lineal de cadena en polimerizaciones por pasos $A_2 + B_2$ controladas cinéticamente.
- Se modelaron las polimerizaciones por etapas $A_2 + B_2$ teniendo en cuenta la ciclación irreversible, utilizando un modelo cinético con cuatro reacciones lineales posibles, y una quinta reacción que representa la formación de moléculas cíclicas de polímero. Se consideró que las cuatro reacciones lineales posibles proceden con una constante cinética, k , en un caso, o con diferentes constantes cinéticas en el otro caso abordado en esta tesis. El primer caso se utilizó para representar la polimerización por etapas con ciclación de HDI y PEG200, para producir poliuretano. El segundo caso se utilizó para representar la polihidroalquilación catalizada por superácidos de isatina modificada y bifenilo. El efecto de la ciclación en el desarrollo de la masa molar se estudió extensamente en ambos casos. Finalmente se modeló la polimerización catalizada con superácidos de 1-propilisatina y bifenilo.
- Se encontró que la presencia de ciclación limita el crecimiento de las moléculas de polímero de tipo M , lo que reduce la longitud máxima de cadena (o masa molar) alcanzada durante la polimerización. El efecto de la ciclación en la amplitud de la distribución de masas molares, expresada como \bar{D} , depende de la rapidez de ciclación, dada por k_c . Cuando la ciclación es baja, \bar{D} aumenta con la ciclación, hasta un valor límite; \bar{D} disminuye cuando la ciclación domina sobre la producción de moléculas de polímero lineales.
- En el caso de la formación de poliuretano, se encontró que $N(R)$ aumenta cuando se reduce la concentración total inicial de monómero, de acuerdo





con el Principio de Dilución de Ruggli-Ziegler (RZDP). También se encontró que $N(R)$ tiende a 1 cuando β tiende a 1 para sistemas estequiométricos ($r=1$). Cuando $r<1$, hay un límite en el valor máximo de $N(R)$ alcanzado, que ocurre en $\beta<1$, lo que significa que la formación de moléculas de polímero cíclicas se reduce cuando se utilizan condiciones no estequiométricas.

- En el caso de la polihidroalquilación catalizada por superácidos de isatina modificada y bifenilo, se encontró que la presencia de ciclación puede mejorar nuestras predicciones de la evolución de \mathcal{D} , pero esa mejora causa cierta discrepancia en la predicción de M_w .
- Finalmente, para la polimerización catalizada con superácidos de 1-propilisatina y bifenilo, se propuso una combinación del método de integración secuencial directa (**MISD**) y del método de momentos (**MM**), el cual consiste en resolver simultáneamente ambos sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. De esta manera se obtienen dos posibles sistemas de ecuaciones para modelar. Al primero lo denominamos “**método híbrido**” donde se resuelven las ecuaciones del **MISD** y **MM** simultáneamente, truncando las sumas infinitas a un valor de tamaño de cadena N . El segundo método lo denominamos “**método acoplado**”, donde se sustituyen las sumas infinitas en el **MISD** por sus equivalentes en el método de momentos (**MM**) cuando sea posible. Para poder aplicar el método de momentos con estos métodos se propuso un cambio de variable tomando en cuenta que el polímero de tipo A y B tienen un tamaño de cadena impar mientras el polímero tipo M y R tienen un tamaño de cadena par.
- Debido a que se obtuvieron resultados numéricos similares entre el método híbrido y el método acoplado, se decidió utilizar el método acoplado en las simulaciones ya que permite reducir el tiempo de cálculo requerido con una precisión similar a la del método híbrido.





- Estas modificaciones permitieron obtener buena concordancia entre los perfiles calculados y experimentales de M_n , M_w y \bar{D} para la polimerización lineal de 1-propilisatina con bifenilo catalizada con superácidos a condiciones no estequiométricas ($r=0.91$ y $r=0.95$).
- ii) Modelado de la distribución de masa molar en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de L,L-lactida.
- Se realizó el modelado de la ROP de L,L-lactida con 1-dodecanol catalizada con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y L,L-lactida con etilenglicol (EG) o metil-D-glucósido (MGlc) catalizada con LiCl, aplicando el método de momentos fraccionados. Los resultados obtenidos fueron comparados con algunas de las simulaciones reportadas por el grupo de Morbidelli. A pesar de lo anterior, el comportamiento del sistema de reacción simulado es congruente con el esperado para la polimerización por apertura de anillo. El método de momentos fraccionados se utilizó para obtener las distribuciones de pesos moleculares mediante una función gamma modificada.
 - Se observó que, en la ROP de L,L-lactida una gráfica del promedio en número de tamaño de cadena (r_N) contra conversión, muestra un comportamiento lineal. Esto se debe a que todas las cadenas activas e inactivas se forman al comienzo de la polimerización y se mantienen en una cantidad constante a lo largo de la reacción, como es típico de las polimerizaciones vivientes.
 - Se observa que se obtienen masas molares más altas a medida que aumenta la proporción entre el monómero e iniciador ($[\text{M}]_0/[\text{ROH}]_0$). El aumento en las masas molares a medida que aumenta el cociente $[\text{M}]_0/[\text{ROH}]_0$ en la ROP se debe a que una mayor concentración inicial de monómero ($[\text{M}]_0$), en relación con la concentración inicial del iniciador ($[\text{ROH}]_0$), proporciona una mayor cantidad de sitios de iniciación para la polimerización. Esto resulta en una mayor incorporación de monómeros en





la cadena polimérica y, por lo tanto, en un mayor tamaño promedio de la cadena polimérica.

- Con los resultados anteriores se comprueba que el modelo desarrollado en este proyecto presenta buena concordancia con los datos experimentales encontrados en la literatura, por lo que puede expandirse a otros sistemas de reacción de ROP de lactidas catalizadas con catalizadores organometálicos, bajo irradiación de microondas e inclusive para sistemas enzimáticos.





8 Trabajo derivado de la tesis

a) Artículos directos

J. E. Romero-Hernández, A. Cruz-Rosado, E. Vivaldo-Lima, J. Palacios-Alquisira, and M. G. Zolotukhin, "Analysis of the Competition between Cyclization and Linear Chain Growth in Kinetically Controlled A2 + B2 Step-Growth Polymerizations Using Modeling Tools," *Macromol Theory Simul*, vol. 29, no. 6, 2020, doi: 10.1002/mats.202000050.

b) Artículos indirectos

A. Cruz-Rosado, J. E. Romero-Hernández, M. Ríos-López, S. López-Morales, G. Cedillo, L. M. Ríos-Ruiz, E. Cetina-Mancilla, J. Palacios-Alquisira, M. G. Zolotukhin, and E. Vivaldo-Lima*, Molecular weight development in the superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation of 1-propylisatin and biphenyl at stoichiometric conditions, *Polymer*, 243, 124616, 2022; DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124616.

2. A. Cruz-Rosado, J. E. Romero-Hernández, M. Rios-López, S. López-Morales, G. Cedillo, L. M. Rios-Ruiz, E. Cetina-Mancilla, J. Palacios-Alquisira, M. G. Zolotukhin, and E. Vivaldo-Lima*, "Nonstoichiometric effect in the superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation of biphenyl and 1-propyl isatin", *High Perform. Polym.*, in press, April 20, 2023.

c) Presentaciones en congresos

"Modeling of superacid catalyzed polyhydroxyalkylation of modified isatin and biphenyl" (invited oral presentation to E. Vivaldo), Juan Enrique Romero-Hernández, Alfredo Cruz-Rosado, Joaquín Palacios-Alquisira, Mikhail G. Zolotukhin, Eduardo Vivaldo-Lima, 6th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE 2022), San Francisco, California, USA, February 22-26, 2022.





9 Bibliografía

- [1] A. Penlidis, E. Vivaldo-Lima, J. C. Hernández-Ortiz, and E. Saldívar-Guerra, "Polymer Reaction Engineering," in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 2013, pp. 249–271. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch12>.
- [2] Th. Meyer and J. T. F. Keurentjes, "Polymer Reaction Engineering, an Integrated Approach," in *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 2005, pp. 1–15. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527619870.ch1>.
- [3] K. Hungenberg and M. Wulkow, "Modeling and Simulation in Polymer Reaction Engineering," *Modeling and Simulation in Polymer Reaction Engineering*, Apr. 2018, doi: 10.1002/9783527685738.
- [4] P. A. Mueller, J. R. Richards, and J. P. Congalidis, "Polymerization Reactor Modeling in Industry," *Macromol React Eng*, vol. 5, no. 7–8, pp. 261–277, Aug. 2011, doi: 10.1002/MREN.201100011.
- [5] L. I. Olvera *et al.*, "Linear, single-strand heteroaromatic polymers from superacid-catalyzed step-growth polymerization of ketones with bisphenols," *ACS Macro Lett*, vol. 4, no. 5, pp. 492–494, May 2015, doi: 10.1021/acsmacrolett.5b00164.
- [6] G. López, O. H. Cruz, L. I. O. Garza, M. G. Zolotukhin, and S. Fomine, "Mechanistic aspects of superacid mediated condensation of polyphenols with ketones. Implications for polymer synthesis," *J Mol Model*, vol. 20, no. 10, Oct. 2014, doi: 10.1007/S00894-014-2474-3.
- [7] H. R. Kricheldorf, M. G. Zolotukhin, and J. Cárdenas, "Non-stoichiometric polycondensations and the synthesis of high molar mass polycondensates," *Macromol Rapid Commun*, vol. 33, no. 21, pp. 1814–1832, Nov. 2012, doi: 10.1002/MARC.201200345.
- [8] A. R. Cruz *et al.*, "Precision synthesis of narrow polydispersity, ultrahigh molecular weight linear aromatic polymers by A2 + B2 nonstoichiometric step-selective polymerization," *Macromolecules*, vol. 45, no. 17, pp. 6774–6780, Sep. 2012, doi: 10.1021/MA301691F.
- [9] M. T. Guzmán-Gutiérrez *et al.*, "Dramatic Enhancement of Superacid-Catalyzed Polyhydroxyalkylation Reactions," *Macromolecules*, vol. 44, no. 2, pp. 194–202, Jan. 2011, doi: 10.1021/MA102267F.
- [10] M. C. G. Hernandez *et al.*, "Novel, metal-free, superacid-catalyzed 'click' reactions of isatins with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons," *Macromolecules*, vol. 43, no. 17, pp. 6968–6979, Sep. 2010, doi: 10.1021/MA101048Z.





- [11] D. R. Nieto, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, and S. Fomine, "Superacid mediated hydroxyalkylation reaction of 1,2,3-indanetrione: a theoretical study," *J Phys Org Chem*, vol. 23, no. 9, pp. 878–884, Sep. 2010, doi: 10.1002/POC.1680.
- [12] J. E. Romero-Hernández, A. Cruz-Rosado, M. G. Zolotukhin, and E. Vivaldo-Lima, "Modeling of Superacid Catalyzed Step-Growth Polymerization of Isatin and Biphenyl or Terphenyl Monomers," *Macromol Theory Simul*, vol. 26, no. 5, p. 1700031, Sep. 2017, doi: 10.1002/MATS.201700031.
- [13] J. E. Romero-Hernández, A. Cruz-Rosado, E. Vivaldo-Lima, J. Palacios-Alquisira, and M. G. Zolotukhin, "Analysis of the Competition between Cyclization and Linear Chain Growth in Kinetically Controlled A2 + B2 Step-Growth Polymerizations Using Modeling Tools," *Macromol Theory Simul*, vol. 29, no. 6, 2020, doi: 10.1002/mats.202000050.
- [14] A. Cruz-Rosado *et al.*, "Molecular weight development in the superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation of 1-propylisatin and biphenyl at stoichiometric conditions," *Polymer (Guildf)*, vol. 243, p. 124616, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.POLYMER.2022.124616.
- [15] A. Cruz-Rosado *et al.*, "Non-stoichiometric effect in the superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation of biphenyl and 1-propyl isatin," <https://doi.org/10.1177/09540083231174371>, p. 095400832311743, May 2023, doi: 10.1177/09540083231174371.
- [16] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, Á. Molnár, and J. Sommer, "Superacid Chemistry, Second Edition," *Superacid Chemistry, Second Edition*, pp. 1–850, Jun. 2008, doi: 10.1002/9780470421604.
- [17] D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, and F. Lacombe, "Controlled Cationic Polymerization of Lactide," *Macromolecules*, vol. 38, no. 24, pp. 9993–9998, Nov. 2005, doi: 10.1021/MA051646K.
- [18] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, and D. Bourissou, "Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide," *Chem Rev*, vol. 104, no. 12, pp. 6147–6176, Dec. 2004, doi: 10.1021/cr040002s.
- [19] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, "Polymerization of lactide and related cyclic esters by discrete metal complexes," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 15, pp. 2215–2224, Jan. 2001, doi: 10.1039/B104197P.
- [20] B. J. O'Keefe, S. M. Monnier, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, "Rapid and controlled polymerization of lactide by structurally characterized ferric alkoxides [5]," *J Am Chem Soc*, vol. 123, no. 2, pp. 339–340, Jan. 2001, doi: 10.1039/B104197P.





- [21] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, and D. Bourissou, "Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide," *Chem Rev*, vol. 104, no. 12, pp. 6147–6176, Dec. 2004, doi: 10.1021/cr040002s.
- [22] J. Wu, T. L. Yu, C. T. Chen, and C. C. Lin, "Recent developments in main group metal complexes catalyzed/initiated polymerization of lactides and related cyclic esters," *Coord Chem Rev*, vol. 250, no. 5–6, pp. 602–626, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.CCR.2005.07.010.
- [23] C. M. Thomas, "Stereocontrolled ring-opening polymerization of cyclic esters: synthesis of new polyester microstructures," *Chem Soc Rev*, vol. 39, no. 1, pp. 165–173, Dec. 2009, doi: 10.1039/B810065A.
- [24] V. W. Dittrich and R. C. Schulz, "Kinetik und Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von L(–)-Lactid," *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 15, no. 1, pp. 109–126, 1971, doi: 10.1002/APMC.1971.050150109.
- [25] M. H. Hartmann, "High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers," *Biopolymers from Renewable Resources*, pp. 367–411, 1998, doi: 10.1007/978-3-662-03680-8_15.
- [26] C. A. Moreno, "Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes," *Anales de Química de la RSEQ*, vol. 105, no. 3, pp. 198–204, 2009, Accessed: Jun. 11, 2023. [Online]. Available: <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/791>
- [27] J. A. Castro-Osma *et al.*, "Ring-opening (ROP) versus ring-expansion (REP) polymerization of ϵ -caprolactone to give linear or cyclic polycaprolactones," *Macromolecules*, vol. 46, no. 16, pp. 6388–6394, Aug. 2013, doi: 10.1021/ma401216u.
- [28] G. Odian, *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons, Inc, 2004. doi: 10.1002/047147875X.
- [29] C. K. Luscombe *et al.*, "Una Guía Breve de Terminología en Polimerizaciones (Informe Técnico de la IUPAC)," *IUPAC. Pure Appl. Chem*, pp. 1–2, 2022, Accessed: Oct. 12, 2023. [Online]. Available: <https://iupac.org/wp-content/uploads/2022/09/Brief-Guide-to-Polymerization-Terminology-Espan%CC%83ol-20220829.pdf>
- [30] I. Mita, R. F. T. Stepto, and U. W. Suter, "Basic classification and definitions of polymerization reactions (iupac recommendations 1994)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 12, pp. 2483–2486, Jan. 1994, doi: 10.1351/pac199466122483.
- [31] N. A. Dotson, R. Galván, R. L. Laurence, and M. Tirrell, *Polymerization Process Modeling*. New York: VCH Publishers, Inc., 1996.
- [32] A. E. BARRÒN CRUZ and A. E. BARRÒN CRUZ, "Obtención de biogasolinas por hidrodeseintegración catalítica de aceite de cártamo alto insaturado, utilizando catalizadores





- metálicos soportados sobre materiales mesoporosos," 2009, Accessed: Jun. 13, 2023. [Online]. Available: <http://200.188.131.162:8080/jspui/handle/123456789/88>
- [33] N. F. Hall and J. B. Conant, "A study of superacid solutions. I. The use of the chloranil electrode in glacial acetic acid and the strength of certain weak bases," *J Am Chem Soc*, vol. 49, no. 12, pp. 3047–3061, Dec. 1927, doi: 10.1021/ja01411a010.
- [34] J. C. Jacquesy, "Organic Synthesis in Superacids," *Carbocation Chemistry*, pp. 359–376, Jan. 2014, doi: 10.1002/9780471678656.CH14.
- [35] T. Akiyama, "Stronger Brønsted acids," *Chem Rev*, vol. 107, no. 12, pp. 5744–5758, Dec. 2007, doi: 10.1021/cr068374j.
- [36] J. E. House, "Chemistry in Nonaqueous Solvents," *Inorg Chem*, pp. 313–334, Jan. 2013, doi: 10.1016/B978-0-12-385110-9.00010-8.
- [37] G. A. Olah, "Superelectrophiles," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 32, no. 6, pp. 767–788, Jun. 1993, doi: 10.1002/ANIE.199307673.
- [38] G. A. Olah and D. A. Klumpp, "Superelectrophiles and Their Chemistry," *Superelectrophiles and Their Chemistry*, pp. 1–301, Apr. 2007, doi: 10.1002/9780470185124.
- [39] A. C. Hindmarsh, "LSODE and LSODI, two new initial value ordinary differential equation solvers," *ACM SIGNUM Newsletter*, vol. 15, no. 4, pp. 10–11, Dec. 1980, doi: 10.1145/1218052.1218054.
- [40] W. M. Sanford and R. L. McCullough, "A free-volume-based approach to modeling thermoset cure behavior," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 28, no. 7, pp. 973–1000, Jun. 1990, doi: 10.1002/POLB.1990.090280701.
- [41] J. M. Zielinski and J. L. Duda, "Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory," *AIChE Journal*, vol. 38, no. 3, pp. 405–415, Mar. 1992, doi: 10.1002/AIC.690380309.
- [42] S.-U. Hong, "Prediction of Polymer/Solvent Diffusion Behavior Using Free-Volume Theory," *Chem. Res*, vol. 34, pp. 2536–2544, 1995, doi: 10.1021/ie00046a040.
- [43] E. Vivaldo-Lima, G. Luna-Bá, A. Flores-Tlacuahuac, M. Amelia Cruz, and O. Manero, "Modeling of Nonlinear Polyurethane Production in Batch Reactors Using a Kinetic-Probabilistic Approach," 2002, doi: 10.1021/ie010742g.
- [44] H. Jacobson and W. H. Stockmayer, "Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems," *J Chem Phys*, vol. 18, no. 12, pp. 1600–1606, Dec. 1950, doi: 10.1063/1.1747547.





- [45] H. R. Kricheldorf, S. M. Weidner, and F. Scheliga, "Synthesis of cyclic polymers and flaws of the Jacobson–Stockmayer theory," *Polym Chem*, vol. 11, no. 14, pp. 2595–2604, Apr. 2020, doi: 10.1039/D0PY00226G.
- [46] M. Gordon and W. B. Temple, "Ring-chain competition kinetics in linear polymers," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 152, no. 1, pp. 277–289, Feb. 1972, doi: 10.1002/MACP.1972.021520125.
- [47] R. F. T. Stepto and D. R. Waywell, "A study of intramolecular reaction during linear polyurethane formation," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 152, no. 1, pp. 263–275, Feb. 1972, doi: 10.1002/MACP.1972.021520124.
- [48] X.-F. Yuan, A. J. Masters, C. V. Nicholas, and C. Booth, "Ring-chain competition in kinetically-controlled condensation polymerization," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 189, no. 4, pp. 823–832, Apr. 1988, doi: 10.1002/MACP.1988.021890414.
- [49] R. Szymanski, "The Molar Mass Distribution of Polymers in Step-Growth Polymerization is Influenced by Cyclization Reactions. The Simplified Case of Irreversible Reactions with Cyclizations is Independent of the Ring Size," *Macromol Theory Simul*, vol. 22, no. 6, pp. 335–343, Jul. 2013, doi: 10.1002/MATS.201300102.
- [50] R. Szymanski and S. Sosnowski, "Modeling of Low Concentrations of Reactive Species in Kinetic Monte Carlo Simulations," *Macromol Theory Simul*, vol. 21, no. 8, pp. 510–515, Sep. 2012, doi: 10.1002/MATS.201200012.
- [51] L. De Keer *et al.*, "Benchmarking Stochastic and Deterministic Kinetic Modeling of Bulk and Solution Radical Polymerization Processes by Including Six Types of Factors Two," *Macromol Theory Simul*, vol. 29, no. 6, p. 2000065, Nov. 2020, doi: 10.1002/MATS.202000065.
- [52] I. Zapata-González and E. Saldivar-Guerra, "The method of moments used in polymerization reaction engineering for 70 years: An overview, tutorial, and minilibrary," *Can J Chem Eng*, 2023, doi: 10.1002/CJCE.24972.
- [53] K. W. Min, "On the application of fractional moments in determining average molecular weights," *J Appl Polym Sci*, vol. 22, no. 2, pp. 589–591, Feb. 1978, doi: 10.1002/APP.1978.070220227.
- [54] R. Szymanski, "Molecular weight distribution in living polymerization proceeding with reshuffling of polymer segments due to chain transfer to polymer with chain scission, 1. Determination of k_p/k_{tr} ratio from DP_w/DP_n data. Ideal reproduction of polymer chain activities," *Macromol Theory Simul*, vol. 7, no. 1, pp. 27–39, Jan. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-3919(19980101)7:1<27::AID-MATS27>3.0.CO;2-L.





- [55] F. Teymour and J. D. Campbell, "Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the 'Numerical Fractionation' Technique," *Macromolecules*, vol. 27, no. 9, pp. 2460–2469, Apr. 1994, doi: 10.1021/ma00087a015.
- [56] D. T. Gillespie, "Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, no. 25, pp. 2340–2361, 1977, doi: 10.1021/j100540a008.
- [57] D. T. Gillespie, "Deterministic Limit of Stochastic Chemical Kinetics," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 6, pp. 1640–1644, Feb. 2009, doi: 10.1021/JP806431B.
- [58] R. Szymanski and S. Sosnowski, "Modeling of Low Concentrations of Reactive Species in Kinetic Monte Carlo Simulations," *Macromol Theory Simul*, vol. 21, no. 8, pp. 510–515, Sep. 2012, doi: 10.1002/MATS.201200012.
- [59] H. Chaffey-Millar, D. Stewart, M. M. T. Chakravarty, G. Keller, and C. Barner-Kowollik, "A Parallelised High Performance Monte Carlo Simulation Approach for Complex Polymerisation Kinetics," *Macromol Theory Simul*, vol. 16, no. 6, pp. 575–592, Aug. 2007, doi: 10.1002/MATS.200700028.
- [60] Y. Yu, E. J. Fischer, G. Storti, and M. Morbidelli, "Modeling of molecular weight distribution in ring-opening polymerization of L, L-lactide," *Ind Eng Chem Res*, vol. 53, no. 18, pp. 7333–7342, May 2014, doi: 10.1021/ie4028999.
- [61] H. M. Hulburt and S. Katz, "Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation," *Chem Eng Sci*, vol. 19, no. 8, pp. 555–574, Aug. 1964, doi: 10.1016/0009-2509(64)85047-8.
- [62] P. López-Domínguez, N. M. Carranco-Hernández, and E. Vivaldo-Lima, "Kinetic Modeling of Ring Opening Polymerization of Lactones under Microwave Irradiation," *Macromol React Eng*, vol. 16, no. 3, p. 2100044, Jun. 2022, doi: 10.1002/MREN.202100044.
- [63] M. Frediani *et al.*, "Ring Opening Polymerization of Lactide under Solvent-Free Conditions Catalyzed by a Chlorotitanium Calix[4]arene Complex," *Macromol Rapid Commun*, vol. 29, no. 18, pp. 1554–1560, Sep. 2008, doi: 10.1002/MARC.200800383.
- [64] E. Chiellini and R. Solaro, "Biodegradable Polymeric Materials," *Advanced Materials*, vol. 8, no. 4, pp. 305–313, Apr. 1996, doi: 10.1002/ADMA.19960080406.
- [65] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, and B. J. Ireland, "Complexes of Mg, Ca and Zn as homogeneous catalysts for lactide polymerization," *Dalton Transactions*, no. 25, pp. 4832–4846, Jun. 2009, doi: 10.1039/B819107G.
- [66] C. A. Wheaton and P. G. Hayes, "Cationic organozinc complexes of a bis(phosphinimine) pincer ligand: synthesis, structural and polymerization studies," *Dalton Transactions*, vol. 39, no. 16, pp. 3861–3869, Apr. 2010, doi: 10.1039/B922543A.





- [67] C. A. Wheaton and P. G. Hayes, "Cationic zinc complexes: a new class of catalyst for living lactide polymerization at ambient temperature," *Chemical Communications*, vol. 46, no. 44, pp. 8404–8406, Nov. 2010, doi: 10.1039/C0CC03463K.
- [68] C. A. Wheaton and P. G. Hayes, "Exploring the versatility of a bis(phosphinimine) pincer ligand: effect of sterics on structure and lactide polymerization activity of cationic zinc complexes," *Catal Sci Technol*, vol. 2, no. 1, pp. 125–138, Dec. 2011, doi: 10.1039/C1CY00306B.
- [69] A. K. Sutar, T. Maharana, S. Dutta, C. T. Chen, and C. C. Lin, "Ring-opening polymerization by lithium catalysts: an overview," *Chem Soc Rev*, vol. 39, no. 5, pp. 1724–1746, Apr. 2010, doi: 10.1039/B912806A.
- [70] M. Mena, S. Chanfreau, M. Gimeno, and E. Bárzana, "Enzymatic synthesis of poly-l-lactide-co-glycolide in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *Bioprocess Biosyst Eng*, vol. 33, no. 9, pp. 1095–1101, May 2010, doi: 10.1007/s00449-010-0435-5.
- [71] F. Guzmán-Lagunes, A. López-Luna, M. Gimeno, and E. Bárzana, "Enzymatic synthesis of poly-l-lactide in supercritical R134a," *J Supercrit Fluids*, vol. 72, pp. 186–190, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.SUPFLU.2012.08.017.
- [72] M. Drache and G. Drache, "Simulating Controlled Radical Polymerizations with mcPolymer—A Monte Carlo Approach," *Polymers 2012, Vol. 4, Pages 1416-1442*, vol. 4, no. 3, pp. 1416–1442, Jul. 2012, doi: 10.3390/POLYM4031416.
- [73] H. Gao, L. J. Broadbelt, I. A. Konstantinov, and S. G. Arturo, "Acceleration of kinetic monte carlo simulations of free radical copolymerization: A hybrid approach with scaling," *AIChE Journal*, vol. 63, no. 9, pp. 4013–4021, Sep. 2017, doi: 10.1002/AIC.15751.
- [74] A. L. T. Brandão, J. B. P. Soares, J. C. Pinto, and A. L. Alberton, "Comparison of Different Dynamic Monte Carlo Methods for the Simulation of Olefin Polymerization," *Macromol Symp*, vol. 360, no. 1, pp. 160–178, Feb. 2016, doi: 10.1002/MASY.201500111.
- [75] A. L. T. Brandão, J. B. P. Soares, J. C. Pinto, and A. L. Alberton, "When Polymer Reaction Engineers Play Dice: Applications of Monte Carlo Models in PRE," *Macromol React Eng*, vol. 9, no. 3, pp. 141–185, Jun. 2015, doi: 10.1002/MREN.201500020.
- [76] X. Zhou *et al.*, "Superacid-catalyzed Friedel–Crafts polyhydroxyalkylation: a straightforward method to construct sky-blue thermally activated delayed fluorescence polymers," *Polym Chem*, vol. 11, no. 20, pp. 3481–3487, May 2020, doi: 10.1039/D0PY00469C.
- [77] L. Huang *et al.*, "One-pot preparation of crosslinked network membranes via knitting strategy for application in high-temperature proton-exchange membrane fuel cells," *J*





Mater Chem A Mater, vol. 12, no. 22, pp. 13364–13373, Jun. 2024, doi:
10.1039/D4TA00243A.

- [78] X. Zhou *et al.*, “Sky-blue thermally activated delayed fluorescence polymers with π -interrupted polymer mainchain via Friedel-Crafts polycondensation,” *Polymer (Guildf)*, vol. 204, p. 122722, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.POLYMER.2020.122722.





10 Anexos

10.1 Anexo A

10.1.1 Simulación por método de Monte Carlo

El algoritmo, descrito por Gillespie [56, 59, 72-75], procede eligiendo el evento de reacción de forma aleatoria de acuerdo con las probabilidades dictadas por la rapidez de reacción de cada etapa. Después de cada evento, el tiempo del sistema avanza en un incremento determinado estocásticamente basado de nuevo en la rapidez total a la cual los eventos ocurren en el sistema.

Implementación:

1.- Inicialización

El sistema es inicializado con el número correcto de cada tipo de molécula.

2.- Probabilidades de reacción

La probabilidad acumulada de cada tipo de reacción es recalculada usando la siguiente ecuación:

$$P_i = \frac{R_i}{\sum_{j=1}^r R_j} \quad (10.1)$$

Donde R_i es una de las reacciones que ocurren en el sistema.

3.- Elección de la reacción

Una reacción, R_i , es elegida usando un número aleatorio, γ_1 , y la siguiente ecuación:





$$\sum_{i=1}^{\mu-1} P_i < \gamma_1 \leq \sum_{i=1}^{\mu} P_i \quad (10.2)$$

Donde μ es el índice de la reacción.

4.- Elección de la longitud de cadena

Si alguno de los reactivos es polimérico la longitud de cadena es elegida usando números aleatorios.

5.- Creación de productos

Las moléculas de producto son creadas basadas en la adición de longitud de cadena con una estrategia apropiada a la reacción R_i .

6.- Tiempo de cálculo

La coordenada de tiempo para el sistema es modificada usando la siguiente ecuación:

$$t = t - \frac{\ln \gamma_3}{\sum_{j=1}^r R_j} \quad (10.3)$$

7.- Repetir desde el paso 2 hasta alcanzar un criterio de finalización (tiempo, conversión de monómero, etc.)

Con base en el procedimiento anterior se desarrolló un código para implementar el método de Monte Carlo a la policondensación catalizada con superácidos [76-78] para la polimerización de Isatina con Bifenilo [12]. Los resultados se muestran en las **Figuras 10.1 a 10.6**.



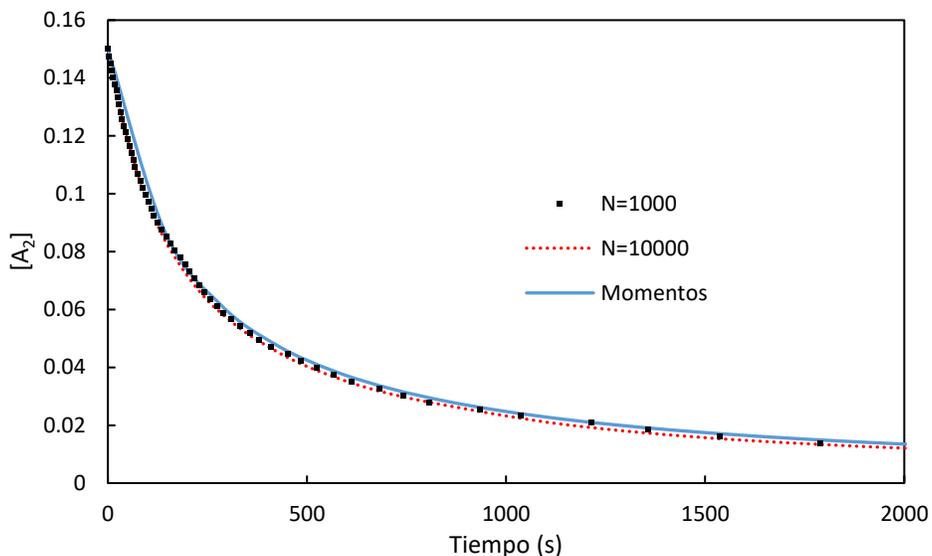


Figura 10.1. Concentración de moléculas de tipo A contra tiempo, calculado con método de momentos y método de Monte Carlo para 1000 y 10000 moléculas totales

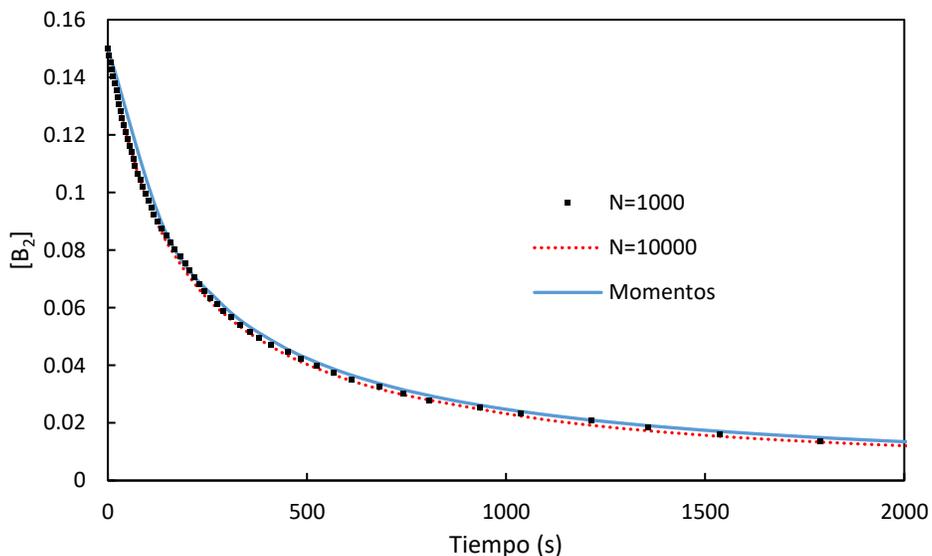


Figura 10.2. Concentración de moléculas de tipo B contra tiempo, calculado con método de momentos y método de Monte Carlo para 1000 y 10000 moléculas totales



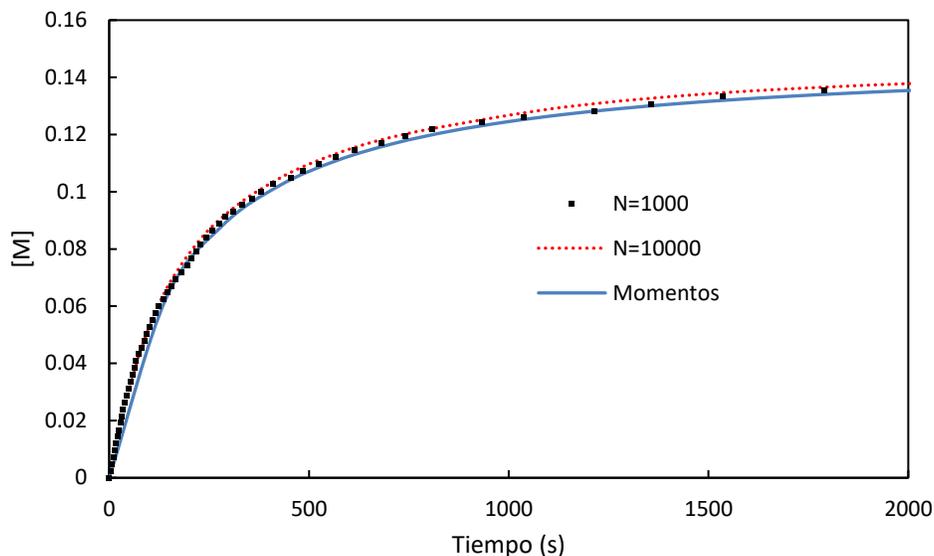


Figura 10.3. Concentración de moléculas de tipo M contra tiempo, calculado con método de momentos y método de Monte Carlo para 1000 y 10000 moléculas totales

En las **Figuras 10.1 a 10.3** se observa una buena concordancia entre los valores predichos por el método de momentos y el método de Monte Carlo para la concentración total de moléculas de tipo A, B y M presentes en el sistema de reacción.

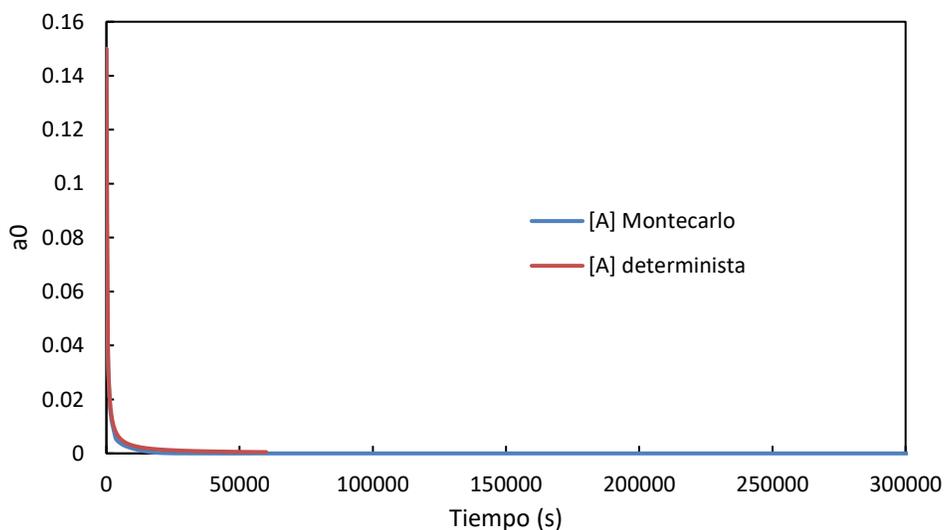


Figura 10.4. Momento 0 para moléculas de tipo A contra tiempo

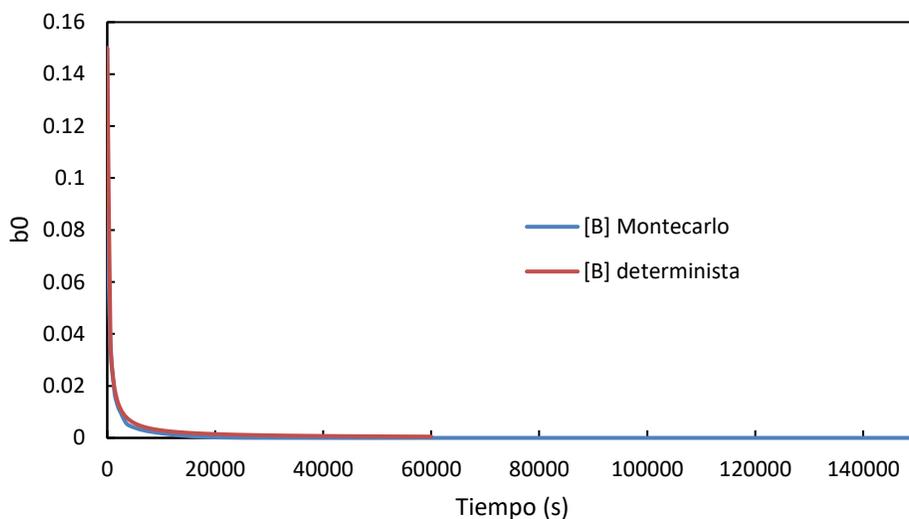


Figura 10.5. Momento 0 para moléculas de tipo B contra tiempo

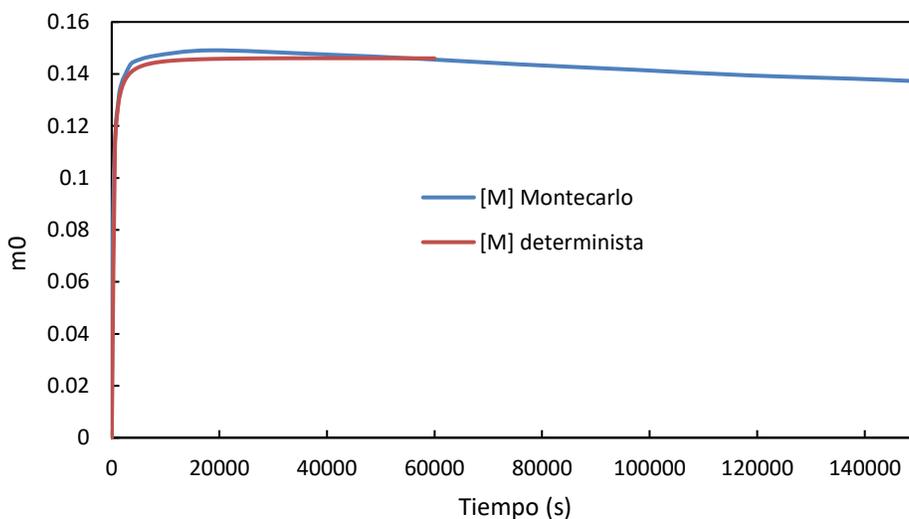


Figura 10.6. Momento 0 para moléculas de tipo M contra tiempo

De las **Figuras 10.4 a 10.6**, se puede observar una buena concordancia entre los valores de los momentos 0 de las especies A, B y M calculadas usando el método de Monte Carlo y el método de momentos.

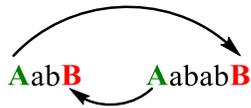
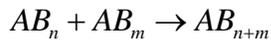




10.2 Anexo B

10.2.1 Deducción de ecuaciones de momentos para polimerización

AB



Balance de materia

$$\frac{dP_i}{dt} = -2kP_i \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k \sum_{j=1}^{i-1} P_j P_{i-j}$$

Método de momentos

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^m \frac{dP_i}{dt} = -2k \sum_{i=1}^{\infty} i^m P_i \sum_{i=1}^{\infty} P_i + k \sum_{i=1}^{\infty} i^m \sum_{j=1}^{i-1} P_j P_{i-j}$$

Definiendo las ecuaciones de momentos:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^{\infty} i^m P_i$$

Donde: $m=0,1,2$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^m \frac{dP_i}{dt} = -2k \sum_{i=1}^{\infty} i^m P_i \mu_0 + k \sum_{i=1}^{\infty} i^m \sum_{j=1}^{i-1} P_j P_{i-j}$$

$$\frac{d \sum_{i=1}^{\infty} i^m P_i}{dt} = -2k \mu_0 \sum_{i=1}^{\infty} i^m P_i + k \sum_{i=1}^{\infty} i^m \sum_{j=1}^{i-1} P_j P_{i-j}$$

$$\frac{d\mu_m}{dt} = -2k \mu_0 \mu_m + k \sum_{i=1}^{\infty} i^m \sum_{j=1}^{i-1} P_j P_{i-j}$$





Reacomodando factores dentro de las sumas:

$$\frac{d\mu_m}{dt} = -2k\mu_0\mu_m + k \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{i-1} i^m P_j P_{i-j}$$

Aplicando un cambio de variable $r=i-j$

$$r = i - j \Rightarrow i = r + j$$

$$\Rightarrow i^m = (r + j)^m = \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} r^{m-s} j^s$$

$$i^m P_j P_{i-j} = i^m P_j P_r = \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} r^{m-s} P_r j^s P_j$$

$$\frac{d\mu_m}{dt} = -2k\mu_0\mu_m + k \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{i-1} r^{m-s} P_r j^s P_j$$

$$\frac{d\mu_m}{dt} = -2k\mu_0\mu_m + k \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} r^{m-s} P_r j^s P_j$$

$$\frac{d\mu_m}{dt} = -2k\mu_0\mu_m + k \sum_{s=0}^m \binom{m}{s} \mu_{m-s} \mu_s$$

Esto implica que las ecuaciones para los momentos 0, 1, 2 son:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -k\mu_0^2$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = 0$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2k\mu_1^2$$

Herramientas y técnicas de derivación de las ecuaciones de momentos usadas en ingeniería de reacciones de polimerización son presentadas por Zapata-González et al [52].

